

Síntese de Elastômeros Termoplásticos Poliuretânicos Baseados em Fontes Renováveis via Polimerização Mediada por Ligações Ureia Dinâmicas

Palavras-Chave: POLIMERIZAÇÃO, RENOVÁVEL, POLIURETANAS

Autores:

FRANCISCO M C DE ALMEIDA - UNICAMP

Prof.^a Dr.^a MARIA ISABEL FELISBERTI - UNICAMP

INTRODUÇÃO

O presente projeto tem como objetivo a síntese de elastômeros poliuretânicos termoplásticos baseados em precursores oriundos de fontes renováveis através da rota de polimerização mediada por ligações ureia dinâmicas (PMUD)^[1].

Esta rota, utiliza aminas secundárias estericamente impedidas como desativadoras reversíveis dos grupos isocianatos, possibilitando o controle cinético da massa molar e da arquitetura molecular e a redução da dispersidade de massas molares. Além disso, a PMUD possibilita o preparo de poliuretanas termoplásticas (TPU) hiperramificadas baseadas em precursores polifuncionais sem a necessidade de solvente e catalisador^[2]. No presente projeto, foram sintetizados elastômeros combinando-se uma poliuretana rígida e funcionalizada com grupos ureia impedida, derivada de 1,4-butanodiol e diisocianato de isoforona, e um polioli-poliéster flexível derivado de anidrido ftálico, dietilenoglicol e sorbitol renováveis. Os polímeros foram caracterizados quanto a estrutura e estabilidade térmica.

METODOLOGIA

As poliuretanas compostas de 1,4-butanodiol (BD) e diisocianato de isoforona (IPDI) foram sintetizadas via PMUD, utilizando a diisopropilamina (DIPA) como desativadora reversível de isocianatos, utilizando a razão molar de $n_{BD}:n_{IPDI}:n_{DIPA} = 1:1:2$. Os reagentes foram adicionados simultaneamente em um frasco sob fluxo de argônio e dentro de uma glove bag e posteriormente selado. A reação foi conduzida a 110 °C por 72 h. Para a funcionalização das pontas de cadeia com grupos ureia, originando a PU-ureia, o meio reacional foi resfriado a 70°C, diluído em 3 mL de DMF, seguido da adição de IPDI a razão molar de $n_{BD}:n_{IPDI}:n_{DIPA} = 1:1,2:0,5$. Após 4h sob agitação magnética a 70°C, adicionou-se a DIPA a razão molar de $n_{BD}:n_{IPDI}:n_{DIPA} = 1:1,2:0,7$ e a reação foi

conduzida sob agitação magnética a 70°C por 1 h. Após o resfriamento a temperatura ambiente, a solução foi adicionada gota a gota a 30 mL de éter dietílico. O processo de precipitação foi repetido duas vezes. Por fim, a PU-ureia foi seca a temperatura ambiente sob fluxo constante de nitrogênio.

Para a síntese do elastômero poliuretânico utilizou-se a PU-ureia e o poliálcool-poliéster baseado em sorbitol, dietilenoglicol e anidrido ftálico a razão molar (n_{OH}/n_{UI}) = 1, sendo n_{UI} o número de moles de grupos ureia provenientes de PU-ureia. Os precursores foram dissolvidos em THF a concentração aproximada de 96 mg mL⁻¹ e a polimerização foi conduzida a 130°C sob fluxo de nitrogênio por 24 h.

Os polímeros foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), ressonância magnética de hidrogênio (¹H RMN) e análise termogravimétrica (TGA). Os espectros de FTIR foram obtidos no equipamento Agilent Cary 630, no modo ATR (Attenuated Total Reflection), na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, 4 cm⁻¹ de resolução e 64 varreduras. Os espectros de ¹H RMN foram obtidos no equipamento Avance Neo 500 MHz, para soluções a 8,3 mg mL⁻¹ em CDCl₃ usando os seguintes parâmetros: 27°C, 11,7 T, tempo de pulso de 1s, tempo de aquisição de 1,59 s, e 16 scans com uma resolução FID de 0.63 Hz. As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento TG 2950 – TA Instruments, utilizando cerca de 5 mg de amostra, faixa de temperatura de 25 °C a 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de argônio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentadas as estruturas dos precursores empregados na síntese da poliuretana funcionalizada com grupos ureia impedida. No meio reacional, a DIPA reage prontamente com o isocianato formando a ureia impedida. Esta por sua vez dissocia, estabelecendo-se o equilíbrio entre a ureia e DIPA e diisocianato. O diisocianato liberado na dissociação reage com grupos hidroxilas, dando origem a poliuretana^[1]. O equilíbrio de dissociação da ureia também está apresentado na Figura 1, assim como a estrutura proposta para a poliuretana PU-ureia.

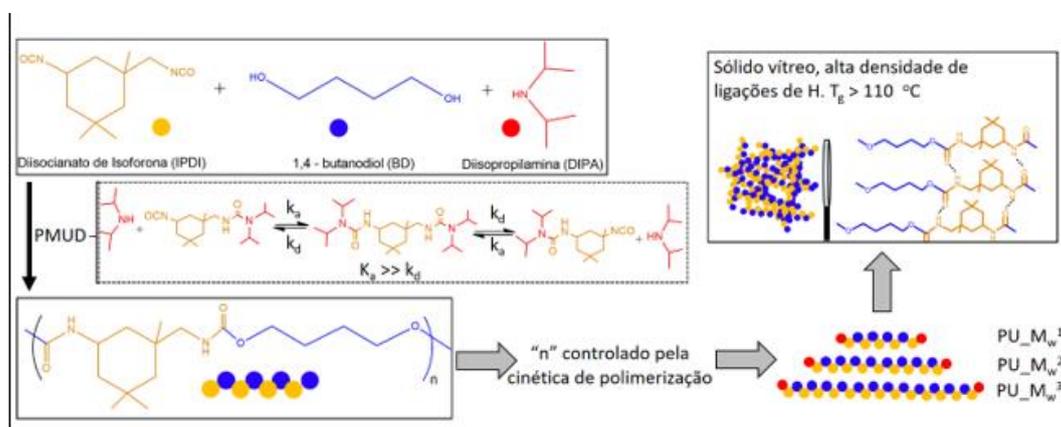


Figura 1: Estrutura dos precursores e equilíbrio de dissociação de ureias impedidas na PMUD.

Na Figura 2 está apresentado o espectro de FTIR para a PU-ureia e a atribuição às principais bandas de acordo com a referência 3.

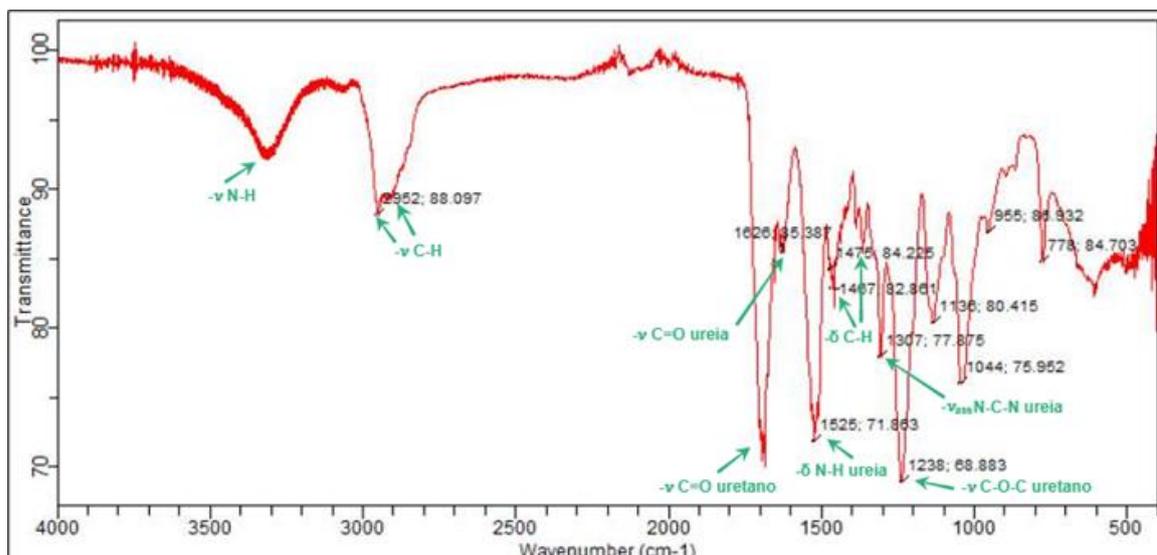


Figura 2: Espectro de FTIR para a PU-ureia e a atribuição às principais bandas.

Os picos a 1698 cm^{-1} e 1626 cm^{-1} foram atribuídos a estiramento de carbonilas de uretano e ureia, respectivamente, comprovando a formação da poliuretana e funcionalização com grupos ureia.

A estabilidade térmica da PU-ureia foi avaliada por termogravimetria (Figura 3). A PU-ureia apresentou uma perda de massa de aproximadamente 5 % na faixa de temperatura de 25 °C a 150 °C, possivelmente devido a evaporação de solvente residual; uma segunda etapa de perda de massa da ordem de 15 % na faixa de temperatura de 150 a 300 °C e, finalmente uma terceira etapa com perda total de massa a temperaturas superiores a 300 °C.

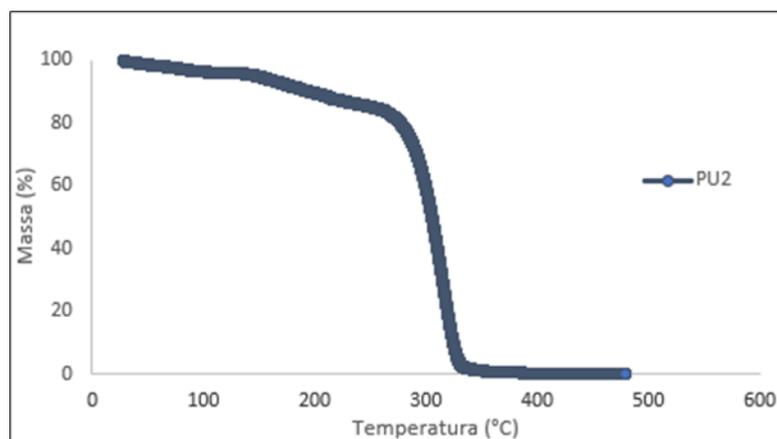


Figura 3: Curva termogravimétrica da PU-ureia.

Na Figura 4 está apresentado o espectro de ¹H RMN para a poliuretana derivada de 1,4-butanodiol e IPDI e as atribuições aos sinais, de acordo com Fonseca e Felisberti^[1].

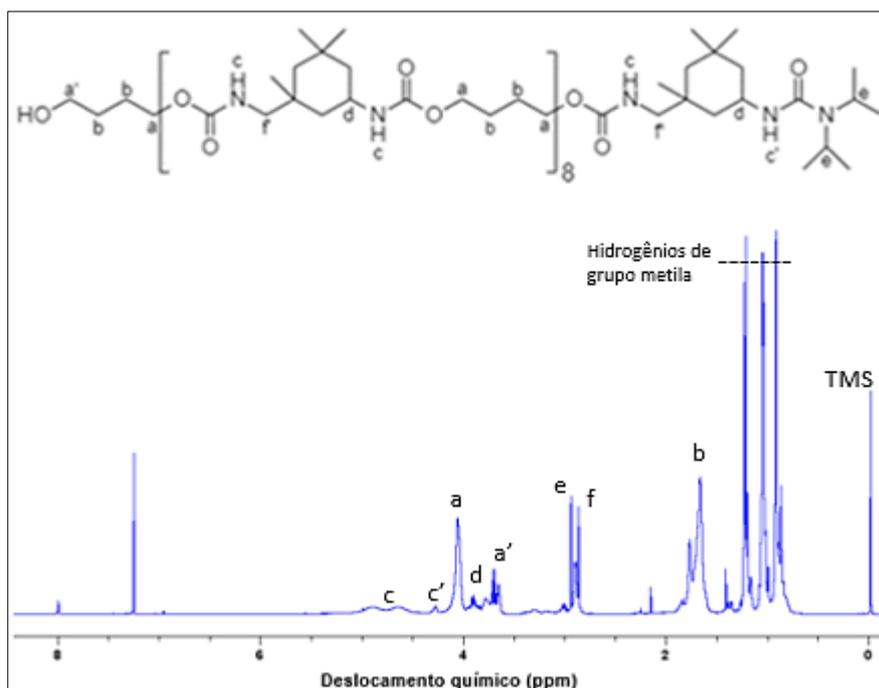


Figura 4: Espectro de ^1H RMN da PU-ureia em CDCl_3 .

Na Figura 5 está apresentado o espectro de FTIR para a poliuretana derivada da reação entre a PU-ureia e o polioli-poliéster baseado em sorbitol, dietilenoglicol e anidrido ftálico e a atribuição às principais bandas^[4,5]. O espectro apresenta bandas relativas a grupos carbamato, porém a banda característica de ureia em 1626 cm^{-1} não está presente, confirmando a reação com o polioli-poliéster.

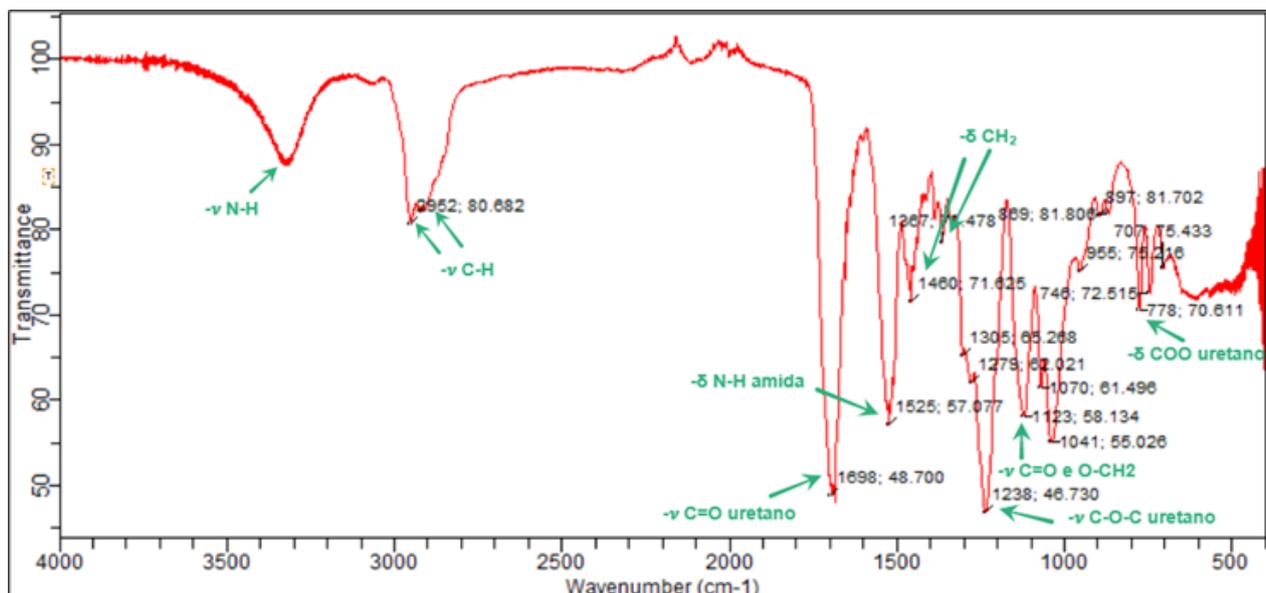


Figura 5: Espectro de FTIR do elastômero poliuretânico.

A análise termogravimétrica do elastômero poliuretânico (Figura 6) revelou a degradação em uma única etapa, iniciando em torno de $300\text{ }^\circ\text{C}$.

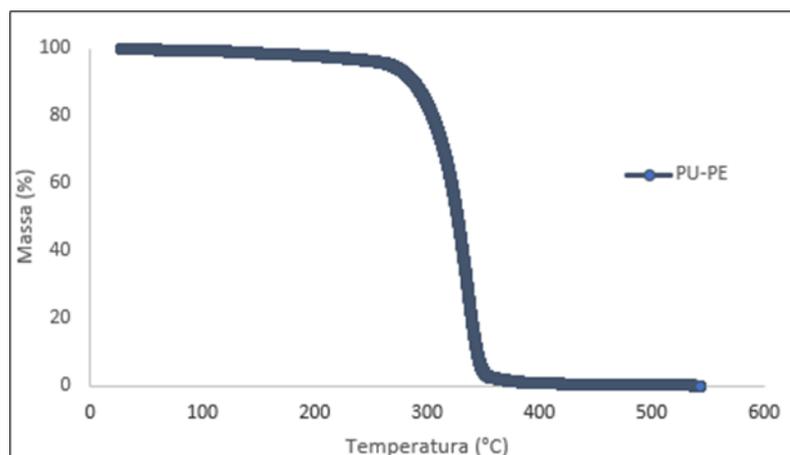


Figura 6: Curva termogravimétrica para o elastômero poliuretânico.

CONCLUSÕES

Os resultados parciais indicam que é possível preparar poliuretanas empregando-se precursores funcionalizados com grupos ureia impedida e polióis via polimerização mediada por ureia dinâmica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Polo Fonseca and M. I. Felisberti, Eur. Polym. J., 2019, 118, 213–221
- [2] L. Polo Fonseca, D. M. de M. Zanata, C. Gauche and M. I. Felisberti, Polym. Chem., 2020, 11, 6295-6307.
- [3] Hatchett, D.W., Kodippili, G., Kinyanjui, J.M., Benincasa, F., Sapochak, L., 2005. FTIR analysis of thermally processed PU foam. Polymer Degradation and Stability 87, 555–561.. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.10.012
- [4] PELLIZZI, Eleonora. Étude du vieillissement des mousses de polyuréthane ester et consolidation par les aminoalkylalkoxysilanes. Université d'évry val d'essonne. THÈSE,2012.
- [5] SOCRATES, George. Infrared and Raman Characteristic Group, Frequencies Tables and Charts. Third Edition, John wiley & sons, LTD, 2001.