

USO DE DIFERENTES CATALISADORES NA SÍNTESE DE POLIURETANOS PARA ESPUMAS FLEXÍVEIS

Amilton Barbosa Botelho Junior¹

André Albuquerque Vicente¹

Daniela Santos²

Elton Nardoto³

Flavia Gerjoi Bezerra²

Resumo

Os poliuretanos (PU's) ocupam a sexta posição do mercado mundial de polímeros. Devido sua versatilidade, são aplicados em diferentes seguimentos como tintas e vernizes, adesivos, fibras, selantes, impermeabilizantes e espumas flexíveis, que representam 95% do mercado de PU brasileiro. Estudos visando analisar comportamento de amins como catalisadores não são encontrados na literatura. O presente trabalho teve por objetivo estudar a diferença nos comportamentos físicos e químicos de espumas poliuretanas de densidades D18 e D33, utilizando quatro diferentes tipos de amins terciárias como catalisadores: TEDA, BDE, DMCHA e TEDA em ácido carboxílico. Tempo de reatividade, densidade aparente, força de indentação e resiliência foram verificadas a fim de estudar o comportamento destas espumas. Os resultados obtidos utilizando TEDA estiveram dentro do que se espera para uma espuma, enquanto que utilizando BDE e DMCHA não estiveram dentro dos padrões.

Palavras-chave: PU; Amins; Isocianatos.

STUDY OF DIFFERENTS CATALYSIS AT SYNTESIS OF POLYURETHANE TO FLEXIBLE FOAMS

Abstract

The polyurethanes (PU's) occupy the sixth position in the world market of polymers, due to their versatility they are applied in different segments such as: paints and varnishes, adhesives, fibers, sealants, waterproofing and flexible foams, representing 95%. Researchs aiming to analyze the behavior of amines as catalysts are not found in the literature. The present work aimed to study the differences in physical and chemical behavior of PU polyurethane foams of densities D18 and D33 using four different types of tertiary amines as catalysts: TEDA, BDE, DMCHA and TEDA in carboxylic acid. Reactivity time, apparent density, indentation strength and resilience were verified in order to study the behavior of these foams. The results obtained using TEDA were within what is expected for a foam, whereas using BDE and DMCHA were not within the standards.

Keywords: PU; Amines; Isocyanate.

I INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são uma classe de polímeros consideradas versáteis, caracterizados pela ligação (-NH-CO-O-), que podem se apresentar em diferentes formas, como termoplásticos, termofixos, elastômeros ou fibras, expandidas ou não. A síntese do PU ocorre através da reação entre diisocianato e um glicol [1,2].

Dentre as matérias-primas que podem vir a ser utilizadas para a síntese de PU estão os *polióis*, álcoois polifuncionais que irão interagir com os isocianatos [3]; *isocianatos*, que contém o grupo isocianato (-N=C=O) anexado a um radical orgânico ou hidrogênio, em que o átomo de carbono apresenta-se como um centro deficitário

¹Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: amilton.junior@usp.br

²Departamento de Engenharia dos Materiais, Fundação Santo André, Santo André, SP, Brasil.

³Faculdade de Tecnologia, Faculdades Oswaldo Cruz, São Paulo, SP, Brasil.



de elétrons, tornando esse composto altamente reativo e suscetível a reações nucleofílicas [4]; *aditivos*, atuam no controle cinético, em que reações competitivas devem ser influenciadas ou controladas através da adição de catalisadores específicos [5]; *catalisadores*, usados para aumentar a seletividade da reação [6]; entre outros como agentes de expansão, corantes, retardantes de chamas e cargas. A reação entre a água, proveniente da reação de polimerização, e os isocianatos libera CO_2 , que causa a expansão do PU [6-9].

Soares [10] realizou a síntese de PU utilizando apenas polióis, TDI e água, e o resultado mostrou que, para a síntese do PU, há uma dependência de outros reagentes, sobretudo dos catalisadores, para formação de espumas com bom crescimento, boa homogeneidade de poros e resistência à solventes [10]. Os catalisadores podem ainda ser classificados em catalisador de gelificação, de expansão, de ação retardada, de cura da pele e organometálicos. As aminas são os catalisadores mais utilizados para síntese de PU's, controlando também reações de formação de uréia, uretano/uréia, uretano/isocianato e isocianato/isocianato [9].

O presente trabalho teve por objetivo o estudo da influência de quatro aminas na síntese de espuma flexível de PU. Para o estudo, utilizou-se tolueno diisocianado (TDI) 80/20 e as aminas Trietilenodiamina, Bis(2 etil-aminoetil)éter, N,N Dimetilciclohexilamina e Trietilenodiamina em ácido carboxílico. Preparou-se dois tipos de espumas de densidades diferentes: D18 e D33. As espumas foram caracterizadas verificando o tempo de creme e de crescimento, densidade aparente, força de identificação e resiliência.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados estão descritos a seguir, e todos eles são de grau analítico. Poliól 56 H: Poliól poliéter proveniente da reação de uma glicerina propoxilada (OP) 92 a 94% tendo sua reação finalizada com etoxilação 6 a 8%. Peso molecular de 3000 g/mol com grupos de hidroxilas

terminais definidos em aproximadamente 95% secundários e 5% primários, apresentando número de hidroxilas de 56mgKOH/g. Procedência: Indústria Química Anastácio.

Poliól Copolímero: contém uma mistura dos três tipos de polímeros: o Poliól poliéter, o copolímero vinílico e o copolímero vinílico graftizado no Poliól poliéter que atua como estabilizador da mistura polimérica. Procedência: Indústria Química Anastácio. Aminas: As informações das aminas utilizadas estão na Tabela 1.

TDI 80/20: Tolueno di-isocianato contendo 80% de isômeros 2,4 e 20% de isômeros 2,6 apresentando com resultante 48% de NCO. Procedência: Indústria Química Anastácio. Silicone: Polissiloxano poliéter modificado. Surfactante a base de siloxina proveniente do óleo de Silicone reagido com poliois poliéteres monofuncionais com terminações – acetilado a 40% e diluído em 60% de DPG. Procedência: EVONIK. Octoato de Estanho: Sal de ácido 2 etil-hexanoico com Estanho no estado de oxidação 2. Procedência: EVONIK. Cloreto de metileno: Um Diclorometano. Procedência: Indústria Química Anastácio.

2.2 Metodologia

A composição de cada tipo de espuma está descrita na Tabela 2. O Poliól 56 e o Poliól copolímero foram pesados e misturados em um recipiente de 2L (Recipiente 1). Após mistura, a amina estudada, o silicone e a água foram adicionados e, então, misturados por 60 segundos a 650rpm. Em outro recipiente (Recipiente 2), o octoato de estanho foi pesado; e no Recipiente 3, o TDI 80/20 foi pesado. Sob agitação, o octoato de estanho foi adicionado ao recipiente 1, mantido assim por 30 segundos. Após decorrido o tempo, o Recipiente 3 foi misturado ao Recipiente 1 e mantendo a mistura por 5 segundos a uma agitação de 1100 rpm.

A mistura final foi colocada em molde de madeira revestido com filme de polipropileno de dimensões: 500x500x250 mm. O tempo de creme e crescimento foram então medidos. Verificou-se também se houve ou não formação de *Blow Off*. Após o término da reação, a espuma foi retirada do molde e foi então colocada em repouso por 72 horas.

Tabela 1. Informações das aminas utilizadas na síntese do PU


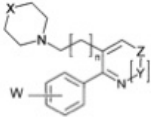


Amostra	Formula estrutural	Nomenclatura	Observações
Amina 1		TEDA	Trietilenodiamina 33% em solução de dipropilenoglicol 77% (DPG) - Amina de gelificação
Amina 2		BDE	Bis(2 etil-aminoetil)éter 70% em solução de dipropilenoglicol (DPG) - Amina de sopro
Amina 3		DMCHA	N,N Dimetilciclohexilamina - Amina de sopro
Amina 4		TEDA	Trietilenodiamina 33% em solução de dipropilenoglicol 77% (DPG) em meio à ácido carboxílico - Amina de gelificação

Tabela 2. Formulação utilizada para síntese de PU

Matérias Primas	D 18	D 33
Poliól 56 H	800,00 g	800,00 g
Poliól Copolímero	200,00 g	200,00 g
TDI 80/20	605,0 g	407,5 g
Água	45,0 g	27,6 g
Silicone (Tegostab B 8275)	15,0 g	12,0 g
Aminas 1, 2, 3 e 4	2,0 g	1,5 g
Octoato de Estanho	2,7 g	2,0 g
Cloreto de metileno	5,00	--
Índice	118	118

2.3 Caracterização das Espumas

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. Para determinação de tempo de creme, foi medido o tempo necessário para o início da reação. Ao iniciar a mistura reacional, os gases de expansão começam a se propagar e aumentam as finas bolhas de ar dando a mistura de espuma uma aparência cremosa. O tempo de mistura inicial até o creme iniciar o crescimento é conhecido como tempo de creme. A anotação do tempo de creme é muito importante, uma vez que indica se os catalisadores de aminas estão na quantidade satisfatória.

O tempo de reação foi medido entre o início e o término da formação da espuma, onde a mesma alcança seu ponto máximo. O tempo de crescimento é obtido com a expansão do bloco tornando-se a mais viscoso devido a polimerização que ocorre concomitante ao crescimento. O *blow off* é o momento quando células abertas são formadas pela ruptura das membranas celulares que não resistem à pressão dos gases em expansão e a espuma relaxa. Os testes de Densidade Aparente foram realizados segundo normas ASTM 1622 e NBR 8537 [11,12]. O cálculo da densidade aparente foi dada pela Equação 1.

$$D_{ap} = \frac{m_{espuma}}{V_{espuma}} \quad (1)$$

Sendo:

D_{ap} = densidade da espuma; kg/m³

m = massa, kg

V = volume, m³

A força de identificação (suporte de carga), realizado seguindo norma ASTM 3574 [13], que deve estar vinculada ao valor da densidade, avalia o peso em que a espuma suporta sobre si, por metro quadrado. Esta força é o principal indicador da qualidade da espuma produzida. A amostra foi colocada em um prato com suporte que é perfurado para permitir circulação de ar. Uma base circular de identificação com uma área de 323 cm² foi colocado sobre a espuma (corpo de prova), e em seguida a espuma foi pré-condicionada para o teste pela compressão de 25%, 40% e 65% de sua espessura inicial.

O teste de resiliência foi realizado segundo norma ASTM D2632 e NBR 8619 [14,15], em que consiste em deixar cair uma esfera de aço no corpo de prova e registrar a altura de retorno. A norma NBR 8517 [16] descreve o método para determinação da passagem de ar através de espuma flexível de células abertas e a facilidade com que o ar passa através da espuma, no qual pode ser empregada com uma medida indireta de certas características da estrutura celular. O teste consistiu em submeter um corpo de prova a um diferencial de pressão de ar constante e pré-estabelecido. A taxa de fluxo de ar necessária para manter esse diferencial de pressão é dada como valor de passagem de ar em cm³/s. e um corpo de prova padrão é colocado na cavidade de teste do aparelho. A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada em equipamento PHILIPS modelo FEI Quanta 200, no laboratório da empresa SABÓ localizada na cidade de São Paulo. As amostras foram preparadas sem metalização.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Testes de Reatividade da Espuma D18

A amina 4 teve tempo maior para início da reação (22s), sendo sua presença proporcionando uma melhor mistura, um espalhamento mais uniforme no molde e uma melhor dissipação de bolhas. Já a amina 3 (12s) foi a que teve menor tempo de creme, o que dificultou o espalhamento da espuma no molde e a dispersão das bolhas. A amina 1 teve tempo de creme de 16s e a amina 2 teve tempo de creme de 13s. Todas as espumas apresentaram *blow off*.

Espumas que possuem tempo de crescimento menor que 80s tem a tendência em contrair conseqüentemente diminuindo suas dimensões. As espumas obtidas a partir da amina 3 foi a que apresentou menor tempo de crescimento (abaixo de 80s). As espumas obtidas utilizando as aminas 1, 2 e 4 tiveram tempo de reação acima de 80s, o que possibilita ocorrência menor de contração. A amina 1 foi a que teve maior tempo de crescimento, de 110s, enquanto que a amina 2 foi de 81s e a amina 4 de 90s.

Em relação à reatividade, a espuma que apresentou melhor resultado referente a tempos de creme e crescimento foi a espuma obtida a partir da amina 4. O fator determinante para obtenção de uma melhor espuma é o seu tempo de creme, considerando sua melhor performance em tempo de mistura, espalhamento no molde e dissipação de bolhas.

3.2 Tempo de Reatividade da Espuma D33

Assim como ocorrido para as espumas D18, a espuma utilizando a amina 4 teve maior tempo de creme (25s). Entretanto, neste caso a espuma com amina 2 foi a que teve menor tempo de creme. As espumas obtidas a partir das aminas 2 e 3 apresentaram tempo de creme acelerado (6 e 8s, respectivamente), dificultando o espalhamento

no molde e a dispersão de bolhas, acarretando com isso grandes bolhas oriundas de encontro de matérias. A espuma obtida utilizando a amina 1 teve tempo de creme de 16s. A espuma utilizando amina 4 foi a que teve maior tempo de reação/crescimento (120s), seguido pela amina 1 (110s) e amina 3 (105s). A amina 2 teve o menor tempo de reação e abaixo do recomendado (80s). A espuma obtida a partir da amina 2 (Figura 1) apresenta maior quantidade de bolhas quando comparado com a espuma obtida a partir da amina 4, que não apresenta nenhuma bolha. Todas as espumas apresentaram *blow off*.

Em relação à reatividade, a espuma que apresentou melhor resultado referente a tempos de creme e crescimento foi a espuma obtida a partir da amina 4. O fator determinante para obtenção de uma melhor espuma é o seu tempo de creme, considerando sua melhor performance em tempo de mistura, espalhamento no molde e dissipação de bolhas.

3.3 Densidade Aparente

Para o teste de densidade aparente a norma exige que o valor mínimo seja $16,2\text{kg/m}^3$ e o máximo de $19,8\text{kg/m}^3$ para D18, e que o valor mínimo seja $25,2\text{kg/m}^3$ e o máximo de $30,8\text{kg/m}^3$ para D33. Para espuma D18, a amina 1 teve maior densidade aparente ($17,7\text{kg/m}^3$), e a amina 4 com menor tempo ($16,4\text{kg/m}^3$). A amina 2 teve densidade aparente de $16,8\text{kg/m}^3$ e a amina 3 de $16,5\text{kg/m}^3$.

Espumas de densidade D33 utilizando amina 1 foram a que tiveram menor densidade aparente ($27,5\text{kg/m}^3$), enquanto que a amina 4 teve maior densidade aparente ($28,2\text{kg/m}^3$). A amina 2 teve densidade aparente de $27,7\text{kg/m}^3$, e a amina 3 teve densidade 28kg/m^3 . Desta forma, todas as espumas de ambas densidades, apresentaram densidades aparentes dentro dos padrões exigidos pela NBR 13579-1/2011 [17].

3.4 Identação

Para o teste de identificação a norma exige que o valor mínimo seja 80N para D18 a 40% de deflexão e 145 N para D33 a 40% de deflexão. Para espumas D18, a amina 1 teve resposta ao teste de identificação de 150N, a amina 2 de 100N, a amina 3 de 140N e a amina 4 de 135N. Para espumas

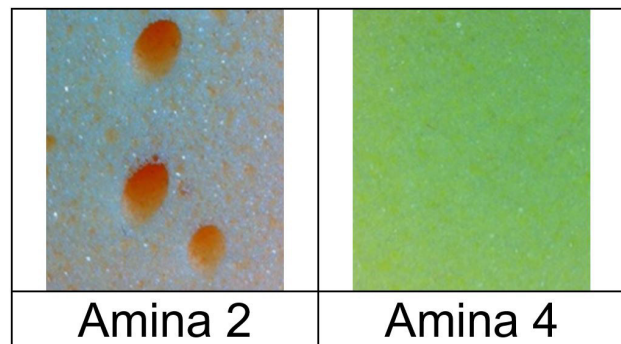


Figura 1. Comparativo na formação das espumas entre as aminas 2 e 4 para espuma D33.

D33, a amina 1 teve resposta ao teste de 155N, enquanto que a amina 2 teve resposta de 175N, aminas 3 e 4 tiveram resposta igual, 150N. Assim, verifica-se que todas elas estão dentro do padrão estabelecido pela norma.

3.5 Resiliência

A norma NBR 13579-1/2011 determina um mínimo de 30% para espumas D18 nos testes de resiliência, enquanto que para espumas D33, a norma determina mínimo de 35%. Para as espumas D18, todas as aminas testadas estiveram dentro do mínimo da norma. As aminas 1 e 4 tiveram a mesma resposta ao teste de resiliência de 33%, enquanto que a amina 2 teve maior resposta ao teste (37%). A amina 3 teve resposta de 35%. Para as espumas D33, somente apenas a amina 1 esteve abaixo do estabelecido pela norma (21%). Novamente, a amina 2 teve mesma resposta que a espuma D18 (37%), enquanto que a amina 3 teve resposta de 40% e amina 4, de 36%.

Em ambas densidades analisadas, D18 e D33, observou-se que as espumas fabricadas a partir da utilização das aminas 2 e 3 apresentaram resultados melhores no ensaio de resiliência do que as espumas fabricadas com as aminas 1 e 4. Isso provavelmente ocorre devido à característica das aminas, sendo que as aminas 2 e 3 são classificadas como aminas de sopra e as aminas 1 e 4 aminas de gelificação.

3.6 Passagem de Ar

Esperava-se que espumas que apresentem maior perda de carga apresente maior quantidade de poros fechados [10]. Para as espumas D18, a espuma obtida a partir da amina 2 apresentou melhor resultado de passagem de ar ($5\text{mmH}_2\text{O}$), isso ocorre, pois, a espuma apresenta células mais abertas. Já a espuma obtida a partir da amina 4 apresentou pior resultado de passagem de ar ($34\text{mmH}_2\text{O}$), por apresentar células mais fechadas. A espuma obtida a partir da amina 1 teve resposta ao teste de passagem de ar de $24\text{mmH}_2\text{O}$, e a amina 3, $13\text{mmH}_2\text{O}$.

Para a espuma D33, a espuma obtida a partir da amina 1 teve pior resultado no teste de passagem de ar ($300\text{mmH}_2\text{O}$), enquanto que a amina 3 foi a que teve melhor resultado ($25\text{mmH}_2\text{O}$). A amina 2 teve resposta ao teste de $48\text{mmH}_2\text{O}$, e para amina 4, $55\text{mmH}_2\text{O}$. Os resultados de passagem de ar corroboram com os resultados de resiliência em que quanto mais abertas forem as células menor serão os resultados de passagem de ar e consequentemente, maior porcentagem de resiliência.

3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 2 são apresentadas imagens de MEV das espumas D18 e D33 com ampliações de 100 vezes. Observa-se que as aminas 2 e 3, consideradas aminas de sopra, apresentam maior número de células por unidade de área do que as espumas 1 e 4, consideradas de gelificação.

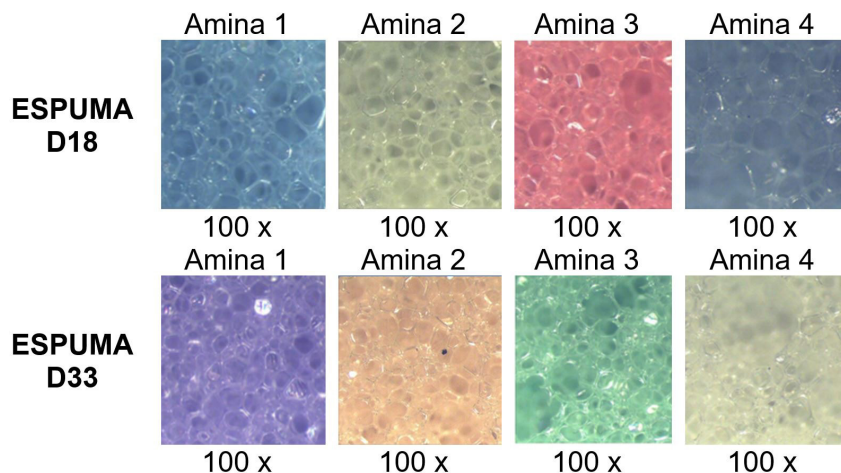


Figura 2. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de espuma D18 e D33 para cada tipo de amina.

4 CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou-se importante para corroborar no estudo do comportamento das espumas para cada tipo de amina usada como catalisador. A amina 4, nos testes de reatividade, tiveram comportamento melhor do que as outras aminas, pois proporcionou um melhor espalhamento no molde, uma melhor mistura e uma melhor dispersão de bolhas. Não foram observadas diferenças entre as aminas estudadas para os testes de Densidade Aparente, tanto para D18 quanto D33, permanecendo no padrão estabelecido pela norma NBR 13579-1/2011.

O mesmo foi constatado no teste de identificação. Nos ensaios de Resiliência e Passagem de Ar, em ambas densidades, as aminas 1 e 4, que são classificadas como aminas de gelificação apresentaram resultados inferiores às aminas 2 e 3, que são classificadas como aminas de sopro. Os resultados mostraram que quanto mais abertas forem as células, menor os resultados de passagem de ar e, portanto, maior a resiliência. As espumas de PU utilizando amina 1 estiveram dentro dos parâmetros pré-estabelecidos para uma boa produção de espumas em relação às variáveis estudadas, podendo ser aplicadas a síntese de espuma de PU de ambas densidades.

REFERÊNCIAS

- 1 Mano EB, Mendes LC. Introdução a polímeros. São Paulo: Edgard Blucher; 2004.
- 2 Canevarolo SV Jr. Ciência dos polímeros. 2. ed. São Paulo: Artliber; 2006.
- 3 Clemente M, Rocha RJ, Iha K, Rocco JAFF. Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos. *Quimica Nova*. 2014;37(6):982-988. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140154>.
- 4 Lima V. Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos. Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul; 2007.
- 5 Gomes AL. Desenvolvimento e aplicação de espumas uretânicas para a adsorção de bifenilas policloradas em óleo mineral isolante. Curitiba: Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento; 2006.
- 6 Serves V. Espumas flexíveis de poliuretano à base de polióis de óleo de mamona etoxilado [dissertação]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2007.
- 7 Ávila GB. Resina industrial de poliuretano modificada com terra diatomácea para ser empregada na modelagem odontológica [tese]. São Paulo: Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto; 2009.
- 8 Ribeiro ECC. Reciclagem química de espumas de poliuretano [dissertação]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2010.
- 9 Bolsoni E. Estudo do reaproveitamento e reutilização das espumas rígidas de poliuretano pós-consumo [tese]. Curitiba: Universidade Federal do Paraná; 2008.
- 10 Soares MS. Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel [dissertação]. Lorena: Universidade de São Paulo; 2012.

- 11 American Society for Testing and Materials. ASTM D1622/D1622M-14: Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics. West Conshohocken: ASTM International; 2008 [acesso em 20 set. 2018]. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/D1622.htm>
- 12 Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 8537: Espuma flexível de poliuretano — Determinação da densidade. Rio de Janeiro: ABNT; 2015 [acesso em 20 set. 2018]. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=329469>
- 13 American Society for Testing and Materials. ASTM D3574-95: Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials—Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams. West Conshohocken: ASTM International; 2001. [acesso em 20 set. 2018]. Disponível em: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D3574-95.htm>
- 14 American Society for Testing and Materials. ASTM D2632: Standard Test Method for Rubber Property—Resilience by Vertical Rebound. West Conshohocken: ASTM International; 2015 [acesso em 20 set. 2018]. Disponível em: www.astm.org
- 15 Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 8619: Espuma flexível de poliuretano — Determinação da resiliência. Rio de Janeiro: ABNT; 2015 [acesso em 20 set. 2018]. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=329537>
- 16 Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 8517: Espuma flexível de poliuretano - Determinação da passagem de ar através da espuma. Rio de Janeiro: ABNT; 2017.
- 17 Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 13579-1: Colchão e colchonete de espuma flexível de poliuretano e bases Parte 1: Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT; 2011 [acesso em 20 set. 2018]. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=87771>

Recebido em: 4 Ago. 2017

Aceito em: 27 Fev.2019