

# Influência da relação NCO/OH no estudo do comportamento térmico do poliuretano derivado de óleo vegetal

A.M. Santos<sup>1\*</sup>, S. Claro Neto<sup>2</sup>, G.O. Chierice<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Biociências de Rio Claro - UNESP, Av. 24 A, 1515, CEP 13506-900, Rio-Claro, SP, Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Química de São Carlos – USP, Av. Trabalhador São Carlense, 400, CEP 13560-970 São Carlos, SP, Brasil

Received 03/06/2014; accepted 21/07/2014

Available online 26/08/2014

## Abstract

Polyurethanes are polymers whose polymerization occurs by the reaction of isocyanate groups (NCO) to hydroxyl groups (OH). Generally the polyurethane in the form bicomponent can be a prepolymer containing free NCO groups and a polyol containing free hydroxyl groups. In this work a study is made of the behavior of a polyurethane derived from vegetable oil, cured two-component relationships with different NCO/OH using the technique of thermal analysis (TG/DTG) and spectroscopy in the infrared region for Attenuated Total Reflection (FT-IR/ATR).

**Keywords:** Polyurethane, Vegetable Oil, Decomposition

## 1. Introdução

Os poliuretanos derivados de óleo vegetal vêm sendo bastante estudados nos últimos anos, como uma alternativa ecologicamente correta para substituírem os poliuretanos derivados de petróleo. O desenvolvimento de novos polímeros poliésteres e pré-polímeros derivados de ácidos graxos faz com que essa classe de poliuretanos se apresente com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas, além de serem biodegradáveis [1].

A relação entre NCO/OH envolve os principais sítios reacionais presentes no pré-polímero e polioliol, sendo responsável pelo grau de polimerização, definindo assim a estrutura molecular do poliuretano. Geralmente, esta relação é feita na quantidade estequiométrica, de maneira que não sobre sítios ativos. Quando se promovem reações com excesso de isocianato, podem ocorrer reações paralelas, como a formação de alofanatos, que tendem a aumentar o entrecruzamento entre as cadeias, deixando o material mais rígido. Já no caso da relação apresentar excesso de hidroxilas, pode ocorrer a diminuição das ligações entrecruzadas e, por consequência, o amolecimento do polímero.

Portanto, essas modificações na estrutura polimérica, devido às mudanças nas relações NCO/OH, alteram o comportamento térmico do polímero durante o processo de decomposição obtido nas etapas das curvas TG/DTG. Essas mudanças de comportamento das curvas TG/DTG são uma propriedade da estrutura polimérica, que podem ser utilizadas nos processos produtivos, como um fator de qualificação de controle de qualidade [2].

Outra técnica instrumental analítica que pode ser utilizada para comprovar as alterações estruturais do

poliuretano, devido às mudanças na relação NCO/OH, é a espectroscopia no infravermelho de refletância total atenuada (FT-IR/ATR) [3], que é considerada uma ferramenta muito útil na identificação e determinação de grupos funcionais. Esta técnica permite o estudo da conformação estrutural das macromoléculas obtida pela análise do espectro vibracional de sua estrutura.

Neste trabalho, foi realizado um estudo com amostras derivadas de óleo de mamona polimerizado com diferentes relações de NCO/OH, utilizando as técnicas termoanalítica TG/DTG e espectrometria de absorção na região do infravermelho.

## 2. Experimental

### 2.1. Materiais e métodos

A formulação de poliuretano derivado de óleo vegetal utilizada neste trabalho foi desenvolvida pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos – USP. Esta formulação é composta de um pré-polímero derivado de óleo vegetal e difenilmetanodiisocianato (MDI) e um polioliol poliéster, também derivado de óleo vegetal. Esses dois componentes, quando são misturados, se polimerizam, gerando um poliuretano rígido [4-7].

As amostras para este experimento foram preparadas utilizando diferentes relações NCO/OH, que é determinada pela relação de mistura em massa entre pré-polímero e polioliol, de acordo com a Tabela 1.

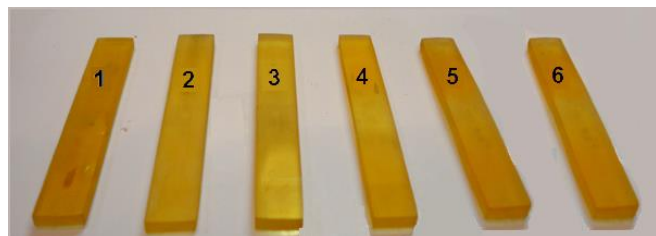
\* Corresponding author: Tel.: +55 (19) 3526-4185  
E-mail address: [amsantos@rc.unesp.br](mailto:amsantos@rc.unesp.br) (A. M. Santos)

**Tabela 1:** Relações de mistura entre pré-polímero e polioliol para as diferentes amostras.

Amostra	Partes de Pré-Polímero (NCO) / (massa)	Partes de Polioliol (OH) / (massa)
1	1,0	0,6
2	1,0	0,8
3*	1,0	1,0
4	1,0	1,2
5	1,0	1,4
6	1,0	1,6

\*Relação estequiométrica

A Figura 1 mostra as seis amostras de poliuretano que foram preparadas com as diferentes relações NCO/OH. As amostras foram misturadas manualmente durante 2 minutos e levadas a pressão reduzida para retirada de gases (eliminação de bolhas de ar adicionadas durante a agitação). Todos os corpos de prova foram vertidos em moldes e desmoldados após 12 horas de polimerização. Os ensaios só foram realizados após 72 horas, para garantir o processo final de polimerização [2, 5].

**Figura 1:** Amostras de poliuretano derivado do óleo de mamona com diferentes relações de NCO/OH.

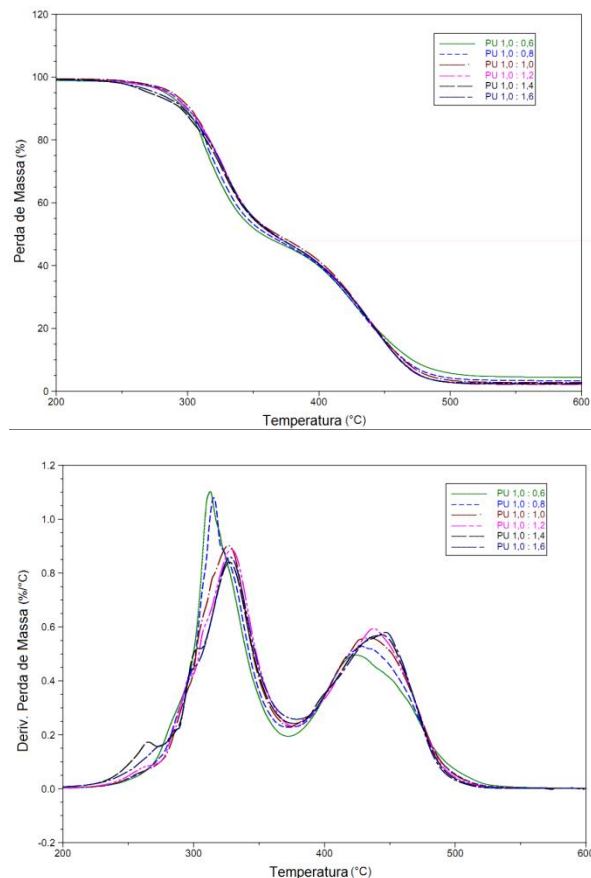
Após o período de 72 horas, foram realizados os ensaios TG/DTG e os Espectros de absorção na região do infravermelho.

As curvas TG/DTG foram obtidas no Termoanalizador SDT Q600, acoplado ao analisador ThermoAdvantage Release 4.0, ambos da TA Instruments. As medidas termogravimétricas foram efetuadas usando suporte de amostra de  $\alpha$  alumina massas de amostra em torno de 8,0 mg razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$  com vazão de  $100\text{ mL min}^{-1}$  e intervalo de 25 a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os espectros no infravermelho foram obtidos no equipamento Nicolet iS10 FTIR Spectrophotometer, usando o acessório ATR (cristal de germânio) Smart Omnisampler, nas condições de 16 varreduras por espectro, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Análise Termogravimétrica:

As Figuras 2 (a) e (b) mostram as curvas TG e DTG sobrepostas para as amostras de poliuretano, obtidas com as diferentes relações NCO/OH.

**Figura 2:** (a) Curvas TG sobrepostas para as amostras de Poliuretano com relações NCO/OH; (b) Curvas DTG sobrepostas para as amostras de Poliuretano com diferentes relações NCO/OH.

Na Figura 2a são mostrados os processos de decomposição para as amostras de poliuretano com diferentes relações de NCO/OH, que ocorrem em duas etapas bem definidas. A primeira etapa inicia-se na faixa de  $210$  a  $245\text{ }^{\circ}\text{C}$ , terminando na faixa de  $373$  a  $378\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A segunda etapa inicia-se ao término da primeira, até  $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ . De forma previsível, as curvas não se sobrepõem perfeitamente uma às outras, demonstrando que existem processos diferentes de decomposição entre as amostras. As curvas DTG mostram mais claramente essas diferenças, onde se observam nitidamente os deslocamentos dos picos com a mudança da relação NCO/OH de cada amostra. Os valores de perda de massa foram calculados a partir da temperatura do início da curva DTG até o final de cada etapa, respectivamente.

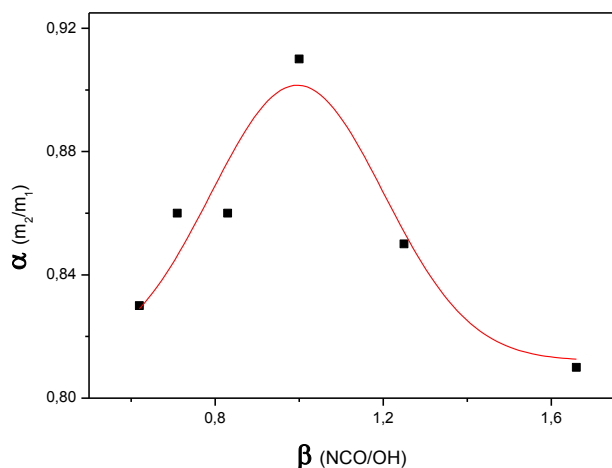
A Tabela 2 apresenta os valores de perda de massa da primeira e da segunda etapa de decomposição para cada amostra de poliuretano, com diferentes relações NCO/OH. Nesta e também o valor de  $(\alpha)$ , que é a razão entre a massa de amostra perdida na segunda etapa e a primeira etapa de decomposição ( $m_2/m_1$ ) e o valor de  $(\beta)$ , que é a razão entre a massa de pré-polímero e polioliol utilizada na preparação das amostras.

**Tabela 2:** Valores de perda de massa da primeira e segunda etapa de decomposição e os valores encontrados para relação  $\alpha$  e  $\beta$ .

Amostras	Relação NCO/OH	1ª	2ª	$\alpha$ $m_2/m_1$	$\beta$ NCO/OH
		etapa ( $m_1$ ) Massa (%)	etapa ( $m_2$ ) Massa (%)		
1	1,0/0,6	51,84	41,82	0,81	1,66
2	1,0/0,8	51,58	43,66	0,85	1,25
3	1,0/1,0	50,27	46,00	0,91	1,00
4	1,0/1,2	51,87	44,76	0,86	0,83
5	1,0/1,4	51,78	44,70	0,86	0,71
6	1,0/1,6	52,27	43,72	0,83	0,62

De acordo com Claro-Neto [5], a primeira etapa de perda de massa do poliuretano derivado de óleo vegetal está relacionada à quebra das ligações uretano, ocorrendo a decomposição do difenilmetano. Já a segunda etapa é devido ao rompimento das ligações ésteres e decomposição do poliol. Mesmo sabendo quem é responsável pela perda de massa durante a primeira e a segunda etapa de decomposição, não existe um valor teórico que indique o início e o final dessas etapas, por ser uma característica de cada formulação. A comparação de perda de massa entre as diferentes amostras de poliuretanos deste trabalho só é possível porque elas foram sintetizadas a partir de uma mesma formulação de pré-polímero e poliol, mudando apenas a quantidade desses na mistura de polimerização.

Na Tabela 2, a amostra 3 se encontra na relação de equivalência  $\beta = 1,00$ . Para valor de  $\beta$  acima de 1,00 o poliuretano está com a quantidades de NCO em excesso (amostras 1 e 2) e com o valor de  $\beta$  abaixo de 1,00 o poliuretano está com a quantidades de OH em excesso (amostras 4, 5 e 6). O gráfico do valor de  $\alpha$  em função de  $\alpha$  é apresentado na Figura 2.

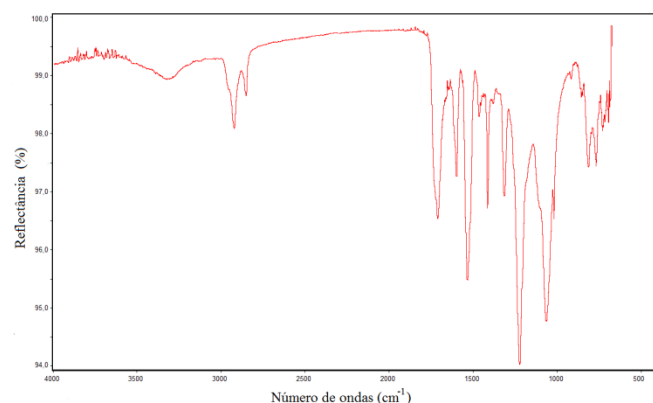
**Figura 3:** Curva do valor de  $\alpha$  x  $\beta$  para as amostras de poliuretano.

A Figura 3 apresenta que o maior valor de  $\alpha$  é obtido com a amostra 3 (ponto de equivalência entre NCO/OH) e que os excessos de NCO e OH tendem a diminuir os valores de  $\alpha$  e estes se aproximam de 0,80, obtendo-se, assim, uma curva tipo Gaussiana. No caso do excesso de pré-polímero

(NCO), apesar da possibilidade de ocorrer reações paralelas, como a formação de ligações alofanatos [2], os experimentos demonstraram que a relação  $\alpha$  também tende a diminuir. Uma explicação para esse comportamento seria que o aumento das ligações com o NCO em excesso é compensado pela diminuição da quantidade de poliol, fazendo com que o valor de  $\alpha$  se mantenha abaixo de 0,90. No caso do excesso de poliol (OH), ocorre o favorecimento da polimerização com a formação da ligação uretano, o que leva a uma tendência em aumentar a perda de massa da primeira etapa de decomposição, apesar da quantidade de polímero ter diminuído. Essa tendência não leva a uma diminuição significativa no valor de  $\alpha$ , pois é compensada pelo aumento da quantidade de poliol (OH), mantendo também o valor de  $\alpha$  abaixo de 0,90.

### 3.2. Espectroscopia na região do infravermelho por refletância total atenuada (FT-IR/ATR)

A Figura 4 mostra o espectro de refletância na região do infravermelho para a amostra de poliuretano na relação estequiométrica (1:1).

**Figura 4:** Espectro de refletância na região do infravermelho para o poliuretano na relação estequiométrica (1:1).

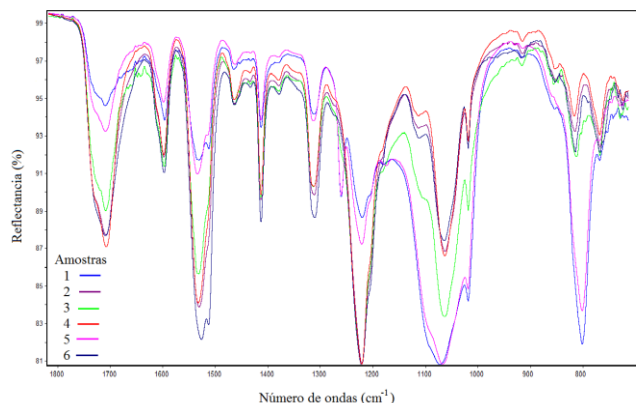
As outras amostras do poliuretano com as diferentes relações entre pré-polímero e poliol tiveram comportamento semelhante ao obtido na relação estequiométrica e são observadas diferentes modificações nas bandas na região entre 800 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Essa região do espectro passa a ser de interesse para este estudo, pois está relacionada com as mudanças estruturais presentes nas diferentes amostras de poliuretano.

**Tabela 3:** Regiões de refletância no infravermelho dos grupos funcionais de interesse [8].

Grupos funcionais	Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
Éster (C=O)	1700
Éster (C-O)	1300-1000
Uretano (C=O)	1700
Uretano (N-H)	1500

Nos espectros de refletância na região do infravermelho foi dada uma maior importância aos grupos funcionais, que são os uretano e éster presentes nos pré-polímeros e polímeros utilizados nas sínteses do polímero. Na Figura 5, são mostrados os espectros na região de 800 a

1800  $\text{cm}^{-1}$  sobrepostos para as diferentes amostras de poliuretano.



**Figura 5:** Espectroscopia no infravermelho por Refletância total atenuada (FT-IR/ATR) para as diferentes amostras de Poliuretano.

Analisando as curvas da Figura 5, observa-se que ocorrem modificações nas bandas localizadas em 1060  $\text{cm}^{-1}$ , região característica da banda C-O das ligações ésteres, podendo supor uma modificação na estrutura polimérica. Nos espectros da Figura 5, observam-se modificações nas bandas na região de 1260  $\text{cm}^{-1}$ , que também estão relacionadas aos grupos C-O das ligações ésteres. Na região de 1510 a 1540  $\text{cm}^{-1}$  são observadas mudanças no desdobramento da banda, que podem estar relacionadas às ligações N-H presentes nos grupos uretanos.

#### 4. Conclusões

Este estudo demonstrou que a decomposição do poliuretano derivado de óleo vegetal, independente da relação NCO/OH, ocorre em duas etapas bem definidas. As diferentes relações de NCO/OH presentes nas amostras proporcionam deslocamentos nas curvas TG/DTG, alterando os valores de perda de massa entre a primeira e a segunda etapa de decomposição. Dividindo a porcentagem de perda de massa encontrada para a segunda etapa pela primeira definiu-se um valor de  $\alpha$  de cada amostra. Esse valor de  $\alpha$  pode ser um fator característico para uma possível técnica de controle de qualidade de poliuretano, utilizando as curvas TG/DTG. Os espectros de refletância na região do infravermelho mostraram diferenças nas bandas de absorção das amostras de poliuretano, comprovando, assim, que ocorreram mudanças na sua estrutura, provocando os deslocamentos de perda de massa observados nas curvas TG/DTG.

#### Agradecimentos

Projeto FAPESP – 1209911-3.

#### Referências bibliográficas

[1] Cangemi JM, Claro Neto S, Chierice GO, Santos AM. Study of the biodegradation of a polymer derived from castor oil by scanning electron microscopy, thermogravimetry and infrared spectroscopy. *Polímeros*. 2006;16(2):129-135. [\[Google Scholar\]](#) [\[Visualizar Item\]](#) [\[CrossRef\]](#)

[2] Claro Neto S, Santos AM, Chierice GO. Estudo dinâmico-mecânico (DMA) em amostras de poliuretano derivado de óleo vegetal com diferentes relações NCO/OH. *Braz. J. Therm. Anal.* 2012;1(1):48-54. [\[Google Scholar\]](#) [\[Visualizar Item\]](#)

[3] Ricardo P, Dutra RCL, Moraes JJ, Diniz MF, Mattos EC. Análise por FT-IR (UATR e PAS) de microbicidas em filmes poliméricos de tintas comerciais. *Polímeros*. 2014;24(2):214-221. [\[Google Scholar\]](#) [\[Visualizar Item\]](#) [\[CrossRef\]](#)

[4] Trovati G, Sanches EA, Claro Neto S, Mascarenhas YP, Chierice GO. Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA and XRD. *J. Appl. Polymer. Sci.* 2010;115(1):263-268. [\[Google Scholar\]](#) [\[Visualizar Item\]](#) [\[CrossRef\]](#)

[5] Claro Neto S. Caracterização físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseo. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos Brasil (1997). [\[Google Scholar\]](#)

[6] Lacerda KA, Silva WM, Jefferson JV, Santos AA, Lameiras FS, Furtado CA. Influência da relação estequiométrica Resina/endurecedor em propriedades mecânicas de composto ternários hierárquicos resina epóxi/tecido de fibra de carbono/nanotubos de carbono. *Polímeros*. 2014;24(2):222-227. [\[Google Scholar\]](#) [\[Visualizar Item\]](#) [\[CrossRef\]](#)

[7] Azevedo EC, Chierice GO, Claro Neto S, Soboll DS, Nascimento EM, Lepienski CM. Gamma radiation effects on mechanical properties and morphology of a polyurethane derivate from castor oil. *Radiat. Eff. Defects Solids*. 2010;166:208-214. [\[Google Scholar\]](#) [\[Visualizar Item\]](#) [\[CrossRef\]](#)

[8] Silverstein RM; Webster FX; Kiemle D. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6ª Ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e Científicos, 2000. [\[Google Scholar\]](#)