

BOLETIM TÉCNICO

Projeto Obtenção de poliuretanos termoplásticos (TPU)
a partir de fontes renováveis (402-25.00/12-2)

RESUMO

Este boletim técnico trata sobre a obtenção de poliuretanos a partir de fontes renováveis, bem como características dos materiais obtidos. em como características dos materiais obtidos.

Prof. Dr. Otávio Bianchi, Prof. Rudinei Fiorio e
Msc. Juliano R. Erzen

O poliuretano:

Os poliuretanos (PU) possuem áreas de aplicação muito amplas, pois apresentam uma extensa faixa de propriedades devido à grande quantidade de matérias-primas adequadas à sua síntese. Os PU são copolímeros constituídos por blocos flexíveis e rígidos, que apresentam propriedades físico-químicas que dependem da constituição de seus blocos. Os blocos flexíveis permitem que o material apresente elasticidade, enquanto o bloco rígido fornece resistência e rigidez ao material. Os PU podem ser termorrígidos ou termoplásticos, ou seja, podem ou não apresentar reticulações.

Os poliuretanos termoplásticos (TPU) pertencem à família dos elastômeros termoplásticos (TPE). Os TPU são copolímeros em bloco, geralmente sintetizados através de reações de polimerização em etapas de diisocianatos, dióis monoméricos e dióis de elevada massa molecular (polióis). Durante a reação de polimerização, os diisocianatos podem reagir com aminas, alcoóis, água e outros compostos contendo hidrogênios ativos. As ligações uretano e ureia contêm grupos -NH- adjacente a um grupo carbonila e oposto a um grupo doador de elétrons, em forma de éter (-O-). O próton nos grupos -NH- do uretano e ureia são reativos. Sob condições moderada a vigorosa de reação, quantidades significativas de alofanatos e biuretos podem ser formados devido as reações entre -NH- e -NCO-. Em reações de polimerização, a formação de alofanatos resulta no surgimento de ramificações na cadeia em crescimento e um desequilíbrio estequiométrico na razão NCO:OH devido ao consumo de dois mols de grupos isocianato por mol de R-OH. A ligação alofanato é termicamente instável e pode dissociar-se em isocianato à temperatura de 150°C ou maior[1, 2].

Este copolímero em bloco é formado por dois tipos de segmentos, um chamado de segmento rígido que é formado por isocianatos e cadeias curtas de dióis, geralmente provenientes de extensores de cadeias, e outro chamado de segmento flexível, formado por dióis de cadeias longas, também conhecidos como polióis. O segmento rígido forma uma fase normalmente cristalina e é responsável pela rigidez do TPU, bem como sua temperatura máxima de utilização. Por outro lado, o segmento flexível geralmente é amorfo e responsável por

controlar as propriedades em baixas temperaturas do TPU. O segmento flexível do TPU atua como uma conexão flexível entre os segmentos rígidos, conforme mostrado na Figura 1.

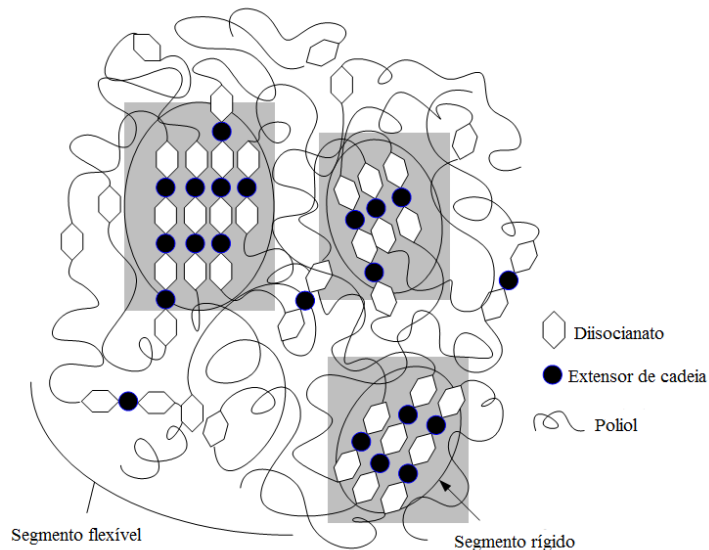


Figura 1. Representação esquemática do TPU

O consumo de poliuretano no estado do Rio Grande do Sul, por exemplo, é amplamente difundido, no setor coureiro calçadista e também na indústria de transformação de polímeros de engenharia. Os poliuretanos termoplásticos (TPU) são caracterizados por serem polímeros de engenharia e possuem cadeias lineares e não apresentam reticulações. Assim, os TPU apresentam como característica a combinação de elasticidade, típica dos elastômeros vulcanizados, com a processabilidade dos polímeros termoplásticos. Os TPU são utilizados na fabricação de componentes eletrônicos, automotivos, calçados e em automação, entre outros, destacando-se devido suas propriedades como resistência a óleos, elevada resistência à abrasão, ao rasgamento e à tração, bem como flexibilidade em baixas temperaturas.

No que diz respeito a balança comercial brasileira, as importações de PU ainda superam muito as exportações. Isso demonstra uma ampla necessidade de desenvolvimento de técnicas para produção de polímeros de modo a tornar o Brasil mais competitivo nesse setor (Figura 2).

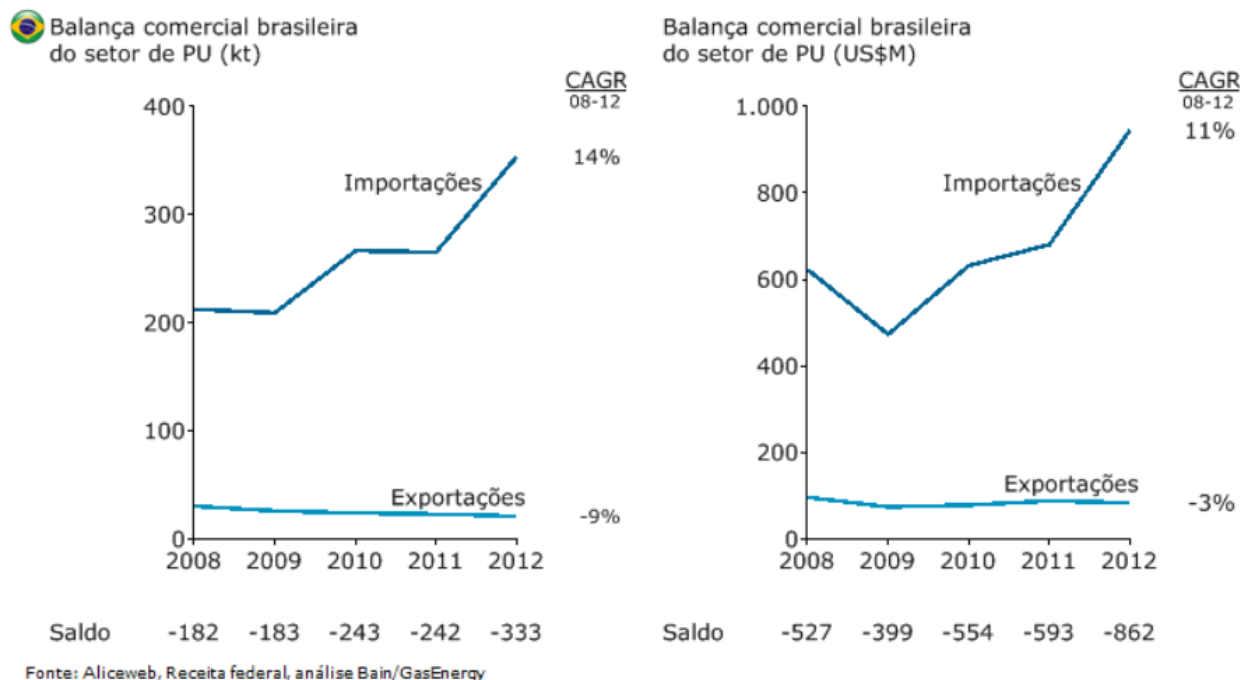


Figura 2. Balança comercial brasileira do setor de PU[5].

Síntese do TPU:

O TPU sintetizado no Brasil é obtido em reações de batelada com posteriores períodos de pós-reação (também chamado de “pós-cura”). No entanto, essa tecnologia é bastante limitada no que diz respeito à obtenção de polímeros com propriedades superiores. As reações via polimerização em batelada originam polímeros com baixo controle reológico e larga distribuição de massa molecular. Dessa maneira, a aplicação desse tipo de material em dispositivos de alto desempenho fica comprometida. Uma solução adotada por muitas indústrias brasileiras é realizar a importação do TPU com melhores propriedades.

Um método particular de obtenção do TPU é a sua síntese por processamento reativo, um método contínuo. Neste método, os monômeros e/ou pré-polímeros são alimentados em uma extrusora, e a polimerização ocorre ao longo do cilindro de uma máquina extrusora [6, 7]. Comparado com os processos de polimerização clássicos (reatores fechados, em batelada), o processamento reativo apresenta como vantagens: maior rendimento, capacidade de transporte e mistura de materiais altamente viscosos, permitindo a síntese de polímeros sem a necessidade

de uso de solventes. No entanto, essa tecnologia é pouco difundida no Brasil, uma vez que grandes multinacionais com origem estrangeiras são detentoras da tecnologia. Em uma reação de obtenção de TPU em elevadas temperaturas, as reações de entre os grupos hidroxilas (poliol) com isocianatos muitas vezes origina na formação de subprodutos, como isocianurato, alofanatos, uretidiona e ureia[1, 2]. Tais subprodutos são indesejáveis e influenciam propriedades reológicas e macroscópicas do polímero, e podem ocasionar em redução de massa molecular.

O sucesso na obtenção de TPUs via extrusão reativa está associada à otimização do processo de polimerização, via catálise e montagem de perfis de roscas adequadas para a reação[6, 7]. Com isso, há minimização das reações secundárias e obtenção de um polímero com características reológicas otimizadas. Assim, como em muitos outros polímeros de uso comum, as características macromoleculares do TPU ditam onde este poderá ser aplicado e qual processamento para obtenção de produtos é mais indicada. Características macromoleculares como tamanho de cadeia, tipos de grupos funcionais, tamanhos de blocos, e distribuição de massa molecular podem ser controladas mediante o uso de diferentes tipos de polióis, tipos e quantidades de catalisadores, extensores de cadeia e condições de síntese (temperatura, velocidade e geometria de rosca, entre outros).

A síntese de poliuretano termoplástico (TPU) utilizando extrusoras tem sido reportada na literatura [6, 7]. Esse tipo de reação ocorre através do crescimento de cadeias em etapas, combinando proporções estequiométricas para produção de polímeros de elevada massa molecular. A literatura comenta que o ponto chave para o sucesso de reação de polimerização é a utilização de duas ou três seções de malaxagem (*kneading zones*), cada uma com 240 milímetros de comprimento precedido por segmentos transporte curto [6]. Os elementos de malaxagem quando combinados em série proporcionam cisalhamento e mistura suficiente para homogeneização e prevenção da formação de gel. Para determinação de um perfil de rosca adequado é necessário levar em consideração características de uma reação de polimerização em etapas, ou seja, só há a formação de polímero com elevada massa molecular ao final da reação. Tal característica faz com que o perfil adequado gere uma elevada contribuição difusional em elevadas conversões de modo a maximizar o fluxo enlogacional e atingir espécies reativas. As

reações de síntese de poliuretano podem ser realizadas utilizando métodos de uma ou duas etapas. No método de uma etapa, todos os reagentes são adicionados na seção de alimentação da extrusora. No método de duas etapas, é realizada a preparação de um pré-polímero com parte do diisocianato. Posteriormente, o pré-polímero, diisocianato e extensor de cadeia são adicionados na extrusora para concluir a polimerização. Em ambos os casos a utilização de catalisador acelera a reação. A reação entre um álcool e um isocianato resulta em uma reação exotérmica com a liberação de aproximadamente 25 kcal/mol; portanto, a reação em duas etapas resulta em menor flutuação de temperatura, já que menos grupos isocianato e hidroxila reagem na extrusora. A maior flutuação de temperatura resulta na formação de polímeros com maior polidispersão[2].

Durante a reação de polimerização do TPU há ocorrência de separação de fases, isso ocorre devido à diferença de energia coesiva dos constituintes utilizados[10]. Dessa maneira, há separação de fases entre os segmentos rígido e flexível (Figura 1). A separação de fases nos TPU pode ser descrita através da teoria de Flory-Huggins[11], e o valor crítico do parâmetro de interação pode ser estimado através dos parâmetros de solubilidade dos segmentos[12]. A separação de fase ocorre rapidamente durante a polimerização. As ligações de hidrogênio formadas entre oxigênio carboxílico o grupo -NH dos segmentos rígidos resultam em uma transição termodinâmica de um estado desordenado homogêneo para um estado ordenado heterogêneo, associado muitas vezes a temperatura de ordem-desordem de blocos. Muitos fatores podem influenciar a separação de fases, como a polaridade dos segmentos, tamanho, cristalinidade e interações inter e intramoleculares, como ligações de hidrogênio[1, 2].

Em termos cinéticos, a reação do grupo -NCO com -OH é espontânea. No entanto, em termos industriais, a obtenção de TPUs não pode ser considerada espontânea, visto que as reações em extrusoras devem ocorrer em tempos de residência que varia de 30-500s. As reações uretânicas comumente são catalisadas com compostos organometálicos, como dibutil dilaurato de estanho (DBTDL). Em termos de reatividade relativa, esta pode chegar a 670 utilizando uma concentração de 0,5% de DBTDL. Outros catalisadores também podem ser utilizados, como as aminas terciárias, por exemplo a 1-N,1-N,3-N,3-N-tetrametilbutano-1,3-diamina (TMBDA), que possui atividade relativa de 160 com 0,5%. Quando estes catalisadores

são combinados, a atividade relativa passa para 700, utilizando 0,1% de DBTL e 0,2% de TMBDA. No geral, devido a espontaneidade da reação de formação de uretano, não há a necessidade de utilização de catalisadores[2].

A obtenção de TPUs como boas qualidades está ligada diretamente com as condições de mistura do sistema. A dinâmica da mistura é muito importante para controlar a miscibilidade ou imiscibilidade do meio reacional[13, 14]. Consequentemente, aumentando as áreas de contato interfacial entre os constituintes do TPU (pré-polímero, polioliol, isocianato e extensor de cadeia) há uma redução do caminho difusional e a produtividade pode ser aumentada. Alguns trabalhos na literatura relatam efeitos sobre mudanças abruptas de taxas de cisalhamento resulta na redução do tamanho de gotas em sistemas de líquidos imiscíveis. Esta observação tem relevância direta para sistemas reativos com monômeros (substâncias) imiscíveis, como é o caso do TPU. A aplicação de forças cisalhantes de forma eficaz contribui diretamente para aumento da conversão em sistemas de processamento reativo imiscível. A Figura 3 ilustra um exemplo de perfil de rosca utilizado na síntese de poliuretano termoplástico. Para esse tipo de processamento são utilizadas extrusoras de duplo fuso co-rotantes com elevadas razões de comprimento/diâmetro (L/D). Nesse projeto, o equipamento usado continha um L/D 48. Na reação de obtenção do TPU são necessários elevados tempos de residência; para esta rosca o tempo médio ficou entre 250-300s. A alimentação pode ocorrer de duas formas: alimentando os monômeros diretamente na extrusora, ou através da alimentação de um pré-polímero que utiliza excesso de grupos –NCO. A utilização de pré-polímeros resulta em TPU com menor índice de polidispersividade de sua massa molecular.

O exemplo de rosca mostrado combina elementos de transporte e mistura. Os elementos de transporte transportam massa com menor nível de cisalhamento. No entanto, para essa rosca são usados elementos de malaxagem com ângulos em 30, 45 e 90°, largos e estreitos, para obter dispersão e distribuição dos reagentes. Com isso ocorre uma maior conversão do polímero formado até o final da extrusora. Para maximização do tempo de residência as velocidades da rosca não podem ultrapassar 200 rpm. O perfil de temperatura para esse tipo de síntese fica entre 160-200°C.

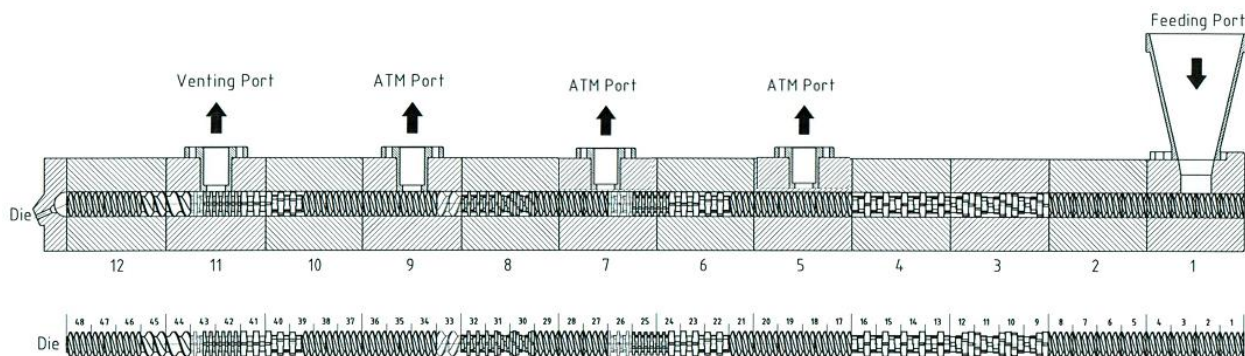


Figura 3. Exemplo de perfil de rosca desenvolvido para síntese do TPU

Muitos polímeros obtidos a partir de fontes renováveis, incluindo os poliuretanos, ainda possuem baixa aceitação no mercado, visto que suas propriedades muitas vezes são inferiores às daquelas de materiais provenientes de matérias-primas de origem petroquímica. Isso se deve principalmente a variação das propriedades dos materiais provenientes de fontes renováveis, e pela falta de estudos para otimização das propriedades dos polímeros obtidos a partir de tais materiais[3]. Outro fator, é que os polímeros obtidos utilizando derivados de ácidos graxos podem apresentar melhorias em sua resistência a hidrólise, fato esse que limita as aplicações do TPU a base de poliéster em aplicações marinhas.

Atualmente os derivados de fontes renováveis têm sido utilizados no Brasil na produção de PUs em forma de espumas. Muitos autores têm mostrado a potencialidade de obtenção de espumas com boas propriedades mecânicas; no entanto, o foco da utilização de insumos de fontes renováveis se dá através da mistura de polióis de fontes petroquímicas com de fontes renováveis em virtude da rota de produção de polióis que acaba gerando moléculas altamente ramificadas e muitas vezes com funcionalidade maior que dois. Uma alternativa para obtenção de polióis com funcionalidade sendo próxima a dois e com maior linearidade é a utilização de ácidos oleicos dimerizados que podem reagir com glicóis ou epóxidos para gerar um polioliol. A Figura 4 ilustra um exemplo de formação de um polioliol a base de óleo de soja. Para esta reação foram utilizados um diácido e glicol. O diácido utilizado é composto de ácidos graxos de óleo de soja que são dimerizados que resultam na estrutura mostrada na Figura 4.

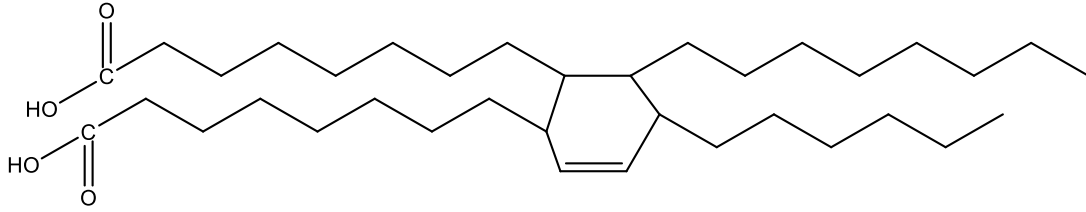


Figura 4. Diácido utilizado na preparação dos polióis a base de óleo de soja.

Esta molécula possui funcionalidade dois ou maior, possui aspecto amarelado e massa molecular de aproximadamente 561 g/mol. Ela é proveniente da dimerização de ácidos graxos via reações de *Diels-Alder*. O diol utilizado foi o etileno glicol, esta molécula possui funcionalidade dois, aspecto de um líquido incolor, massa molecular de 67 g/mol. Sua estrutura é mostrada na Figura 5.

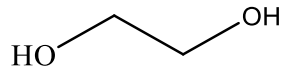


Figura 5. Diol utilizado na preparação dos polióis a base de óleo de soja.

As reações em etapas são reações comumente utilizadas nas indústrias de síntese de polímeros, seja na preparação de polióis, bem como de poliésteres, como o poli(tereftalato de etileno) (PET). Nas reações de poliesterificação um ácido carboxílico reage com um álcool, dando origem a uma nova função química, um éster. Nessas reações ocorre a formação de um equilíbrio dinâmico, pois a cada mol de grupo funcional reagido (ácido e álcool) há a formação de uma molécula de água. Estas reações podem ser autocatalisadas, ou seja, sem a presença de um catalisador, que acelera a reação. A Figura 6 mostra um exemplo de mecanismo de reação de poliesterificação de um álcool e um ácido carboxílico.

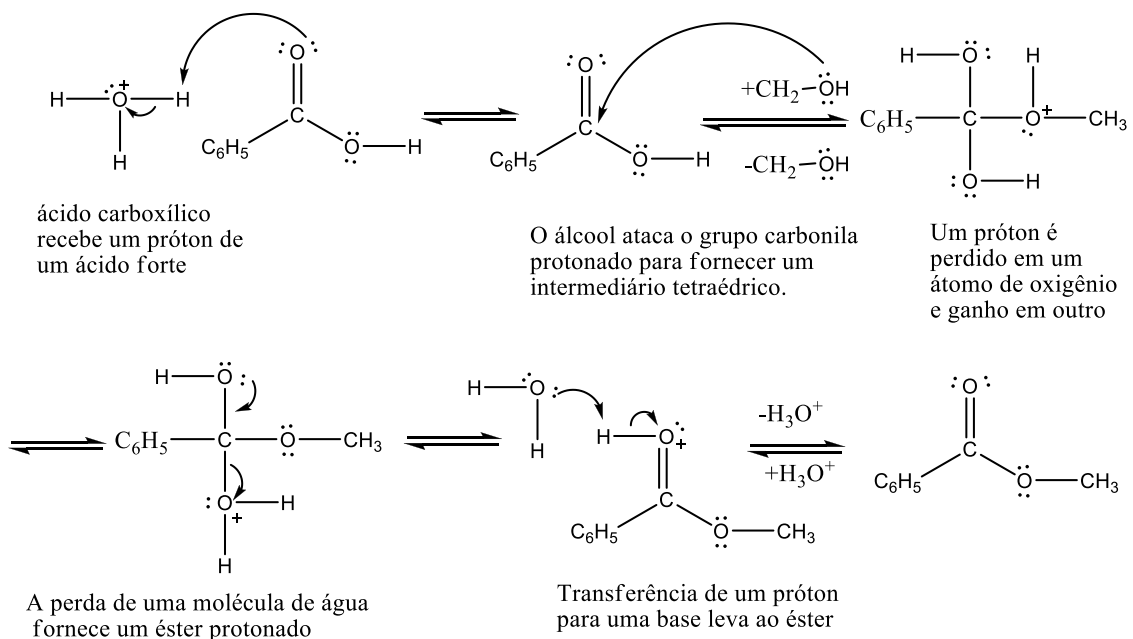


Figura 6. Mecanismo de esterificação

Para a reação entre o diol e o diácido foi utilizada razão molar de 1:3. O diol e diácido foram adicionados no reator e o sistema foi aquecido a 120°C durante 3 horas. Como ocorre a formação de moléculas de água, há necessidade de sua remoção para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos. Essa remoção pode ser feita pela redução da pressão por emprego de vácuo ou destilação azeotrópica utilizando xileno.

Formulação para produção de TPU:

A Tabela 1 mostra um exemplo típico de formulações de TPU que podem ser usadas na indústria. Os poliois mais utilizados na formulação de TPU possuem funcionalidade igual a dois e geralmente índice de hidroxila de 56 mgKOH/g e acidez máxima de 0,5 mgKOH/g. Na Tabela 1 é possível observar que a variação de extensor de cadeia/poliol/isocianato resulta em mudanças relacionadas a quantidade de segmentos rígidos e flexíveis. Por exemplo, a maior quantidade de segmento flexível, resulta em TPUs com menor dureza, que são mais utilizados em adesivos. Já para durezas mais elevadas, as aplicações são mais técnicas como tubos para pneumáticos.

Tabela 1. Formulações dos TPUs em parte em peso (pbw)

Amostra	Poliol (pbw)	Extensor de cadeia 1,4 butanodiol (pbw)	MDI (pbw)	Fase rígida (%)	Fase flexível (%)
TPU1	90	10	39	35	65
TPU2	85	15	52	44	56
TPU3	80	20	66	51	49
TPU4	66	34	103	67	33

Propriedades e características

Os TPUs obtidos a partir de fontes renováveis possuem mais similaridade química no que diz respeito aos grupos uretanos formados. Entretanto são observadas mudanças no que diz respeito a densidade, tensão máxima e alongamento na ruptura quando comparado com um contra tipo similar de fonte petroquímica. Essa diferença é devida a não uniformidade dos segmentos rígidos, uma vez que a constituição do óleo de soja pode sofrer variações. Para esses polímeros é possível utilizar condições semelhantes de processamento de TPU. Para o processamento o material deve ser seco para evitar reação de quebra de cadeia e deterioração de propriedades.

Tabela 2. Propriedades mecânicas e físicas dos TPUs

TPU	Dureza Shore A	Densidade (g/cm ³)	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Fonte renovável	96,8	1,26	31	783
Fonte petroquímica	97,8	1,20	38	945

Em relação ao tamanho médio dos blocos, com os poliuretanos termoplásticos que são obtidos a partir de fontes renováveis apresentam tamanhos de segmentos rígidos maiores e também maior polidispersão dos blocos. A polidispersão é devida a diferença de tamanho dos

ácidos graxos que constituem o polioliol, conforme mostrado nas curvas de espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS) Figura 7.

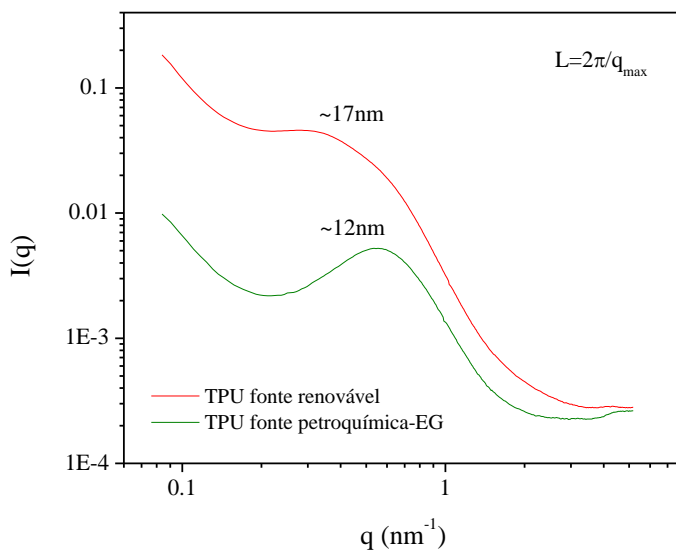


Figura 7. Curvas de SAXS.

Referencias consultadas

1. Ionescu, M., *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. 2005: iSmithers Rapra Publishing.
2. Oertel, G. and L. Abele, *Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing, application, properties*. 1985: Hanser Publishers. Distributed in USA by Scientific and Technical Books, Macmillan.
3. Gandini, A., *Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials*. *Macromolecules*, 2008. **41**(24): p. 9491-9504.
4. Shanks, R. and I. Kong, *Thermoplastic elastomers*. 2012.
5. Company, B. and G. Energy, *Potencial de diversificação da indústria química Brasileira Relatório 4- Poliuretano e seus derivados*. 2014.
6. Janssen, L.P., *Reactive extrusion systems*. 2004: CRC Press.

7. Xanthos, M., *Reactive extrusion: principles and practice*. Hanser Publishers(Germany), 1992, 1992: p. 304.
8. Sharma, V. and P.P. Kundu, *Condensation polymers from natural oils*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(12): p. 1199-1215.
9. Tadmor, Z. and C.G. Gogos, *Principles of polymer processing*. 2013: John Wiley & Sons.
10. Castro, J.M., et al., *Onset of phase separation in segmented urethane polymerization*. Journal of Applied Polymer Science, 1981. **26**(6): p. 2067-2076.
11. Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*. 1953: Cornell University Press.
12. Ryan, A., J. Stanford, and R. Still, *Calculation of solubility parameters of typical structural units present in segmented polyurethanes poly (urethane urea) s and polyureas formed by reaction injection moulding*. Polymer communications, 1988. **29**(7): p. 196-198.
13. Ottino, J., *Lamellar mixing models for structured chemical reactions and their relationship to statistical models; macro-and micromixing and the problem of averages*. Chemical Engineering Science, 1980. **35**(6): p. 1377-1381.
14. Yang, I. and J.D. Lin, *Effects of flow on polymeric reaction*. Polymer Engineering & Science, 2002. **42**(4): p. 753-759.
15. Stone, H.A., B. Bentley, and L. Leal, *An experimental study of transient effects in the breakup of viscous drops*. Journal of Fluid Mechanics, 1986. **173**: p. 131-158.
16. Dworakowska, S., et al., *The role of catalysis in the synthesis of polyurethane foams based on renewable raw materials*. Catalysis Today, 2014. **223**(0): p. 148-156.
17. Tan, S., et al., *Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol*. Polymer, 2011. **52**(13): p. 2840-2846.
18. Guo, A., I. Javni, and Z. Petrovic, *Rigid polyurethane foams based on soybean oil*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **77**(2): p. 467-473.
19. Bueno-Ferrer, C., et al., *Relationship between morphology, properties and degradation parameters of novative biobased thermoplastic polyurethanes obtained from dimer fatty acids*. Polymer Degradation and Stability, 2012. **97**(10): p. 1964-1969.