



## AValiação DOS PARÂMETROS VISCOELÁSTICOS NA FORMAÇÃO DE POLIURETANO À BASE DE POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO

Andre L. Petrero<sup>2\*</sup>, Sônia F. Zawadzki<sup>1</sup> e Fabiana P. Bonsanto<sup>1</sup>

1 - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR.

2 - Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas (ICAQF), Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP). Rua São Nicolau, 210 - Centro, Diadema, CEP 09913-030, SP.

[andre.petrero@unifesp.br](mailto:andre.petrero@unifesp.br)

### RESUMO

Os poliuretanos (PU) representam um dos mais versáteis polímeros, amplamente utilizados em diversos setores industriais, como indústrias automotivas, da construção civil, marítimas, dentre outras. Esses polímeros possuem durabilidade e tenacidade similares aos metais, elasticidade similares a borrachas. Os poliuretanos são compostos resultantes de uma reação química entre isocianatos e polióis, que são matérias-primas geradas a partir da nafta, que é um derivado do petróleo. O presente trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades reológicas na formação do poliuretano produzido a partir do polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) e diisocianato de isoforona (IPDI), de forma a avaliar a influência de diferentes parâmetros. Foram avaliadas as razões de equivalentes entre PBLH e IPDI (1,00; 1,10 e 1,20), e o catalisador DBTL nas concentrações de 5, 10 e 20% (m/m). Foi estudada a reação de cura do material em condições isotérmicas em diferentes temperaturas (60, 70 e 80° C). Para as análises reológicas foram realizadas varreduras de tempo em ensaios oscilatórios em condições fixas de frequência e deformação (1 Hz, 1%). Os gráficos  $G'$ ,  $G''$  e viscosidade complexa versus tempo, demonstram dois estágios definidos do material, quando apresenta características de fluidos e sólidos, sendo possível definir o tempo de formação de gel a partir do cruzamento de  $G'$  e  $G''$ . Os resultados mostraram que tanto a temperatura quanto a razão de equivalentes influenciaram o tempo de formação de gel, enquanto que a concentração de catalisador não apresentou influência nessa propriedade. Menores tempos de gel foram obtidos para maiores temperaturas e menores razões de equivalente. A partir dos resultados foi possível concluir que a técnica de reologia pode ser utilizada para a avaliação da cinética de reação do poliuretano e avaliação dos parâmetros que influenciam essa reação.

**Palavras-chave:** Polibutadieno líquido hidroxilado - PBLH; isoforona diisocianato - IPDI; reologia.

### INTRODUÇÃO

Recentes estudos relatam que a população mundial passou de 450 milhões no ano de 1500, para mais de 7,7 bilhões no ano de 2019. Projeções estimam que a população mundial em 2050 deverá ser de 9,7 bilhões e em 2100 deverá ser de 11,0 bilhões de habitantes<sup>(1,2)</sup>. Esse aumento populacional acarreta em um maior consumo de bens e energia.

De acordo com evolução humana, diversos materiais foram utilizados para obtenção de energia, tais como, madeira; carvão mineral e por fim, o petróleo, utilizado em motores à combustão, transformando completamente métodos de produção industriais e sistemas de transporte<sup>(3,4)</sup>. O petróleo é oriundo de matéria orgânica, acumulados no fundo de lagos e mares, que sofrem

transformações químicas ao longo do tempo<sup>(5,6)</sup>. A nafta é obtida através do processo de destilação do petróleo, sendo utilizada principalmente como matéria-prima da indústria petroquímica. A partir dela, são obtidas as olefinas (eteno, propeno e butadieno) e os aromáticos (benzeno, tolueno e xileno)<sup>(7,8)</sup>. Produtos como etano, propano e benzeno são utilizados para fabricação de monômeros de monocloreto de vinila (MVC), diisocianato de tolueno (TDI), óxido de propileno, fenol, óxido de etileno, estireno, ácido acrílico, dentre outros<sup>(9)</sup>. A partir desses produtos são obtidos os polióis e isocianatos básicos, matérias-primas que dão origem a uma categoria de polímeros – poliuretanos (PU). Esses compostos possuem grande versatilidade, sendo utilizados em espumas flexíveis, rígidas, adesivos, elastômeros, fibras, tintas, isolantes, revestimentos líquidos, podem ser utilizados em materiais contendo compósitos energéticos. Diante desta última aplicação, os propulsores modernos de alto desempenho utilizam o poliuretano à base de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), devido às suas propriedades físico-químicas únicas<sup>(10-13)</sup>.

Diversas técnicas são empregadas para estudar, caracterizar os poliuretanos, no qual podemos citar: cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria de varredura diferencial (DSC), análise dinâmico mecânica (DMA), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio, carbono e oxigênio (<sup>1</sup>H RMN, <sup>12</sup>C RMN, <sup>17</sup>O RMN), reologia, dentre outras técnicas e simulações computacionais.

Durante a reação de cura do poliuretano, a técnica de reologia pode ser empregada para avaliar a cinética de cura do material<sup>(11)</sup>. Além disso, testes oscilatórios podem ser utilizados para investigar as propriedades viscoelásticas, os quais, podem detectar pequenas diferenças na estrutura, excelentes para monitorar propriedades dependentes do tempo e temperatura<sup>(14)</sup>.

Neste trabalho é apresentado o acompanhamento da reação de formação do poliuretano a partir de conhecimentos da área da reologia, utilizando diferentes razões entre as matérias-primas, diferentes temperaturas e diferentes concentrações de catalisador. Para isso, foram utilizados testes oscilatórios de parâmetros reocinéticos, tendo em vista que há pouca informação na literatura utilizando as matérias-primas.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Como materiais foram utilizados polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), fornecido pela empresa Total Group, com massa molar de 2800 g/mol, funcionalidade igual a 2,5, diisocianato de isoforona (IPDI), fornecido pela empresa Shandong Baovi Energy Technology, com funcionalidade igual a 2 e 37,5% com teor de NCO e o catalisador dibutil dilaurato de estanho (DBTL) fornecido pela Miracema-Nuodex. O trabalho foi dividido em duas etapas: a primeira etapa foi necessária para o entendimento da reação de formação de poliuretanos, com a utilização de PBLH reagindo com IPDI, em diferentes razões de equivalentes, na presença de catalisador DBTL. A segunda etapa foi a obtenção dos parâmetros reocinéticos, tais como, módulo elástico -  $G'$ , módulo viscoso -  $G''$  e viscosidade complexa -  $\eta^*$ , a partir de testes oscilatórios com o reômetro modelo MCR-92, da empresa Anton Paar, com geometria de placas paralelas com 25 mm de diâmetro, com gap de 0,50 mm. Foram utilizados frequência fixa em 1 Hz e deformação fixa em 1%, de modo a garantir que os ensaios fossem realizados dentro do intervalo de viscoelasticidade linear. O controle dos ensaios e resultados foram realizados pelo software RheoCompass™, que acompanha o equipamento. Os gráficos reocinéticos de  $G'$  e  $G''$  em função do tempo e  $\ln(\text{viscosidade complexa})$  versus tempo, foram desenvolvidos através do software Origin, versão 2022 b (licença para estudante) da empresa OriginLab Corporation. A preparação da amostra foi realizada da seguinte forma: i) amostra de PBLH foi armazenada em estufa de secagem da empresa Ethik Technology, durante o período de 1 hora, para remoção de umidade e para manter em temperatura de trabalho; ii) amostra de PBLH foi pesada e em seguida, pesado e adicionado o catalisador DBTL; iii) pesado e adicionado o IPDI (na razão de

equivalente desejada) e agitada; iv) por fim, a amostra contendo as matérias-primas (PBLH, IPDI e DBTL) foi adicionada no reômetro vagarosamente, e a parte restante, retornada à estufa para o acompanhamento da reação. As amostras foram preparadas em diferentes razões de equivalentes (1,00; 1,10 e 1,20), em diferentes concentrações de catalisador (5, 10 e 20%) e em diferentes temperaturas (60, 70 e 80 °C).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) reagiu com o diisocianato de isoforona (IPDI), na razão de equivalente igual a 1,00, na presença de catalisador dilaurato de dibutil estanho (DBTL) na concentração de 5% (m/m) e em diferentes temperaturas (60, 70 e 80 °C). A Figura 1 representa a evolução de  $G'$  e  $G''$  em função do tempo para as diferentes temperaturas avaliadas e a Figura 2 é a ampliação da região hachurada, demonstrando o cruzamento dos módulos  $G'$  e  $G''$  em diferentes tempos de reação. É possível observar que o aumento da temperatura levou a uma redução no tempo de gelificação do material, sendo que a amostra em 80 °C apresentou tempo gelificação de 4,5 minutos, a amostra em 70 °C apresentou tempo gelificação tempo de 8 minutos e, por fim, a amostra em 60 °C apresentou tempo gelificação de 13,8 minutos.

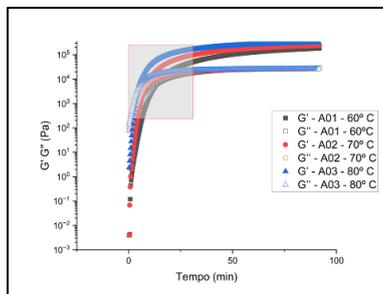


Figura 1: Avaliação de  $G'$  e  $G''$  em diferentes temperaturas com razão de equivalentes igual a 1,00.

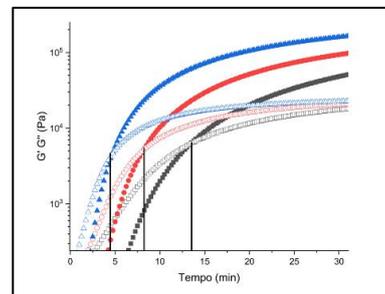


Figura 2: Ampliação da região hachurada.

O controle da viscosidade é um parâmetro crítico, pelo fato de variar não apenas com as condições de temperatura e vazão, mas também com o tempo e a própria reação de polimerização. A Figura 3 representa a evolução da viscosidade complexa do material em função do tempo e em diferentes temperaturas (60, 70 e 80 °C), demonstrando a influência da temperatura durante a formação do material. Esses resultados mostraram que a viscosidade complexa aumentou mais rapidamente em maiores temperaturas, porém houve uma tendência delas se aproximarem no final da reação, indicando que os produtos formados provavelmente irão apresentar propriedades similares.

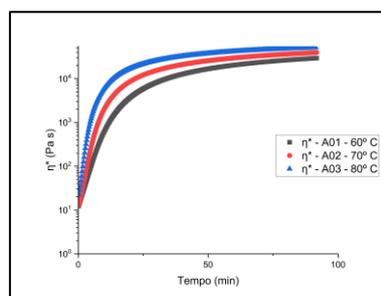


Figura 3: Avaliação de  $\eta^*$  em diferentes temperaturas.

Em seguida, foram avaliadas diferentes razões de equivalentes entre PBLH e IPDI (1,00; 1,10 e 1,20), na presença de catalisador DBTL na concentração de 5% (m/m) e na temperatura de 60 °C. A Figura 4 representa a evolução de  $G'$  e  $G''$  em função do tempo em diferentes razões de equivalentes e a Figura 5 é a ampliação da região hachurada, demonstrando o cruzamento dos módulos  $G'$  e  $G''$  em diferentes tempos de reação. É possível observar que, com o aumento da razão de equivalente, houve um aumento no tempo de gelificação do material. A amostra com razão de equivalente igual a 1,20 apresentou tempo gelificação de 21,5 minutos, a amostra com razão de equivalente igual a 1,10 apresentou tempo gelificação tempo de 16,8 minutos e, por fim, a amostra com razão de equivalente igual a 1,00 apresentou tempo gelificação de 13,8 minutos.

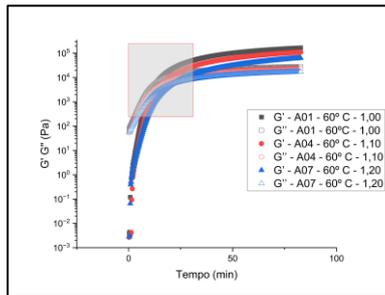


Figura 4: Avaliação de  $G'$  e  $G''$  em diferentes razões de equivalentes na temperatura de 60 °C.

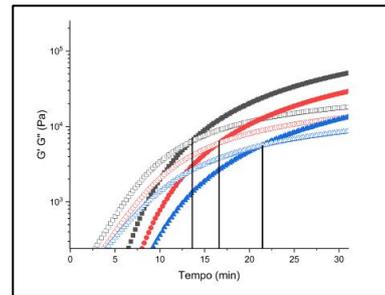


Figura 5: Ampliação da região hachurada.

A Figura 6 representa a evolução da viscosidade complexa do material em função do tempo e em diferentes razões de equivalentes (1,00; 1,10 e 1,20) na temperatura de 60 °C, demonstrando a influência da razão de equivalente durante a formação do material. A partir deste resultado foi possível observar que a redução na razão de equivalentes levou a maiores valores de viscosidade complexa durante toda a reação de formação de poliuretano, resultando em materiais com propriedades diferentes.

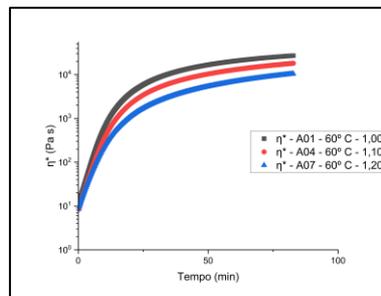


Figura 6: Avaliação de  $\eta^*$  em diferentes razões de equivalentes.

Por fim, o foram avaliadas diferentes concentrações de catalisador DBTL (5%; 10% e 20%), em razão de equivalente igual a 1,00 e na temperatura de 60 °C. A Figura 7 representa a evolução de  $G'$  e  $G''$  em função do tempo em diferentes concentrações de catalisador e a Figura 8 é a ampliação da região hachurada, demonstrando o cruzamento dos módulos  $G'$  e  $G''$  em tempos similares de reação. É possível observar que o aumento da concentração de catalisador apresentou pouca influência no tempo de gelificação do material. As amostras com concentração de catalisador de 20% (m/m), 10% (m/m) e 5% (m/m), em razão de equivalente igual a 1,00 e em temperatura de 60 °C, apresentaram tempos de gelificação similares em torno de 14 minutos. Assim, é possível inferir que a concentração de 5% (m/m) de catalisador já é a máxima para acelerar a reação de formação do poliuretano, sendo que maiores concentrações estariam provavelmente levando a um excesso de catalisador no sistema.

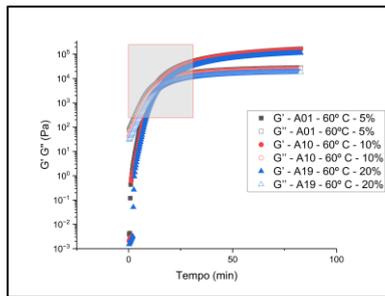


Figura 7: Avaliação de  $G'$  e  $G''$  em diferentes concentrações de catalisador na temperatura de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

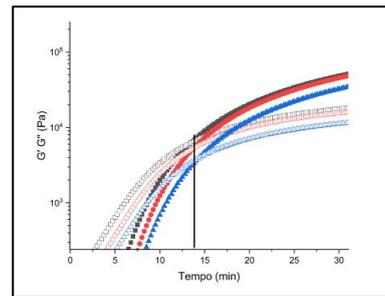


Figura 8: Ampliação da região hachurada.

A Figura 9 representa a evolução da viscosidade complexa do material em função do tempo e em diferentes concentrações de catalisador (5; 10 e 20%), com razão de equivalentes igual a 1,00 e na temperatura de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , demonstrando a influência da quantidade de catalisador durante a formação do poliuretano. É possível observar que com o aumento de quantidade de catalisador de 5% para 20%, ocorreu a diminuição da viscosidade complexa. Isso provavelmente ocorreu porque catalisador não utilizado na reação provavelmente está agindo como um agente plastificante.

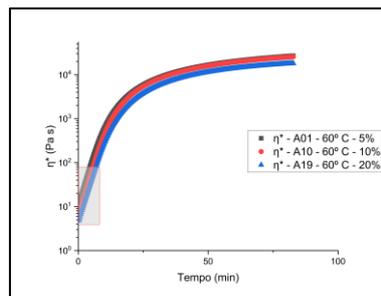


Figura 9: Avaliação de  $\eta^*$  em diferentes concentrações de catalisador.

## CONCLUSÕES

Através de testes oscilatórios, foi possível obter parâmetros reocinéticos para o acompanhamento da reação de cura / polimerização dos poliuretanos, bem como, a influência das diferentes razões de equivalentes, diferentes temperaturas e diferentes concentrações de catalisador. Os menores tempos de reação foram obtidos para a maior temperatura ( $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e menor razão de equivalentes (1,0).

## REFERÊNCIAS

1. HARARI, Y. N. Sapiens: **Uma breve história da humanidade**. Brasil: Harper, 2014. 472 p.
2. ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **População mundial deve ter mais 2 bilhões de pessoas nos próximos 30 anos**. 2019. Disponível em: <<https://news.un.org/pt/story/2019/06/1676601/>>. Acesso em: 15 abr. 2021.
3. SHAH, S. **A história do petróleo**. 1<sup>a</sup>. ed. Brasil: LPM Editores: Porto Alegre, 2007. 240 p.
4. CARVALHO, J. F. d. Energia e sociedade. **Estudos Avançados**, Revistas Usp, v. 28, p. 25–39, 12 2014. Disponível em: <<https://www.revistas.usp.br/eav/article/view/88917>>.
5. THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2<sup>a</sup>. ed. Brasil: Rio de Janeiro - Interciência, 2004. 271 p.
6. SCHIAVI, M. T.; HOFFMANN, W. A. M. Cenário petrolífero: sua evolução, principais produtores e tecnologias. **RDBCI: Revista Digital de Biblioteconomia e Ciência da Informação**, v. 13, p.

- 259, 05 2015.
7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Demanda de matérias-primas petroquímicas e provável origem até 2020**. 2007. Disponível em: <<https://abiquim.org.br/publicacoes/publicacao/81>>. Acesso em: 05 abr. 2021.
  8. MEIRELLES, L. B. **Caracterização da nafta petroquímica para a produção de aromáticos**. 124 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2014.
  9. GOMES, G.; DVORSAK, P.; HEIL, T. Indústria petroquímica brasileira: Situação atual e perspectivas. **Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social**, Biblioteca Digital, p. 75–104, Março 2005.
  10. KLOSS, J. R. **Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli(E-Caprolactona) diol**. 231 p. Tese (Doutorado em Química) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2007.
  11. LUCIO, B.; FUENTE, J. L. de la. Rheological cure characterization of an advanced functional polyurethane. **Thermochimica Acta**, Elsevier B.V., v. 596, p. 6–13, 2014.
  12. AKINDOYO, J. O. et al. Polyurethane types, synthesis and applications - A review. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry - Malaysia, v. 6, n. 115, p. 114453–114482, 2016.
  13. BAHIA, A. S. O. **Avaliação da eficiência de revestimento de poliuretano para recuperação e prolongamento de vida útil de equipamentos da indústria de mineração**. 70 p. Dissertação (Mestrado em Química) — Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG, 2021.
  14. BUI, B. Viscoelastic Properties Of Drilling Fluids. In: **Proceedings of SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition**. United States: Society of Petroleum Engineers, 2013. v. 20, p. 33–47.

## EVALUATION OF VISCOELASTIC PARAMETERS IN THE FORMATION OF POLYURETHANE BASED ON HYDROXYLATED LIQUID POLYBUTADIENE

### ABSTRACT

*Polyurethanes (PU) represent one of the most versatile polymers, widely used in various industrial sectors, such as automotive, civil construction, maritime industries, among others. These polymers have durability and toughness similar to metals, elasticity similar to rubbers. Polyurethanes are compounds resulting from a chemical reaction between isocyanates and polyols, which are raw materials generated from naphtha, which is a petroleum derivative. The present work aimed to evaluate the rheological properties in the formation of polyurethane produced from hydroxylated liquid polybutadiene (PBLH) and isophorone diisocyanate (IPDI), in order to evaluate the influence of different parameters. The ratios of equivalents between PBLH and IPDI (1.00, 1.10 and 1.20) and the DBTL catalyst at concentrations of 5, 10 and 20% (m/m) were evaluated. The curing reaction of the material was studied under isothermal conditions at different temperatures (60, 70 and 80° C). For rheological analysis, time sweeps were performed in oscillatory tests under fixed conditions of frequency and strain (1 Hz, 1%). The graphs  $G'$ ,  $G''$  and complex viscosity versus time, demonstrate two defined stages of the material, when it presents characteristics of fluids and solids, being possible to define the gel formation time from the crossing of  $G'$  and  $G''$ . The results showed that both the temperature and the ratio of equivalents influenced the gel formation time, while the catalyst concentration had no influence on this property. Shorter gel times were obtained for higher temperatures and lower equivalent ratios. From the results it was possible to conclude that the rheology technique can be used to evaluate the reaction kinetics of polyurethane and to evaluate the parameters that influence this reaction.*

**Keywords:** *Hydroxyl-terminated polybutadiene - HTPB; isophorone diisocyanate - IPDI; rheology.*