

Poliuretanos de Polibutadieno Líquido Hidroxilado, Di-isocianato de Tolileno e Etilenoglicol: Comportamento Mecânico e Morfologia

Cidney Carrasquel Coelho, Luciane Sereda, Sonia Faria Zawadzki e Leni Akcelrud

Resumo: O comportamento mecânico de uma série de poliuretanos segmentados foi interpretado em termos da morfologia avaliada por calorimetria diferencial de varredura e microscopia. Os polímeros foram obtidos pela reação em duas etapas de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) com di-isocianato de tolileno (TDI) e etilenoglicol (EG), com variação sistemática no teor de unidades uretânicas na cadeia. Verificou-se a formação de sistemas mono ou bifásicos conforme a composição das macromoléculas.

Palavras-chave: Polibutadieno hidroxilado, poliuretano, polímero segmentado.

INTRODUÇÃO

O Termo "poliuretano" (PU) é comumente usado para designar uma grande variedade de materiais poliméricos onde se incluem os elastômeros, que poderão ser reticulados ou termoplásticos. A maior parte destes polímeros apresenta uma estrutura em blocos, na qual um segmento flexível proveniente de um macroglicol intercala-se com segmentos rígidos provenientes da reação de diisocianato com glicóis de cadeia curta, e que constituem as unidades uretânicas. Quando um ou mais desses componentes tem funcionalidade maior do que 2,0, uma estrutura reticulada se forma. O comportamento mecânico dos elastômeros de PU depende fundamentalmente de sua estrutura e morfologia, e esta, por sua vez, é determinada pela compatibilidade termodinâmica entre seus componentes. A figura 1 representa esquematicamente a estrutura de um poliuretano segmentado linear, onde os segmentos rígidos se agregariam formando um sistema bifásico [01].

A característica mais importante destes elastômeros é a sua processabilidade a partir do estado líquido [02], tornando a fabricação de artefatos muito mais simples do que a convencional por vulcanização, permitindo a obtenção de uma ampla faixa de propriedades e

variedade de produtos [03 - 05]. Estas possibilidades, aliadas às altas propriedades de desempenho, atraíram um grande interesse científico e tecnológico que resultou em considerável número de publicações e patentes

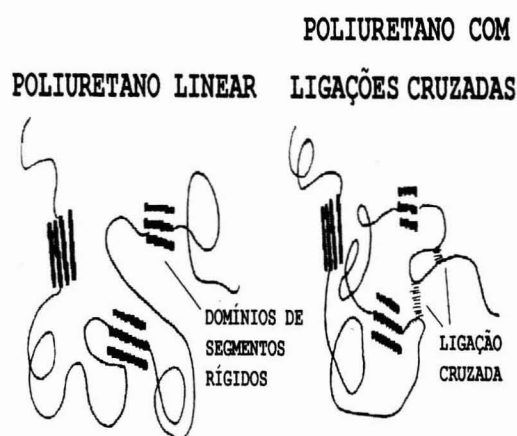


Figura 1 Representação esquemática de um poliuretano segmentado com separação de fases (1).

Cidney Carrasquel Coelho*, **Luciane Sereda****, **Sonia Faria Zawadzki**** e **Leni Akcelrud****-Laboratório de Materiais Poliméricos da Escola de Química da UFRJ - Ilha do Fundão CEP 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ. **Departamento de Química - UFPR - Centro Politécnico - CEP 81531-970 - Curitiba - PR.

durante os últimos 10 - 15 anos. A maior parte destes trabalhos se dedica aos elastômeros de PU onde o segmento flexível é constituído por um poliéster ou poliéter e focaliza, principalmente, as correlações entre estrutura (morfologia) e propriedades. De um modo genérico, pode-se dizer que melhores propriedades são obtidas à medida que o grau de separação de fases aumenta. Este parâmetro tem sido avaliado através de técnicas espectroscópicas e microscópicas, difração de Raios-X e espalhamento de elétrons [06 - 08].

Os elastômeros segmentados de PU, cujo segmento flexível é constituído por oligobutadieno, constituem uma classe especial de materiais que se distingue dos seus similares contendo poliéster ou poliéter, em vários aspectos, dentre eles: permitem adição de grande quantidade de carga; apresentam alta resistência à hidrólise; alta flexibilidade em baixas temperaturas e boas propriedades de adesão. Além disso, nos PU's de poliéster ou poliéter, a presença do átomo de oxigênio no segmento flexível permite um certo grau de mistura de fases, em alguns casos com pontes de hidrogênio inter-segmentos. A baixa polaridade do polibutadieno, aliada à ausência do heteroátomo no segmento flexível, propicia maior separação de fases [01, 02, 05, 09].

A síntese de PU's contendo oligobutadieno pode ser realizada através do polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), o qual é obtido através de um processo via radicais livres, onde ocorrem reações de transferência de cadeia, que conferem ao oligômero uma funcionalidade ligeiramente superior a 2,0. Os PBLH's produzidos em maior escala são os R45M e R45HT da Arco, cuja caracterização se encontra descrita na literatura [12-26]. No Brasil é fabricado o Liquiflex (H e P) pela Petroflex, com tecnologia completamente endógena [27] e o produto tem variações estruturais decorrentes de variações no processo. Características importantes como microestrutura e distribuição de funcionalidade foram avaliadas pelo nosso grupo [28-31].

Neste trabalho são apresentados os resultados relativos ao comportamento mecânico e morfologia de poliuretanos preparados a partir de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), di-isocianato de tolueno (TDI) e etilenoglicol (EG), preparados em massa por um processo em duas etapas. Na primeira, o PBLH reage com um excesso de TDI, formando um pré-polímero com porcentagem de - NCO livre pré-determinada. Na segunda, ocorre a extensão das cadeias através do EG, formando um polímero reticulado, devido à funcionalidade superior a 2,0 do PBLH. A razão molar NCO/OH global foi igual a 1,05.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

PBLH, Petroflex, seco a pressão reduzida (10mmHg) a 100 °C, por 2 horas. O peso molecular numérico médio (\bar{M}_n) do PBLH foi determinado por osmometria de pressão de vapor, obtendo-se ($\bar{M}_n = 2700$ g/mol). Esta medida foi feita levando-se em consideração a presença

de antioxidante (2,6-di-t-butil-4-metil fenol), cuja concentração foi determinada por ultravioleta (espectrômetro UV-VIS Hewlett Parckard 8451A), conforme descrito na literatura [32]. A funcionalidade numérica média (\bar{f}_n) foi obtida da relação $\bar{f}_n = [\bar{M}_n \times \text{teor de OH (meq/g)}] / 1000$, obtendo-se $\bar{f}_n = 2,49$.

O teor de OH foi determinado por acetilação, conforme descrito na literatura [33]. A microestrutura foi determinada por RMN de ^1H e ^{13}C , obtendo-se os valores de 20,7% para a configuração vinílica (encadeamento 1,2); 19,7% para configuração 1,4-cis e 59,6% para a 1,4-trans [28-30]. TDI, Isocianatos do Brasil, em mistura de isômeros 2,4/2,6 (80/20), destilado a pressão reduzida (110 °C, 10mmHg) (lit. 115-120 °C, 10mmHg) [34a]. EG, Vetec, seco previamente com CaCl_2 anidro, destilado sobre CaH_2 , sob pressão reduzida (85 °C, 10mmHg) (lit. 196-198 °C, 760 mmHg) [34b] e recolhido em peneira molecular 4 Å.

Polimerização

Formação do Pré-Polímero

A quantidade requerida de TDI foi adicionada por meio de seringa ao reator de polimerização (tipo "Kettle", 250 ml de capacidade), já contendo o PBLH seco. A preparação do pré-polímero foi feita a 60 °C, 11 mmHg, por um período de 2 horas. O pré-polímero assim obtido pode ser estocado por várias semanas em atmosfera inerte e ao abrigo da luz.

Extensão das Cadeias e Cura.

Ao pré-polímero foi adicionada a quantidade requerida de EG de modo a ter razão molar NCO/OH = 1,05. A reação se passou a 85 °C, em atmosfera de N_2 seco, durante uma hora. Após degasagem, a massa reacional foi vertida em um molde de aço vertical previamente aquecido a 100 °C. A cura se completou dentro de 48 horas, em estufa mantida naquela temperatura.

Corpos de Prova

Dos tapetes retirados do molde (25 X 25 X 0,2) cm, foram cortados corpos de prova tipo "dumbell" para os ensaios mecânicos [35]. Para os ensaios de inchamento no equilíbrio, foram cortados corpos de prova nas dimensões 2 x 2 x 0,2 cm.

Avaliação de Desempenho e Morfologia

Os ensaios de tração foram feitos em máquina Instron IX Testing System V2 50K, conforme norma ASTM D412-83 [35]. As medidas de dureza foram feitas utilizando-se um durômetro Shore - escala A, Tipo A-2. ▽

Os ensaios de inchamento no equilíbrio foram feitos em tolueno destilado, conforme descrito na leitura [36]. Os resultados dos ensaios mecânicos representam a média de pelo menos 4 determinações. Os termogramas foram obtidos em um calorímetro diferencial de varredura DSC V2.2A DuPont 9900, acoplado a uma base de célula 910, usando N₂ como gás de arraste (60ml/min), taxa de aquecimento 10 °C/min. As corridas foram feitas com resfriamento brusco com N₂ líquido até -150°C. O traçado aqui apresentado corresponde à 3ª corrida que reproduziu a 2ª. O microscópio eletrônico utilizado foi o JEOL JXA-840A ELECTRON PROBE MICROANALYSER. Foram observadas superfícies fraturadas criogenicamente de amostras recobertas com cromo metálico. O microscópio ótico usado foi o CARL ZEISS JUNIOR-MD; objetivas plan 2,5/0,08 e 16/0,32; ocular 8 vezes e as amostras foram cortadas de materiais embocados em parafina, com o auxílio de um micrótomo rotativo tipo 781 ANCAP, obtendo-se espessura na faixa de 10 - 20 µm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta os dados relativos à composição dos elastômeros preparados, com variação sistemática no teor de segmento rígido, e as figuras 2 a 4 representam as variações na dureza, resistência à tração e alongamento de ruptura correspondentes.

TABELA 1

COMPOSIÇÃO DE ELASTÔMEROS DE PBLH, TDI E EG		
NCO LIVRE NO PRÉ-POLÍMERO (%)	SEGMENTO RÍGIDO % EM MASSA, (x)	RAZÃO DE HIDROXILA, (x')
1	0,10	0,23
3	0,15	0,50
5	0,20	0,60
5,5	0,23	0,65
7	0,25	0,70
9	0,30	0,80

**POLIURETANO COM
POLIURETANO LINEAR LIGAÇÕES CRUZADAS**



Figura 1: Representação Esquemática de um poliuretano segmentado com separação de fases (1).

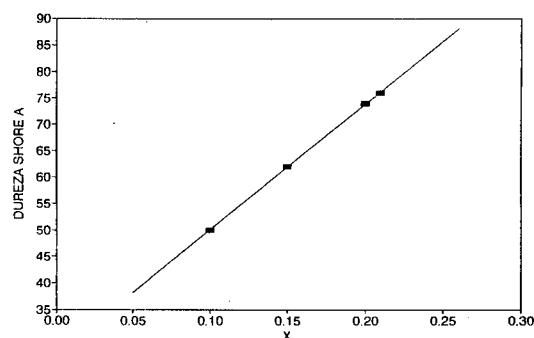


Figura 2: Variação da dureza em função da concentração de segmento rígido.

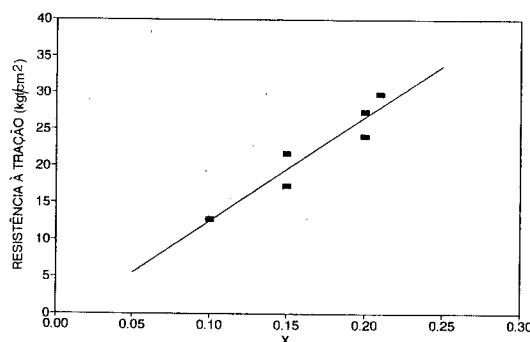


Figura 3: Variação da resistência à tração em função da concentração de segmento rígido.

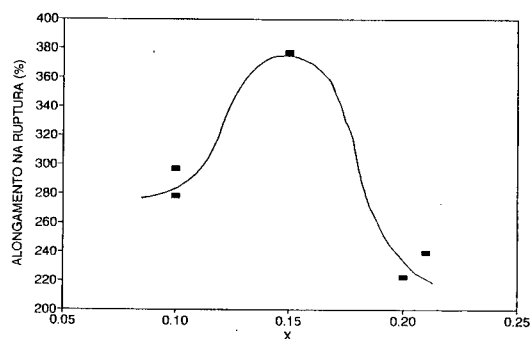


Figura 4: Variação do alongamento na ruptura em função da concentração de segmento rígido.

Conforme esperado, aumentos no teor de segmento rígido acarretam aumento nas propriedades mecânicas, como um todo. Este fato comumente encontrado em PU's segmentados é atribuído ao reforço causado pelo aumento progressivo do número de pontes de hidrogênio presentes no material [37] que atuam como ligações cruzadas físicas ou virtuais. Entretanto, algumas características encontradas neste estudo não se enquadram dentro desta visão simplista e por isso merecem um estudo mais aprofundado.

A Figura 4, relativa à variação do alongamento na

ruptura, apresenta um máximo para x igual a 0.15, evidenciando uma mudança no mecanismo de escoamento mecânico a partir deste ponto. Como o reforço dos elastômeros deste estudo provem da separação de fases e também das ligações cruzadas, a interpretação do comportamento mecânico se torna particularmente complexa. No entanto, é lícito tentar uma interpretação baseando-se em dados que reflitam a morfologia dos polímeros.

A observação da figura 5 revela que à medida que o teor de segmento rígido (x) aumenta, a capacidade de absorção de solvente diminui continuamente (vide Tabela 1). É interessante notar que aumentos em x correspondem a maiores quantidades de extensor (EG) nas cadeias, implicando em menor densidade de ligações cruzadas, já que o peso molecular entre pontos de entrecruzamento (M_c) aumenta, ao passo que a concentração de grupamentos polares aumenta. Os valores de energia coesiva para os grupamentos constituintes das cadeias poliméricas são: para $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$: 4000 cal/mol; para $-\text{O}-\text{CH}_3$: 10100 cal/mol e para $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$: 6280 cal/mol [0,9, 38]. Estes dados, obtidos a 298 K, revelam grande diferença de energia coesiva entre os componentes das fases rígida e flexível, conduzindo-nos à conclusão de que neste caso específico de inchamento no equilíbrio, os efeitos provenientes das forças interativas oriundas da parte polar predominam sobre a densidade de ligações cruzadas.

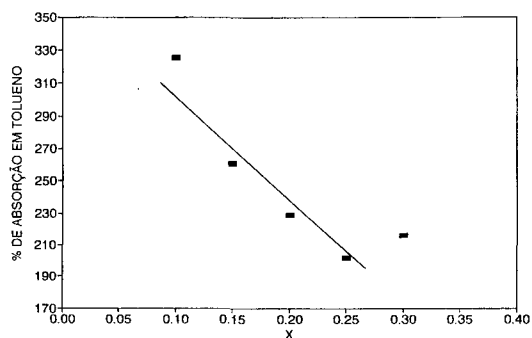


Figura 5: Influência da concentração de segmento rígido na absorção em tolueno.

A observação dos traços de DSC (Figura 6) revela um relaxamento bem acentuado referente à transição vítrea do segmento flexível. A transição relativa ao segmento rígido não foi detectada devido à sua pequena concentração. Na verdade, a literatura reporta que a detecção desta transição só é conseguida quando maiores valores de segmento rígido estão presentes [39]. Naqueles casos, foram encontradas duas transições vítreas para PU's de PBLH obtidos em massa [40-42] e apenas uma para aqueles preparados em solução [43]. As características morfológicas para a fase rígida de cada um destes sistemas diferem bastante entre si [44-47]. Este comportamento foi atribuído à incompatibilidade inicial dos reagentes, que provocaria a

formação de domínios rígidos de diferentes tamanhos [07, 20, 46]. Para baixas concentrações de segmento rígido, apenas uma T_g foi encontrada [41].

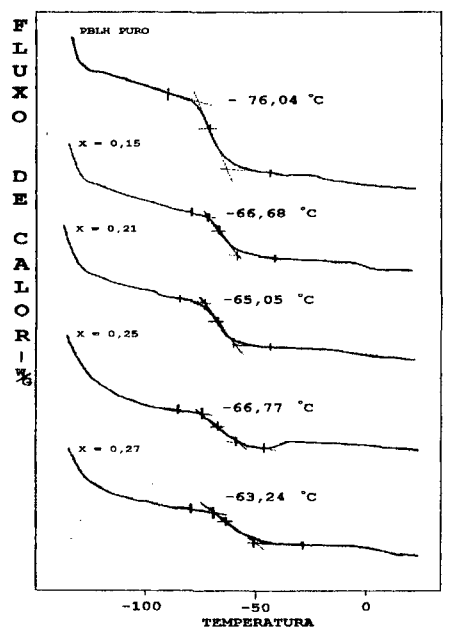


Figura 6: Termogramas de DSC para PBLH puro e poliuretanos de PBLH.

A Figura 7 mostra um aumento progressivo da T_g do segmento flexível com o teor de segmento rígido. Isto pode ser atribuído a um certo grau de mistura de fases entre os blocos TDI-EG e a matriz de PBLH. Valores da ordem de 5 - 25% foram relatados para a mistura de fase rígida MDI¹ - Butanodiol com matriz de polibutadieno linear com encadeamento predominante 1,2. Estas determinações quantitativas foram feitas medindo-se a variação da capacidade calorífica na transição vítrea da fase flexível [39, 47].

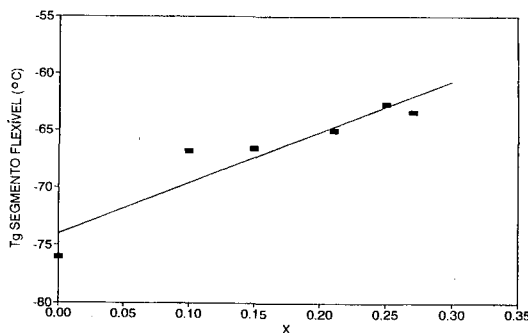


Figura 7: Comportamento da T_g do segmento flexível em função da concentração do segmento rígido.

As fotomicrografias dos elastômeros PBLH-TDI-EG revelam que a partir de $x = 0.15$ ocorre separação das fases. Para valores menores de x , os materiais são monofásicos (Figura 08a) e para valores maiores, apresentam domínios bem definidos (Figura 08b). Uma visão geral da dispersão dos domínios no material é possível através da microscopia ótica (figura 9). Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Lagasse [04], onde foi mostrado que as restrições impostas pela reticulação não impedem que as cadeias assumam as conformações necessárias para a separação de fases, quando a densidade de ligações cruzadas se mantém dentro de certo limite.

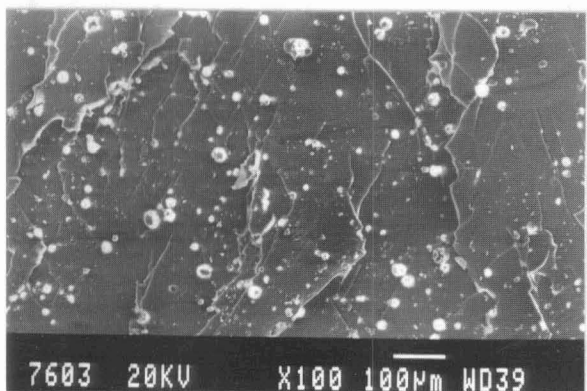
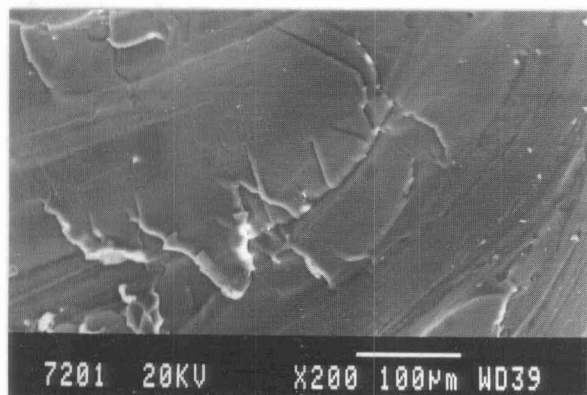


Figura 8: Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (a. $x = 0,10$, monofásico; b. $x = 0,23$, bifásico).

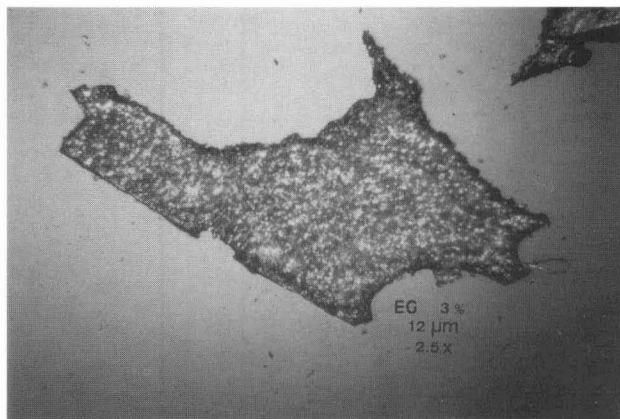


Figura 9: Fotomicrografia obtida por microscopia ótica ($x=0,10$).

O fato interessante observado na microscopia foi que a separação de fases só ocorre após um valor crítico para x , que se encontra na mesma faixa de grandeza do valor da concentração de segmento rígido, onde ocorre o máximo na curva de alongamento de ruptura vs x (vide figura 4). Esta observação, aliada às informações trazidas pelo DSC, permitem uma tentativa de interpretação para o comportamento mecânico: a curva da figura 4 pode ser dividida em duas regiões: uma antes do máximo ($x < 0.15$), onde o alongamento sobe com x e outra desce ($x > 0.15$). Na primeira, não há separação de fases e aumentos em x acarretam diminuição na densidade de ligações cruzadas, tornando a rede mais aberta e capaz de suportar maior extensão. A pequena quantidade de segmento flexível solubilizado viria a colaborar neste processo. Na segunda região, onde há separação de fases, o escoamento torna-se dependente da concentração de domínios rígidos, que impõem forças restritivas e atuam como ligações cruzadas físicas. É interessante notar que este mesmo tipo de comportamento mecânico foi verificado anteriormente para sistemas similares [09-11, 48-50], mas não foi correlacionado com a morfologia.

Como conclusão, podemos acrescentar que os dados trazidos no presente trabalho contribuiriam com uma nova interpretação ao binômio estrutura-propriedades relativo aos sistemas poliuretânicos não lineares. A chave para esta interpretação baseou-se no estudo morfológico, que utilizou técnicas térmicas, microscópicas e de inchamento no equilíbrio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] - CAMBERLIN, Y.; CHAKAR, A. & PASCAULT, J.P. - Rev. des Caoutchoucs et Plastiques, 621, 153 (1982).
- [02] - RYAN, P.W. - J. Elastoplastics 3, jan., 57 (1971).
- [03] - ONO, K.; NISHIMURA, T.; YAMASHITA, S. & MINOURA, Y.; J. Appl. Polym. Sci, 21, 3223 (1977).

- [04] - LAGASSE, R.R.; J. Appl. Polym. Sci., 21; 2489 (1977).
- [05] - RAMESH, R.; RAJALINGAN, P. & RADHAKRISHNAN, G.; Polym. Intern., 25; 253 (1991).
- [06] - SCHNEIDER, N.S. & PAIKSUNG, C.S.; Pol. Eng. & Sci.; 17, 73-81 (1977).
- [07] - KOUTSKY, J.A.; HIEN, M.V. & COOPER, S.L.; J. Pol. Sci.: Pol. Let., 8(5); 353-9 (1970).
- [08] - FOLKS, J.; JANIK, H. & RUSSO, R.; Eur. Pol. J.; 26(3), 309-14, (1990).
- [09] - MINOURA, Y.; YAMASHITA, S.; OKAMOTO, H.; MATSUO, T.; IZAWA, M. & KOHMOTO, S.; J. Appl. Polym. Sci., 22, 1817 (1978).
- [10] - MINOURA, Y.; YAMASHITA, S.; OKAMOTO, H.; MATSUO, T.; IZAWA, M. & KOHMOTO, S.; J. Appl. Polym. Sci., 22, 3101 (1978).
- [11] - MINOURA, Y.; YAMASHITA, S.; OKAMOTO, H.; MATSUO, T.; IZAWA, M. & KOHMOTO, S.; J. Appl. Polym. Sci., 23, 1137 (1979).
- [12] - ROMANOV, A.K. & EVREINOV, V.V.; Internat. Pol. Sci. & Tec., 13 (11), T-87 (1986).
- [13] - ONO, K.; SHIMADA, H.; NISHIMURA, T.; YAMASHITA, S. & OKAMOTO, H.; J. Appl. Polym. Sci., 21, 3223 (1977).
- [14] - LIU, Y.; SHAN, F. & LUO, Y.; Y. Huaxue, 6(5), 35 (1989).
- [15] - STRECKER, R. A.H. & FRENCH, D.M.; J. Appl. Polym. Sci., 12, 1697 (1968).
- [16] - CHANG, M.S.; FRENCH, D.M. & ROGERS, P.L.; Macromol. Sci. Chem., 47(8), 1727 (1973).
- [17] - LUO, K.; GAOFENZI XUEBAO, 5, 342 (1988).
- [18] - INAGAKI, K.; DONKAI, N.; SAIOH, A. & ZENITANI Y.; J. Appl. Polym. Sci., 28, 3741 (1984).
- [19] - SHULZ, G.; KRUGER, H. & WEHRSTEDT, C.; J. Liquid Chromat., 13(9), 1745 (1990).
- [20] - FAGES, G. & PHAM, Q.T.; Makromol. Chem., 179, 1011 (1978).
- [21] - FAGES, G. & PHAM, Q.T.; Makromol. Chem., 180, 2435 (1979).
- [22] - PHAM, Q.T.; Makromol. Chem., 182, 1167 (1981).
- [23] - DESCHERES, I.; PAISSÉ, O.; COLONNA - CECCALDI, J.N. & PHAM, Q.T.; Makromol. Chem., 188(3), 583 (1987).
- [24] - MEENAKSHISUNDARAM, K.; Makromol. Chem., 188 (4), 845 (1987).
- [25] - VAN MEERWALL, E. & STONE, T.; J. Polym. Sci., Part B, 27(3), 503 (1989).
- [26] - ZHANG, X.; YANG, Z. & PEI, F.; Ying Yong Huaxe, 3 (1), 30 (1986).
- [27] - VILLAR, W.D.; Patente Brasileira nº 7707285 (1982).
- [28] - VILLAR, W.D. & AKCELRUD, L.; Anais do V International Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, 37 (1992).
- [29] - VILLAR, W.D. & AKCELRUD, L.; Anais do Encontro de Usuários de RMN, Angra dos Reis, RJ (1992).
- [30] - VILLAR, W.D. & AKCELRUD, L.; Artigo submetido à Rubber Chemistry and Technology (1993).
- [31] - BIELSA, R.; AKCELRUD, L. & MEIRA, G.; Artigo submetido ao J. Appl. Pol. Sci., (1993).
- [32] - AKCELRUD, L. & TINOCO, A.G.; POL. Bull., 26, 3 (1991).
- [33] - FRITZ, J.S. & SHENK, S.; Anal. Chem., 31, 1808 (1959).
- [34] - Handbook of Fine Chemicals, Aldrich, (a) p. 1204, (b) p. 589 (1992).
- [35] - American Society of Testing Materials - "Annual Books of ASTM Standards - Rubber", D412-83 (1986).
- [36] - SREENIVASAN, K.; J. Pol. Sci., 22 (7), 620 (1990).
- [37] - BRUNETTE, C.M.; HSU, S L, & MACKnight, W.J.; Polym. Prep., 21 (1), 181 (1980).
- [38] - VAN KREVELEEN, D.W.; Properties of polymers - Correlations With Chemical structure", Elsevier Publ., Amsterdam, 86 p. (1972).
- [39] - CAMBERLIN, Y. & PASCAULT, J.P.; J. Pol. Sci.: Chem. Ed., 21, 415 (1983).
- [40] - BRUNETTE, C.M.; Hsu S L, & Macknight, W.J.; Pol. Eng. Sci., 21 (3), 163 (1981).
- [41] - BRUNETTE, C.M.; Hsu, S L, Rossman, M.; Macknight, W.J. & Schneider, N.S.; Pol. Eng. Sci., 21 (11), 668 (1981).
- [42] - SCHNEIDER, N.S. & MATTON, R.W.; Pol. Eng. & Sci., 19 (15), 1122 (1979).
- [43] - BENGTON, B.; FEGER, C.; MACKNIGHT, W.J. & SCHNEIDER, N.S.; Polymer, 26, 895 (1985).
- [44] - CHEN-TSAI, C.H.T.; THOMAS, E.L. & MACKNIGHT, W.J.; Pol. Prep., 26(2), 64(1985).
- [45] - CHEN-TSAI, C.H.T.; THOMAS, E.L. & MACKNIGHT, W.J. & SCHNEIDER, N.S.; Polymer, 27(5), 659 (1986).
- [46] - XU, M., MACKNIGHT, W.J.; CHEN-TSAI, C.H.T. & THOMAS, E.L.; Polymer, 28(12), 2183 (1987).
- [47] - CUVÉ, L.; PASCAULT, J.P.; BOITEUX, G & SEYTRE, G.; Polymer, 32(2), 343(1991).
- [48] - KOTHANDARAMAN, H.; VENKATARAM, K. & THANOO, B.; Polymer J., 21(10), 829(1989).
- [49] - ZAWADZKI, S & AKCELRUD, L.; Anais do V International Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, 40 (1992).
- [50] - COELHO, C.C.; ZAWADZKI, S & AKCELRUD, L.; Anais do 3er. Simposio Iberoamericano de Polímeros, Espanha, 207 (1992).

Recebido em 24/03/94

Aprovado em 08/07/94