



7º Congresso Brasileiro de Polímeros

9 a 13 de novembro de 2003
Centro de Convenções do Hotel Mercure
Belo Horizonte / MG

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

COMISSÃO ORGANIZADORA

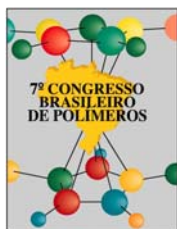
Roberto F. S. Freitas - Coordenador / Chairman (UFMG)	Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
David Tabak (FIOCRUZ)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Raquel S. Mauler (UFRGS)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)

COMISSÃO CIENTÍFICA

Raquel S. Mauler – presidente (UFRGS)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
Ariosvaldo A. Barbosa Sobrinho (UF CG)	Márcia C. Delpech (UERJ)
Bluma G. Soares (IMA/UF RJ)	Maria do Carmo Gonçalves (UNICAMP)
Cesar L. Petzhold (UFRGS)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Maria Isabel Felisberti (UNICAMP)
Cristiano P. Borges (COPPE/UF RJ)	Nicole R. Demarquette (EPUSP)
David Tabak (FIOCRUZ)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Éder D. de Oliveira (UFMG)	Rinaldo Gregório Filho (UFSCar)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Roberto F. S. Freitas (UFMG)
Judith Feitosa (UFC)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Thais H. Sydenstricker (UFPR)
Laura Hecker de Carvalho (UFPB)	

Associação Brasileira de Polímeros

R. Geminiano Costa, 355 - Centro - CEP 13560-050 - São Carlos - SP
Telefax: (16) 274-3949 - abpol@linkway.com.br
www.abpol.com.br



POLIURETANAS A PARTIR DE POLIÓIS DE ÓLEO DE SOJA

Luciane L. Monteavaro^{1*}, Eduardo O. da Silva², Cesar L. Petzhold³, Dimitrios Samios⁴

¹ Curso de Pós Graduação em Ciência dos Materiais da UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, prédio 43111, 91501-970, Porto Alegre/RS- lemonte@bol.com.br; ² Instituto de Química da UFRGS – eduardogahan@yahoo.com.br; ³ Instituto de Química da UFRGS – petzhold@iq.ufrgs.br; ⁴ Instituto de Química da UFRGS – dsamios@iq.ufrgs.br

Polyurethanes from Soy Polyol.

Polyurethane from soybean oil have a number of valuable properties, which are determined by their chemical composition and cross-linking density. Soy polyols with different OH groups content were reacted in bulk with diisocyanates (NCO/OH molar ratio = 0,8) at 60°C during 24h. Mechanical and thermal properties of the polyurethanes were investigated by DMTA. Polymers with glass transition temperature from -13 to 47°C were obtained. It was observed that as larger the number of OH of the polyols, higher Tg and cross-linking density of the polymeric ones. For a same polyol, polyurethanes obtained with MDI presented better mechanical properties.

Introdução

O desenvolvimento de novos materiais obtidos a partir de fontes naturais renováveis tem crescido muito, não somente devido às questões relacionadas aos problemas ambientais, mas também pelo fato de que esses materiais podem apresentar propriedades diferenciadas daqueles de origem petroquímica.

A transformação de óleo de soja em polióis como matéria-prima para a obtenção de poliuretanas, apresenta-se como uma excelente alternativa para a preparação de biopolímeros e biocompósitos.^{1,2} As poliuretanas são uma classe de polímeros com grande versatilidade de propriedades e aplicações. Segundo a literatura poliuretanas obtidas a partir de óleos vegetais hidroxilados possuem uma estabilidade térmica maior do que as comerciais baseadas em poli(óxido de propileno).³

Poliuretanas obtidas a partir de óleo de soja hidroxilado contendo diferentes índices de OH e diferentes isocianatos (MDI-difenilmetano diisocianato, TDI-Tolueno diisocianato, HDI-hexametileno diisocianato) foram preparadas e suas propriedades foram investigadas através de análise dinâmico-mecânica.

Experimental

Materiais

Neste trabalho utilizou-se polióis produzidos, através da hidroxilação direta do óleo de soja usando como reagentes ácido fórmico e água oxigenada. Polióis com diferentes teores de grupos hidroxila: 60, 104, 136 e 152 mg de KOH/g de óleo e os diisocianatos: TDI, HDI e MDI foram utilizados.

As poliuretanas (PU00 a PU05) foram preparadas através da mistura do poliól e diisocianato (razão molar NCO/OH= 0,8) em atmosfera inerte a temperatura de 60°C. Após a mistura foi colocada em moldes para a cura em estufa a vácuo por 24h a 60°C. As poliuretanas PU06, PU07 e PU08 foram curadas a 100°C por 15h, 24h e 48h, respectivamente.

Para garantir a completa reação do isocianato com o poliól, fez-se o acompanhamento da reação por infravermelho através do desaparecimento da banda de absorção em 2270 cm⁻¹, referente ao isocianato.

Métodos

A análise térmica dinâmico-mecânica (PL-DMTA MKII) foi realizada a uma frequência de 1Hz em modo de tensão e os corpos de prova utilizados tinham dimensões de 1x0,5x0,3 cm.

As medidas de densidade seguiram a norma ASTM D792-91.

Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta os polióis e diisocianatos utilizados na preparação das poliuretanas assim como a Tg determinada pelo pico máximo da tan δ na análise de DMTA. Não foi possível determinar a Tg no DMTA para o polímero obtido a partir do poliól de 60mg de KOH/g de óleo, pois esse não apresentava estabilidade dimensional. Para os demais polímeros, pôde-se observar que com o aumento do teor de grupos hidroxila dos polióis há um aumento significativo do valor da Tg, comportamento que fica evidenciado no gráfico da tan δ versus temperatura (figura 1). Esse resultado era esperado, já que com o aumento do valor de OH há um maior número de reticulações formadas,

levando a um valor maior da Tg. Comparando-se os polímeros obtidos a partir do mesmo polioli (104 mg de KOH/g de óleo) com diferentes diisocianatos, observa-se que a poliuretana obtida com diisocianatos aromáticos (cadeia rígida) apresentaram maior Tg do que aquela obtida com HDI (cadeia flexível).

Em relação ao tempo de cura não se observou uma variação significativa para o intervalo de tempo observado. Entretanto, uma maior Tg foi obtida para os polímeros curados a temperatura mais elevada (100°C).

Tabela 1 – Composição das poliuretanas e a Tg determinada através da análise de DMTA.

	Poliol (mg de KOH/g de óleo)	Poliol (mol de OH/mol de óleo)	Isocianato	Tg (°C)
PU00	60	1,1	TDI	-
PU01	104	1,8	TDI	-2
PU02	136	2,4	TDI	21
PU03	152	2,7	TDI	42
PU04	104	1,8	HDI	-13
PU05	104	1,8	MDI	4
PU06	104	1,8	TDI	6
PU07	104	1,8	TDI	6
PU08	104	1,8	TDI	9

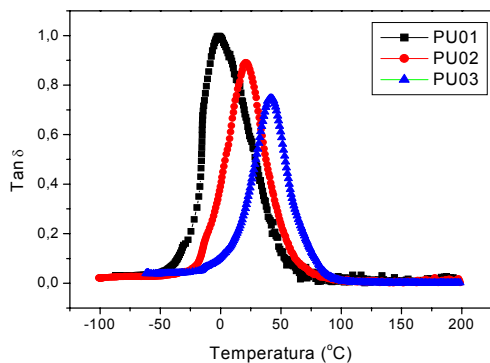


Figura 1 – Gráfico tan δ versus temperatura (°C)

A partir dos valores do módulo elástico obtido na região do plateau elástico na curva de E' versus temperatura, pode-se determinar a densidade de reticulação dos polímeros utilizando-se a seguinte equação:^{4,5}

$$E' = 3\rho_{\text{ret}}RT \quad (1)$$

onde:

E' : módulo elástico na temperatura da $T_g + 40^\circ\text{C}$.

R : constante universal dos gases ($8,32 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

T : temperatura (K).

ρ_{ret} : densidade de reticulação em mol/m^3

Com a densidade de reticulação pode-se determinar a massa molecular média entre dois retículos adjacentes (M_c) através da equação:⁶

$$M_c = \rho/\rho_{\text{ret}} \quad (2)$$

A densidade do polímero (ρ) determinada através da norma ASTM D792-91, E' e os valores calculados de ρ_{ret} e M_c são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Valores de densidade do polímero (ρ), E' , ρ_{ret} e M_c para as poliuretanas.

	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$\log E'$ (Pa)	ρ_{ret} ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	M_c ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
PU01	1,04	5,035	14	75000
PU02	1,08	6,154	171	6300
PU03	1,10	6,575	424	2600
PU04	1,03	5,731	73	14000
PU05	1,05	5,903	101	10400

As poliuretanas obtidas com polióis de maior teor de grupos hidroxila apresentam uma maior densidade de reticulação e, conseqüentemente, menor valor de massa molecular média entre dois retículos adjacentes, concordando com o resultado obtido de maior Tg para estes polímeros. Na análise da influência do tipo de diisocianato sobre a densidade de reticulação, observa-se que a PU com TDI apresentou menor densidade de reticulação, provavelmente devido a maior formação de ligações intramoleculares as quais atuam como pontos de reticulação não efetivos.

Conclusões

A partir dos polióis de óleo de soja com diferentes teores de hidroxila obteve-se materiais com uma larga faixa de Tg. Os materiais provenientes de polióis de valores de OH mais alto (152 mg de KOH/g de óleo) apresentaram Tg e densidades de reticulação mais alta do que os provenientes de polióis com valores de OH mais baixos. Para os polímeros provenientes do mesmo polioli e diferentes diisocianatos, o que utilizou MDI apresentou propriedades dinâmico-mecânicas superiores aos demais.

Agradecimentos

CAPES

Referências Bibliográficas

1. A. Guo, I. Javni, Z. Petrovic, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 77, 467.
2. Z.S. Petrovic, A. Guo, R. Fuller, I. Javni, *SPE Technical Papers - ANTEC*, 1999, 888.
3. I. Javni, Z.S. Petrovic, A. Guo, R. Fuller, *J. Appl. Polym.*, 2000, 77, 1723.
4. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1953.
5. I. M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymer*, London, 1971.
6. F. Li, R.C. Larock, *J. Polym. Sci Part B Polym. Phys.*, 2000, 38, 2721.