

Poliuretanos elastoméricos: preparação e caracterização de segmento rígido linear e reticulado

Juliana R. Kloss (PQ)^{1*}, Leni Akcelrud (PQ)², Sônia F. Zawadzki (PQ)³.

¹Ioto Internacional, Divisão Masterbatches, Estrada do Cerne, 20088, Campo Magro/PR; ²Laboratório de Polímeros Sintéticos, DQ-UFPR, Caixa Postal 19081, 81531-980, Centro Politécnico, Curitiba/PR; ³Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa, DQ-UFPR. *juliana.kloss@gmail.com.

Palavras Chave: poliuretano elastomérico, segmento rígido, copolímero em bloco.

Introdução

Um poliuretano elastomérico segmentado é definido como um copolímero em bloco, no qual os blocos de características químicas e de massa molares diferentes se alternam na cadeia polimérica através de ligações uretânicas. Esses blocos distintos são chamados segmentos flexíveis e segmentos rígidos^{1,2}. Muitas pesquisas têm demonstrado que há grande influência das características dos segmentos flexíveis e rígidos e da composição do sistema uretânico, no grau de separação de fases e na formação e estrutura dos domínios rígidos^{3,4}. O objetivo deste trabalho foi a preparação e caracterização do segmento rígido (SR), linear e reticulado, visando posteriormente a preparação de poliuretanos elastoméricos biodegradáveis à base de poli(ϵ -caprolactona)diol. Para a reação de preparação do SR linear, foi adicionado o 1,4-butanodiol (BDO) e diisocianato de tolieno (TDI) (1:1 m/m) sob agitação lenta e contínua, à temperatura ambiente durante aproximadamente 5 min. Para as reações reticuladas com glicose (GLU) e sacarose (SAC), inicialmente foi realizada a solubilização destes, em acetona. A quantidade de TDI (1:1 m/m), foi adicionada sob agitação lenta e contínua, em temperatura ambiente, com 4 gotas de octanoato de estanho. O tempo de reação para GLU foi de 10 h e para SAC foi de 15 h. Os produtos obtidos foram lavados com excesso de acetona, filtrados e secos sob vácuo, a 80°C por 24 horas. A caracterização foi realizada através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios-X (DRX).

Resultados e Discussão

A caracterização feita por FTIR revelou a formação dos segmentos rígidos (SRs), conforme esperado. Os dados de perda de massa, obtidos por TGA, permitem indicar que a estabilidade térmica dos SRs é bem menor quando comparada aos poliuretanos. O valor da T_{onset} ficou mais baixo quando comparado aos poliuretanos com BDO e ainda mais evidentes quando comparado com as séries reticuladas (GLU

e SAC), sugerindo que os reticuladores cíclicos (devido ao volume livre das suas moléculas) estão tornando, em pequeno grau, o produto mais termolábil. No que diz respeito à temperatura de perda de massa máxima, foi verificado que o material linear foi mais estável termicamente, devido, provavelmente, ao melhor empacotamento das cadeias, consequência das interações mais efetivas. O termograma de DSC revelou, para a reação do TDI com o BDO, apenas a temperatura de transição vítrea (T_g), a 64°C. Já para os produtos com GLU e SAC, a T_g foi de difícil visualização. Nesses casos, somente foi possível observar duas temperaturas de fusão, uma correspondente ao polímero e a outra referente à GLU ou à SAC, embora em um valor menor do que os obtidos para esses reagentes puros. Na análise de DRX, no SR com BDO foi verificado um halo amorfo e um único pico de cristalinidade em $2\theta = 44^\circ$. Quando relacionado à substância pura, o perfil do halo amorfo se mantém. Já para os SRs com glicose e sacarose foi observada uma diminuição na cristalinidade em relação aos produtos puros. Essas diferenças podem estar relacionadas à introdução das ligações uretânicas.

Conclusões

A síntese e a caracterização dos SRs se demonstraram importante, pois poliuretanos à base de poli(ϵ -caprolactona)diol, irão possuir oxigênio no seu segmento flexível. Isso vai permitir interações entre segmentos de espécies diferentes (rígido com flexível). Como consequência, vai ocorrer maior mistura de fases, diminuindo a ordenação e a cristalinidade, fatores que, em geral, melhoram a biodegradação destes materiais.

Agradecimentos

CNPq, DQ-UFPR, LABPOL.

¹ Santerre, J.P.; Woodhouse, K.; Laroche, G.; Labow, R.S. *Biomaterials*, **2005**, *26*, 7457.

² Hood, M.A.; Wang, B.; Sanda, J.M.; La Scala, J.J.; Beyer, F.L. e Li, C.Y. *Polymer*, **2010**, *51*, 2191.

³ Sánchez-Adsuar, M. S. *Int. J. Adhesion & Adhesives*, **2000**, *20*, 291.

⁴ Silva, G.R. da; Silva-Cunha Jr, A.; Behar-Cohen, F. Ayres, E. e Oréface, R.L. *Polym Degrad Stab*, **2010**, *95*, 491.