

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200022>

Avaliação por espectroscopia no infravermelho da microestrutura de poliuretano baseado em resina polibutadiênica hidroxilada

Microstructure determination of hydroxy-terminated polybutadiene based polyurethane using Fourier transform infrared spectroscopy

Marta Ferreira Koyama Takahashi; Milton Faria Diniz

Divisão de Química (AQI) - Instituto de Aeronáutica e Espaço - CTA - 112228-904 - São José dos Campos - SP - Brasil

RESUMO

Este trabalho apresenta uma avaliação da microestrutura ou seja, dos teores dos isômeros 1,4-cis, 1,4-trans e 1,2-vinil do segmento flexível de um poliuretano (PU) preparado a partir de resina polibutadiênica hidroxilada (PBLH), por meio da análise no infravermelho empregando-se a técnica de pastilha com brometo de potássio.

Palavras-chave: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microestrutura, poliuretano (PU)

ABSTRACT

A evaluation of microstructure of the flexible segment of a PBLH-based polyurethane was done by FTIR analysis, employing the technique of pellet with potassium bromide.

Keywords: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), microstructure, polyurethane (PU)

Introdução

A microestrutura de um polímero é definida como o arranjo, dentro da cadeia polimérica, das várias unidades monoméricas que o constituem. Se as unidades monoméricas são todas idênticas e não contém centros assimétricos a estrutura pode ser completamente definida sem ambigüidade.

Um monômero como o butadieno, matéria prima da resina polibutadiênica hidroxilada (PBLH), usada na fabricação de poliuretanos com aplicações variadas incluindo algumas no setor aeroespacial, polimeriza dando unidades isoméricas diferentes: 1,4-cis, 1,4-trans e 1,2-vinil polibutadieno isotático e sindiotático^{1,13}; conforme mostra a [figura 1](#).

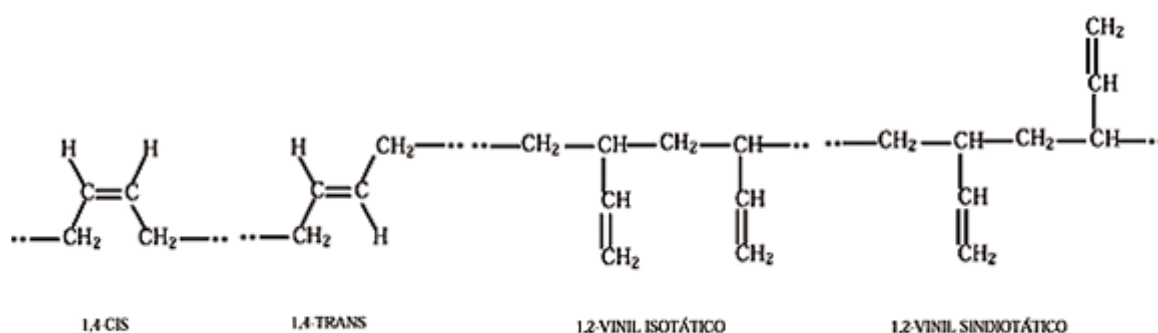


Figura 1 – Estruturas butadiênicas.

A distribuição e conteúdo destas unidades estruturais isoméricas ao longo da cadeia polimérica afetam as propriedades térmicas e mecânicas do polímero¹², o que torna importante a caracterização e quantificação da microestrutura dos polímeros diênicos. Isto pode ser feito por métodos químicos e físicos. Os métodos químicos baseiam-se em reações de adição eletrofílica na dupla ligação, fornecem a proporção total de unidades insaturadas, o grau de insaturação mas, não distinguem entre as diferentes unidades presentes na amostra. Os métodos físicos incluem as técnicas de ressonância magnética nuclear de prótons (¹HNMR) e de carbono (¹³CNMR), análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise no ultravioleta (UV)⁹.

Poliuretanos (PUs) baseados em resina PBLH foram originalmente desenvolvidos como aglutinantes para propelentes de foguetes. Atualmente estes PUs encontram aplicações na indústria de borrachas, preparação de elastômeros especiais, na indústria de produtos de construção, na indústria elétrica e de telecomunicações, na área de revestimentos, na indústria de espumas e no setor aeroespacial. Nesta área são usados em propelentes, proteções térmicas e como inibidores de propelentes compósito^{2,5,7,11}. Assim, é interessante verificar se estes materiais preservam a microestrutura, em seu segmento flexível, proveniente do polioli precursor, o PBLH.

A microestrutura da resina PBLH depende do processo de polimerização adotado na sua fabricação e também do iniciador empregado. O polioli nacional, empregado neste estudo, é obtido por

polimerização via radical livre. O peróxido de hidrogênio é usado como iniciador e etanol ou álcool isopropílico, como solvente. Segundo o fabricante o material assim preparado tem uma microestrutura com teores dos isômeros 1,4-trans, 1,2-vinil e 1,4-cis de respectivamente, 60, 20 e 20 %^{5,11}.

A microestrutura da resina PBLH pode ser determinada por ressonância magnética nuclear de prótons (¹HNMR) e de carbono (¹³CNMR) e por análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em solução de CS₂ ou como filme líquido (IR/FL), técnica desenvolvida em nosso laboratório¹⁰⁻¹¹, a partir de um estudo de Haslam com polibutadienos não funcionais⁴, utilizando a região do espectro infravermelho abaixo de 1000cm⁻¹, onde ocorrem as vibrações de deformação fora do plano para ligações olefínicas ("wagging", w-CH=CH-).

O presente estudo apresenta uma avaliação, feita por análise FTIR empregando a técnica de pastilha com brometo de potássio, dos isômeros 1,4-cis, 1,4-trans e 1,2-vinil presentes no segmento flexível do poliuretano preparado a partir de resina PBLH nacional, utilizando as mesmas condições de contorno adotadas na determinação, por meio da análise FTIR empregando a técnica de filme líquido, da microestrutura da resina PBLH, ou seja, considerando que não há significativa sobreposição das absorções dos diferentes isômeros e que os coeficientes de absorção calculados a partir de dados para hidrocarbonetos monoméricos podem ser empregados ([Tabela 1](#))^{4,10-11}.

Tabela 1 – Coeficientes de absorção molar (ϵ) utilizados na análise quantitativa dos isômeros configuracionais do PU baseado em resina PBLH por meio da técnica FTIR empregando pastilha com KBr⁴.

Grupo insaturado	Posição da banda (cm ⁻¹) (ω -CH=CH-).	Coeficiente de absorção (ϵ)
1,4-trans	966	86
1,2-vinil	910	120
1,4-cis	735	25

ϵ é a absorvância de uma camada de 1cm de amostra ou solução contendo 1mol.g de grupo CH=CH por litro

Material e método

Material

Poliuretano preparado com resina PBLH Liquiflex P Lt 12/91 Tb 18, procedência Petroflex, seca por 8 horas sob vácuo; isoforona diisocianato (IPDI), procedência Veba Chemie empregando-se acetil acetato férrico (Fe(AA)₃), procedência Merck, como catalisador, curado em estufa a 50° C¹¹ e estocado em dessecador por 4 anos (PU 50/CVLA). Brometo de potássio, procedência Perkin

Elmer.

Método

Este estudo foi feito utilizando-se o espectrofotômetro Spectrum 2000 Perkin Elmer, região de $4000-400\text{cm}^{-1}$, resolução 4cm^{-1} , ganho 1, 40 varreduras, empregando-se a técnica de pastilha com brometo de potássio (IR/P/KBr 1:400mg) e análise em triplicata.

As bandas analíticas escolhidas foram 966 , 911 e 724cm^{-1} , respectivamente para os isômeros 1,4-trans, 1,2-vinil e 1,4-cis. Foram adotadas as linhas base em $1170-833\text{cm}^{-1}$, para os isômeros 1,4-trans, 1,2-vinil e em $833-644\text{cm}^{-1}$ para o isômero 1,4-cis.

Resultados e Discussão

A [Figura 2](#) mostra os espectros de absorção no infravermelho, usualmente denominados espectros FTIR para indicar que foram gerados num espectrofotômetro do tipo interferométrico, obtidos na análise em triplicata do PU 50/CVLA. As bandas analíticas estão assinaladas.

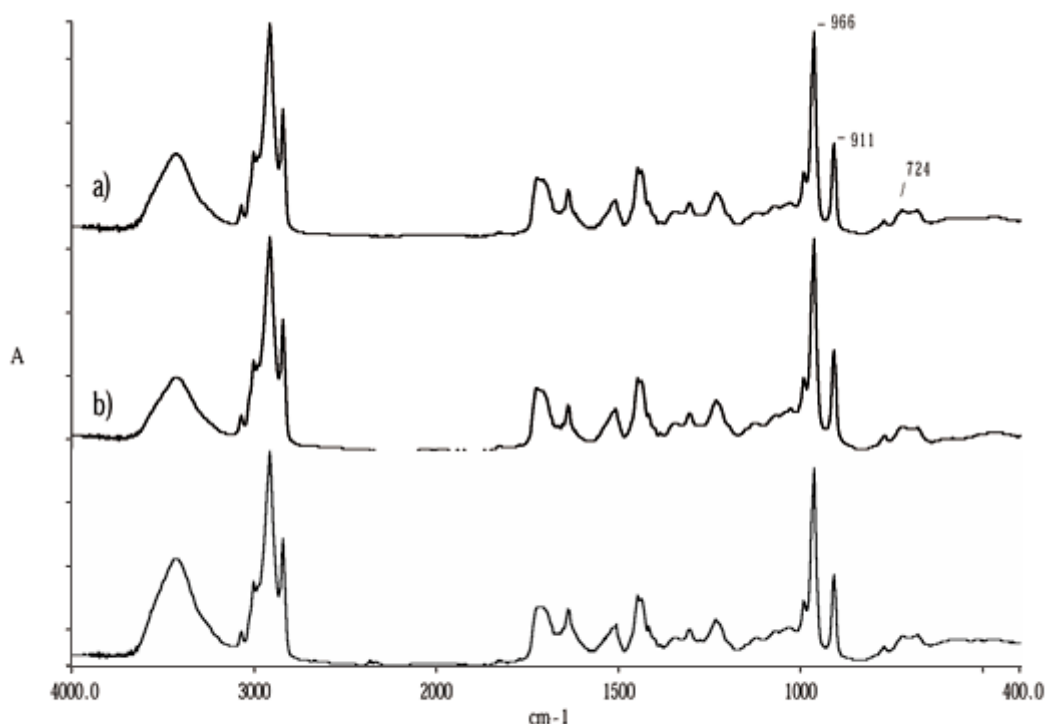


Figura 2 – Espectro FTIR de PU 50/CVLA: a) 1ª determinação, b) 2ª determinação, c) 3ª determinação.

Como pode ser visto na [Figura 2](#) os espectros obtidos são bastante semelhantes entre si evidenciam a repetibilidade da análise em triplicata empregando-se a técnica de pastilha com KBr. Uma dificuldade desta técnica está na preparação da pastilha pois, o PU 50/CVLA é um material borrachoso, exigindo bastante força para ser pulverizado para ser posteriormente misturado com KBr e pastilhado.

A [Tabela 2](#) apresenta os dados relativos à distribuição dos isômeros configuracionais no segmento flexível do PU 50/CVLA preparado a partir do polioli PBLH, determinada por análise FTIR empregando-se a técnica de pastilha com brometo de potássio.

Tabela 2 – Distribuição dos isômeros configuracionais do PU 50/CVLA por análise FTIR– técnica pastilha com KBr.

Isômero	Absorbância*	Teor(%)	Teor mediano(%)	Desvio padrão	Desvio relativo(%)
1,4-trans	0,6026(966) ^a	62,5	62,5	0,8	1,3
	0,5843(966) ^b	60,2			
	0,4054(966) ^c	62,6			
1,2-vinil	0,2670(911) ^a	19,6	20,0	0,2	1,2
	0,2753(911) ^b	20,3			
	0,1786(911) ^c	20,0			
1,4-cis	0,0512(724) ^a	17,9	17,9	0,8	4,2
	0,0539(724) ^b	19,5			
	0,0336(723) ^c	17,3			

* Os valores entre parênteses correspondem à posição dos máximos de absorção dos diferentes isômeros. ^{a,b,c} referem-se respectivamente aos valores obtidos na 1^a, 2^a e 3^a determinações.

A repetibilidade dos resultados da determinação dos isômeros 1,4-trans e 1,2 vinil é boa, ficando dentro do limite de precisão do aparelho (0,1-2%). A determinação do teor do isômero 1,4-cis apresenta um desvio relativo alto (4,2%). A banda de absorção devido a este isômero não é tão intensa e bem definida como as devido as estruturas 1,4-trans e 1,2-vinil, como pode ser visto na [Figura 2](#). Sua posição depende do teor destes grupos e de suas vizinhanças^{3,11}. A sua determinação com precisão portanto, é difícil.

O poliuretano investigado neste estudo, como já citado, foi preparado com resina polibutadiênica (Liquiflex P Lt 12/91 Tb 18) que teve anteriormente sua microestrutura determinada por análise FTIR empregando-se a técnica de filme líquido¹⁰⁻¹¹ tendo sido encontrado os teores dos isômeros 1,4-trans, 1,2-vinil e 1,4-cis respectivamente iguais a 59,4; 20,1 e 20,5%.

Pode-se dizer que o segmento flexível do PU investigado apresenta basicamente a mesma microestrutura do polioli precursor, ou seja, da resina PBLH. A pequena diminuição observada no teor do isômero 1,4-cis e o correspondente aumento do teor do isômero 1,4 trans podem ser atribuídos a uma isomerização cis-trans, processo observado nos estágios iniciais de oxidação de polímeros diênicos⁸. Portanto, podem ser um indicativo que o material, estocado há 4 anos, está começando a apresentar degradação. Assim, a determinação dos diversos isômeros no segmento flexível de poliuretanos a base de resina PBLH, pode ser feita por análise FTIR empregando-se a técnica de pastilha com KBr, para uma avaliação do grau de degradação destes materiais durante estocagem prolongada, ou seja, durante envelhecimento.

Conclusão

Os resultados experimentais de determinação dos teores dos isômeros 1,4-trans, 1,2-vinil e 1,4-cis

do PU 50/CVLA, a base de resina PBLH, mostraram que é possível a determinação da microestrutura do segmento flexível de poliuretanos a base de resinas polibutadiênicas, por análise FTIR empregando-se a técnica de pastilha com brometo de potássio. Também mostraram que o PU 50/CVLA apresenta uma microestrutura semelhante a do poliálcool precursor, ou seja, da resina PBLH, com uma pequena diminuição do teor do isômero 1,4-cis e o correspondente aumento do teor do isômero 1,4 trans. Alterações que podem ser atribuídas a uma isomerização cis-trans, indicam que o material, estocado há 4 anos, está começando a apresentar degradação. Isto sugere que a técnica apresentada neste estudo pode ser empregada para o acompanhamento do envelhecimento de poliuretanos a base de resina polibutadiênica monitorando-se os teores dos diversos isômeros no segmento flexível do material.

Referências bibliográficas

- 1 BOVEY, F.A. *Chain structure and conformation of macromolecules*. New York: Academic Press. 1982. 259p. [[Links](#)]
- 2 GUPTA, D.C.; DEO, S.S.; WAST, D.V.; RAOMORE, S.S.; GHOLAP, D.H. HTPB based polyurethanes for inhibition of composite propellants. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 55, p.1151-1156, 1995. [[Links](#)]
- 3 HAMPTON,, R.R. – Applied infrared spectroscopy in the rubber industry". In: *Rubber chemistry and technology*. New York: John Wiley. 1983. p.587-595. [[Links](#)]
- 4 HASLAM, J.; WILLIS, H.A.; SQUIRREL, D.C.M. *Identification and analysis of plastics*. London: Butterworth, 1981. p.441-445. [[Links](#)]
- 5 HEPBURN, C. Trends in polyurethane elastomers technology. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. São Paulo,1991.p. 156-172. [[Links](#)]
- 6 PECSOK, R.L.; SHELTON, J.R.; KOENIG, J.L. – Fourier transform IR studies of uninhibited autoxidation of elastomers. *Poly. Deg. and Stab.*, v.3, p.161-176, 1981. [[Links](#)]
- 7 PETROFLEX. Liquiflex – Liquid Hydroxyl Terminated Polybutadiene. Catálogo Técnico, 1991. [[Links](#)]
- 8 RABEK,J.F.; LUCKI, J.; RANBY, B. Comparative studies of reactions of commercial polymers with molecular oxygen, singlet oxygen, atomic oxygen and ozone – I. Reactions with 1,4-polybutadiene. *Eur. Polym. J.*, v.18, p.1089-1100, 1979. [[Links](#)]
- 9 SCHRÖDER, E.; MÜLLER, G.; ARNDT, K.F. *Polymer characterization*. Munich: Hanser Publisher. 1988, p 210-217. [[Links](#)]
- 10 TAKAHASHI, M.F. K.; POLITO, W.L. Aplicações da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para especificação isomérica de polibutadienos hidroxilados utilizados na síntese de polímeros PU-propelentes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, n.1, 37-43, 1997. [[Links](#)]
- 11 TAKAHASHI, M.F.K. Sobre a caracterização e utilização de polibutadieno hidroxilado, diisocianato e pré-polímeros na síntese de poliuretanos: para aplicações como propelentes e

proteções térmicas de sistemas de propulsão de foguetes. São Carlos, 1997. 304p. Tese (Doutorado) - USP/São Carlos. [[Links](#)]

12 TANAKA, Y.; TAKEUCHI, Y.; KOBAYASHI, M.; TADAKORO, H. Characterization of diene polymers. I. Infrared and NMR studies: nonadditive behaviour of characteristic infrared bands. *J. Appl. Polym. Sci. Part A-2*, v. 9, p.43-57, 1971. [[Links](#)]

13 WAKE, W.C.; TIDD, B.K.; LOADMAN, M.J.R. *Analysis of rubber and rubber-like polymers*. 3. ed. London: Applied Science Publishers Ltd. 1983. 330p. [[Links](#)]

Recebido em 06.02.2002

Aceito em 26.03.2002