

Poliuretanas Segmentadas Baseadas em Policarbonato e Poliéster Insaturado

Leticia Caroline da Silva Dariva*, Lucas Polo da Fonseca, Maria Isabel Felisberti

Resumo

Poliuretanas segmentadas e baseadas em polióis de policarbonato de bisfenol A e poliéster insaturado foram sintetizadas utilizando o difenilmetanodiisocianato e o 1,4-butadionodiol como extensor. Os polióis e as poliuretanas foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H), espectroscopia de infravermelho (FTIR), cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). A massa molar e a temperatura de transição vítrea das poliuretanas mostraram-se dependentes da composição e todas as poliuretanas apresentaram estabilidade térmica até 270 °C.

Palavras-chave:

poliuretanas segmentadas, síntese, propriedades.

Introdução

As poliuretanas (PU) constituem uma classe de polímeros versáteis quanto a composição, propriedades e aplicações. A possibilidade de modulação das propriedades mecânicas, físicas e químicas pela escolha dos precursores polióis, diisocianatos e extensores de cadeia, permite o desenvolvimento de poliuretanas segmentadas (PUS) para diversas aplicações [1][2].

Este trabalho teve como objetivos a síntese e a caracterização de poliuretanas (PU) e poliuretanas segmentadas (PUS) inéditas na literatura, derivadas dos polióis policarbonato de bisfenol A telequérico [$\text{PC}(\text{OH})_2$], obtido por reciclagem química de policarbonato comercial, poliéster alifático e insaturado [$\text{PE}(\text{OH})_2$], e do difenilmetanodiisocianato (MDI) e 1,4-butanodiol (BDO).¹

Resultados e Discussão

As poliuretanas foram sintetizadas pela rota de polimerização em duas etapas: pré-polimerização e extensão de cadeia com o BDO. As PUS foram sintetizadas a partir de misturas dos polióis em diferentes proporções, expressas em termos de fração mássica de policarbonato - $W_{\text{PC}}(\%)$ (Tabela 1). As análises de FTIR confirmaram a formação de ligações uretânicas pelo surgimento das bandas em 3330 cm^{-1} , relativa a ligação N-H, e em 1700 cm^{-1} , relativa a ligação C=O.

Os espectros de RMN ^1H para as PUS revelam os sinais relativos ao policarbonato em aproximadamente 7 ppm, e próximo à 6,3 ppm, estes últimos referente aos hidrogênios vinílicos na cadeia do $\text{PE}(\text{OH})_2$. A intensidade destes sinais varia com a composição das poliuretanas, permitindo a determinação da composição das mesmas (Tabela 1).

As análises de GPC mostraram que o aumento da concentração de $\text{PC}(\text{OH})_2$ nas poliuretanas acarretou em diminuição da massa molar. A dispersidade de massas molares (M_w/M_n) tende a aumentar com o aumento da concentração de poliéster nas poliuretanas (Tabela 1).

As curvas de DSC das poliuretanas apresentaram apenas uma transição vítrea para todas as composições. A poliuretana derivada do poliéster insaturado apresentou a menor temperatura de transição vítrea, abaixo de

-20 °C. Por outro lado, a poliuretana derivada de policarbonato diol apresentou T_g acima de 100 °C. As poliuretanas segmentadas apresentaram T_g intermediárias a estes valores (Tabela 1), aumentado gradativamente com o aumento da fração mássica de policarbonato. Isto indica que os segmentos de policarbonato e de poliéster estão distribuídos aleatoriamente nas cadeias das poliuretanas.

As análises termogravimétricas mostraram que a estabilidade térmica das poliuretanas segmentadas independe da fração mássica dos polióis. Além disso, as PUS são termicamente estáveis até cerca de 270 °C.

Tabela 1. Composição e Propriedades dos polióis e das poliuretanas.

Nomenclatura	$W_{\text{PC}}(\%)^a$	GPC			$T_g(^\circ\text{C})$
		M_n (Daltons)	M_w (Daltons)	M_w/M_n (Daltons)	
$\text{PC}(\text{OH})_2$	N/A	2553	4148	1,62	98
$\text{PE}(\text{OH})_2$	N/A	4595	7610	1,66	-53
PUPC_V_MDI	100	5278	7343	1,39	110
PU ₇₅ PCPE_V_MDI	75	3695	5458	1,48	45
PU ₅₀ PCPE_V_MDI	50	6256	11627	1,86	8
PU ₂₅ PCPE_V_MDI	25	5159	10991	2,13	-15
PUPE_V_MDI	0	10814	21219	1,96	-32

Conclusões

Poliuretanas e poliuretanas segmentadas baseadas nos polióis de policarbonato e de poliéster insaturado foram sintetizadas com sucesso, apresentando massas molares e propriedades térmicas dependentes da composição. Além disso, foi possível modular as propriedades das poliuretanas pela combinação de polióis com características distintas e em diferentes proporções.

Agradecimentos

FAPESP (Processos 2015/25406-5 e 2017/09828-2), ao MSc. A. N. Siqueira e ao Dr T.C. Rufino.

¹Yuvaraj, A.R.; Jeyaratnam N.; Islan M.; Ghazali S.; Beg M.D.H.; Akindoyo J.O., RSC Adv., 2016,6,114453-114482. DOI:10.1039/c6ra14525f.

²Mosiewicz, M.A.; Rojek P, Michałowski S; Aranguren M.L.; Prociak A; Journal of applied polymer science 0021-8995, 2014, 10. DOI:10.1002/app.41602.