

Determinação de Índices de Hidroxila em Polibutadienos Hidroxilados e de Grupos NCO em Diisocianatos e Pré-Polímeros por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Marta F. K. Takahashi, Rita de Cássia L. Dutra, Milton F. Diniz e Wagner L. Polito

Resumo: A análise por FTIR foi aplicada para a determinação dos teores de grupos hidroxilas (Ih) em resinas polibutadiênicas hidroxiladas (PBLH) e de grupos NCO (% NCO livre) em diisocianatos e pré-polímeros NCO-terminados. Os resultados encontrados mostram boa concordância com os valores destes índices obtidos pelos métodos clássicos de análise por via úmida.

Palavras-chave: *Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), índice de hidroxila (Ih), índice de NCO (% NCO livre)*

Introdução

A tecnologia de poliuretano foi desenvolvida a partir do trabalho pioneiro de BAYER (1937)¹, com desenvolvimento de isocianatos orgânicos, produzidos industrialmente pela reação entre aminas primárias com cloreto de carbonila. Ao longo dos anos os poliuretanos tornaram-se a mais versátil família de polímeros devido às suas durabilidade, resistência a solventes e propriedades elétricas, térmicas e mecânicas favoráveis.

Novos polióis, copoliésteres, polióis fluorados, polióis amino terminados² e a introdução de isocianatos alifáticos e extensores de cadeia seguros, baseados em dióis e diaminas não cancerígenas³, deram um novo impulso aos poliuretanos. Assim, chegou-se a obtenção de novos produtos como os

sistemas poliuretanos fotopolimerizados com UV, os permeáveis à água, os biocompatíveis e os transparentes, estes com grande aplicabilidade nas áreas aeroespacial, automotiva e militar, devido à sua transparência, resistência mecânica e alta resistência ao impacto³. Esta versatilidade é responsável pelo crescimento de 3-5% ao ano da demanda mundial de poliuretanos.

Vários fatores influem na preparação de poliuretanos: catalisadores, solventes, concentrações dos reagentes e muitas das propriedades físicas dos polímeros resultantes dependem do tipo do polioli e do isocianato usados. Propriedades como resistência ao impacto, alongamento, módulo, fadiga, bem como resistência ao calor, à oxidação e a radiação UV mostram dependência da concentração de grupos uretano, densidade de reticulação, razão NCO/OH e

Marta F. K. Takahashi, Rita de Cássia L. Dutra, Milton F. Diniz - Instituto de Aeronáutica e Espaço - Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, SP, Tel.: (0123) 41-4611 ramais 421/408/724, Wagner Luiz Polito - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

muitas outras variações na estrutura do polímero.

Assim, métodos analíticos, preferencialmente rápidos e fáceis, são necessários para a caracterização dos reagentes e do polímero resultante. Entre esses métodos estão os que permitem a determinação dos índices de hidroxila (Ih) do polioliol e de NCO (% NCO livre) dos isocianatos e pré-polímeros NCO-terminados.

O índice de hidroxila (Ih) é uma medida do conteúdo de hidroxila (OH) no polioliol e é definido em miligrama de hidróxido de potássio por grama de amostra ou em miliequivalente de hidroxila existente em um grama de amostra.

A determinação de Ih de resinas PBLH é costumeiramente feita empregando-se análise por via úmida (método da acetilação) com os grupos OH do polioliol sendo acetilados, à quente, com um excesso de anidrido acético em piridina⁴.

O índice de NCO (% NCO) é uma medida do conteúdo de grupos NCO livres em diisocianatos e pré-polímeros NCO-terminados e é definido em termos percentuais ou seja, gramas de NCO por cem gramas de amostra.

Há muito tempo, foram desenvolvidos métodos de determinação de índices de NCO, especialmente para detecção de isocianatos no ar. Entre eles há os que envolvem amostragem do ar, derivatização dos isocianatos seguida de análise por cromatografia de camada fina (TLC) e cromatografia de alta eficiência (HPLC)⁵⁻¹¹ e há também métodos modificados e/ou adaptados para determinar as formas monoméricas e oligoméricas de isocianatos, muitas vezes empregando a cromatografia por permeação em gel (GPC)^{9,12-13}. O método clássico utiliza análise por via úmida e baseia-se, na reação de grupos isocianatos com grupos amina em excesso, formando uréia. O excesso da amina é dosado por titulação com ácido^{14,15}.

Os métodos clássicos de determinação de índices de OH (acetilação) e NCO (dibutilamina) embora forneçam bons resultados, são trabalhosos, demorados e consomem grandes quantidades de reagentes e amostra. Surge assim a necessidade de encontrar métodos mais rápidos e econômicos.

Sabe-se que a espectroscopia no infravermelho pode ser utilizada na análise qualitativa de PBLH, isocianatos e pré-polímeros NCO-terminados com base na posição e forma das absorções atribuídas

aos grupos OH (PBLH) e NCO (isocianatos e seus pré-polímeros)^{15,16}. GRETH, em 1965^{16,17}, tentou determinar teores de NCO em espumas de poliuretano por infravermelho, empregando pastilhas de KBr. Em 1972, TOMPA¹⁸ utilizou análise por infravermelho para determinação de índices de hidroxila e carboxila em resinas funcionalizadas.

No presente trabalho, pesquisou-se a adaptação do método de TOMPA¹⁸ para a determinação de Ih de resinas PBLH nacionais empregadas no setor aeroespacial¹⁹. Também foi desenvolvido um método FTIR, em solução, para detecção dos índices de NCO em diisocianatos e pré-polímeros NCO-terminados²⁰.

A espectroscopia no infravermelho é reconhecidamente uma técnica poderosa para análise qualitativa, mas pode ser muito mais útil e empregada com sucesso em análise quantitativa, apesar de necessitar amostras-padrão e não permitir a transferência de dados de padronização entre equipamentos diferentes²¹, o que pode ser considerado uma desvantagem.

As determinações quantitativas por infravermelho são baseadas na Lei de LAMBERT-BEER²¹⁻²². Esta lei relaciona absorção (A) de um feixe de radiação monocromática que passa através da solução com um componente, com a concentração deste componente (c) e com o percurso ótico(b), por meio da relação.

$$A = abc \quad (1)$$

Antes da construção da curva de padronização, em que a absorvância (A) é colocada graficamente em função da concentração (c) e, da análise das amostras nas mesmas condições experimentais adotadas na padronização é necessário selecionar:

- 1) Solvente - deve solubilizar a amostra sem reagir com ela;
- 2) Banda analítica - preferencialmente uma banda intensa, fina e isolada;
- 3) Espessura da célula - deve ser adequada para fornecer bons espectros no intervalo de concentração escolhido;
- 4) Amostras-padrão - é ideal serem da mesma natureza das amostras;
- 5) Intervalo de concentração - usualmente soluções diluídas.

Experimental

Materials

Amostras Padrão:

a) resinas polibutadiênicas hidroxiladas (PBLH) *Liquiflex* Lt 16/89 tb 10 (0,74meg/g); Lt 12/91 tb 12 (0,69 meg/g) e Lt 19/90 tb 01B (0,84 meg/g) todas de procedência *Petroflex*;

b) TDI GLG 08/09 - *Pronor* (47,95% NCO); IPDI - *Veba Chemie* (36,75% NCO; MDI ISO 183 - *Sintenor* (26,25% NCO) e DDI - *General Mills Chemical Inc.* (13,85% NCO).

Amostras com teores de OH e NCO desconhecidos:

a) resinas *Liquiflex* Lt 12/91 tb 09; tb 16 e tb 20, Lt 33, Lt 36, Lt 42, H47/91, P Lt 12/91 tb 18 e Lt 43/92 tb 10 todas de procedência *Petroflex* e resina PBLH 05/93 cedida pelo Instituto de Pesquisa da Marinha - IPqM;

b) DDI lote antigo; TDI cedido pela Usina Cel Abner (UCA); os pré-polímeros NCO-terminados preparados com resina polibutadiênica hidroxilada, *Liquiflex P* Lt 12/91 tb 18 - *Petroflex* (PBLH) e os diisocianatos estudados: PBLH + TDI (~6%); PBLH + TDI (~9%); PBLH + TDI (~12%); PBLH + IPDI (~4%); PBLH + IPDI (~6%); PBLH + IPDI (~9%); PBLH + MDI ISO 183 (~4%); PBLH + MDI ISO 183 (~7%), PBLH + DDI (~4%) e PBLH + DDI (~7%).

Análise Quantitativa

A análise quantitativa por FTIR foi feita em solução de dissulfeto de carbono (CS_2) para determinação dos índices de hidroxila (Ih) e de tetracloreto de carbono (CCl_4) para os índices de NCO.

Os métodos de comparação, análise via úmida, foram a acetilação⁴ e o método da dibutilamina¹⁴⁻¹⁵ respectivamente para a determinação dos índices de hidroxila e NCO.

Na análise por FTIR os espectros (no mínimo três para cada solução) foram obtidos no espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) modelo 1750, *PERKIN-ELMER* (região de 4000-500 cm^{-1} , ganho 1, resolução 4 cm^{-1} , 40 varreduras) utilizando células fechadas de KBr - 1mm de espessura e NaCl - 0,097mm de espessura respectivamente para a determinação dos índices de hidroxila e NCO.

As curvas de padronização, foram construídas com os valores medianos de absorvância²² em função da

concentração em gL^{-1} dos grupos OH (C_{OH}) ou NCO (C_{NCO}). Os valores de absorvância foram obtidos por meio do comando "calc" do aparelho, que transforma os valores de transmitância (T) em absorvância (A), fornecendo desta forma a intensidade do pico. Para isso o ponto de linha base foi tomado sempre em 3373 cm^{-1} (índice OH) e em 2482 cm^{-1} (% NCO) com o valor de T obtido da tabela de picos e os picos analíticos em 3615 cm^{-1} (índice de OH) e em 2265, 2256, 2271 e 2271 cm^{-1} respectivamente para TDI, IPDI, MDI ISO 183 e DDI e seus respectivos pré-polímeros NCO-terminados, com os valores de T obtidos da mesma forma.

Resultados e Discussão

Os solventes CS_2 e CCl_4 foram escolhidos por não apresentarem absorções significativas nas regiões de interesse, ou seja, na região de absorção dos grupos OH (CS_2) e NCO (CCl_4).

Os pré-polímeros NCO-terminados foram preparados reagindo resina polibutadiênica hidroxilada (PBLH) com excesso dos diisocianatos, sob atmosfera inerte e à temperatura ambiente para os pré-polímeros a base de MDI ISO 183 e à 65°C para os demais pré-polímeros²⁰.

Determinação de Ih por FTIR

A Figura 1 mostra alguns dos espectros FTIR parciais de soluções de resinas PBLH em CS_2 , utilizadas na construção da curva de padronização.

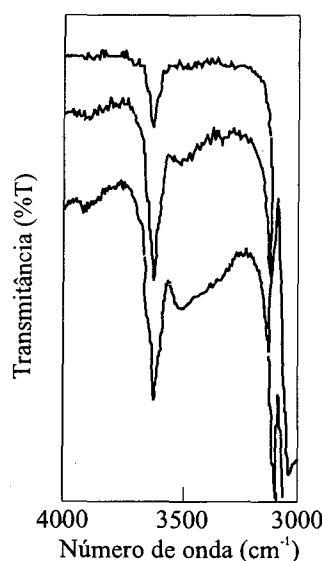


Figura 1. Espectros FTIR parciais de soluções de *Liquiflex* Lt 16/89 tb 10 em CS_2 : a) 2,5%; b) 10,0%; c) 20,0%.

A concentração, em g L^{-1} , de grupos OH (C_{OH}) foi calculada a partir da relação:

$$C_{\text{OH}} = (\% \text{ p/v}) \times 10 \times I_h \times \text{meq OH} \quad (2)$$

Nesta equação, % p/v representa a concentração da resina em CS_2 , I_h é o índice de hidroxila, em meq/g, da resina e meq OH é o miliequivalente do grupo OH, ou seja 0,017g/meq.

Na Tabela 1 estão os valores medianos de absorvância (A_{3615}) para as diversas soluções de concentrações conhecidas das resinas PBLH empregadas como amostras-padrão. A mediana foi adotada em vez da média aritmética pois dados da literatura²² sugerem a sua utilização para um pequeno número de valores experimentais.

Os desvios padrão²², para as medidas de absorvância (A_{3615}) destas resinas são pequenos, bem como os desvios relativos. Estes estão em torno de 1,2% (mediana) e dentro dos limites de precisão (0,1 - 2,0%) do registro do instrumento²²⁻²³.

A curva de padronização (C_{OH} vs A_{3615}) construída a partir destes dados e mostrada na Figura 2 é uma reta representada pela equação:

$$A_{3615} = 0,0373 + 0,188 C_{\text{OH}} \quad (3)$$

O coeficiente da correlação desta reta é 0,989.

Tabela 1. Valores de absorvância para as soluções de concentrações conhecidas de resinas PBLH em CS_2

Concentração de resina (% p/v)	Concentração OH (g L^{-1})	Absorvância (A_{3615})	Desvio padrão	Desvio relativo (%)
2,5 ^a	0,314	0,083	0,001	1,2
5,0 ^a	0,630	0,144	0,002	1,4
7,5 ^b	0,944	0,206	0,005	2,4
8,0 ^b	0,938	0,220	0,0006	0,3
8,0 ^a	1,006	0,217	0,003	1,4
8,0 ^c	1,142	0,254	0,009	3,5
10,0 ^b	1,173	0,272	0,007	3,3
10,0 ^a	1,260	0,273	0,003	1,1
11,0 ^b	1,290	0,296	0,007	2,4
11,0 ^a	1,571	0,323	0,002	0,6
12,0 ^b	1,408	0,315	0,003	1,0
12,5 ^a	1,575	0,343	0,004	1,2
13,0 ^b	1,525	0,327	0,003	0,9
15,0 ^b	1,760	0,380	0,005	1,3
15,0 ^a	1,870	0,393	0,004	1,0
17,5 ^a	2,205	0,444	0,003	0,7
20,0 ^a	2,520	0,492	0,003	0,6

a - Resina *Liquiflex* Lt 16/89 tb 10 (0,74 meq/g);
b - Resina *Liquiflex* Lt 12/91 tb 12 (0,69 meq/g);
c - Resina *Liquiflex* Lt 19/90 tb 01 B (0,84 meq/g).

Tabela 2. Determinação de I_h em resinas PBLH por FTIR e via úmida.

Material	FTIR				Via úmida		
	A_{3615} (Mediana)	I_h	Desvio padrão	Desvio relativo (%)	I_h	Desvio padrão	Desvio relativo (%)
Liquiflex Lt 12/91 tb09	0,315	0,72	0,02	2,4	0,73	0,007	0,9
Liquiflex Lt 12/91 tb12	0,315	0,73	0,01	1,3	0,69	0,01	2,0
Liquiflex Lt 12/91 tb16	0,318	0,73	0,01	1,6	0,71	0,01	1,9
Liquiflex Lt 12/91 tb20	0,310	0,71	0,006	0,8	0,70	0,003	0,5
Liquiflex Lt 9/91 tb01 B	0,360	0,84	0,02	1,8	0,84	0,01	1,2
Liquiflex 33	0,300	0,68	0,01	1,4	0,68	0,01	2,0
Liquiflex 36	0,292	0,66	0,01	2,0	0,68	0,007	1,0
Liquiflex 42	0,302	0,69	0,01	1,4	0,69	0,003	0,5
Liquiflex H Lt 47/91	0,364	0,85	0,01	1,1	0,83	0,006	0,8
Liquiflex P Lt 12/91 tb18	0,316	0,73	0,01	1,4	0,70	0,003	0,5
Liquiflex Lt 43/92 tb10	0,316	0,73	0,01	1,6	0,72	0,006	0,8
PBLH 05/93 - IPqM	0,365	0,85	0,01	1,4	0,85	0,004	0,5

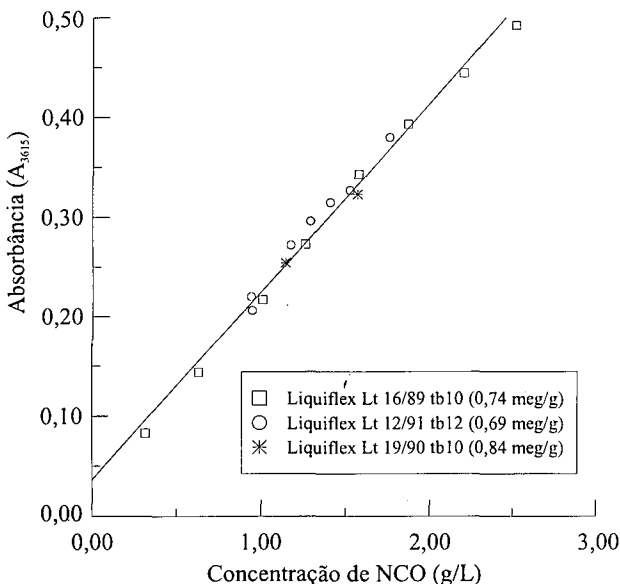


Figura 2. Curva de padronização com resinas *Liquiflex* (0,69; 0,74 e 0,84 meg/g).

A curva de padronização obtida foi testada analisando-se uma série de resinas PBLH usando soluções em CS₂ a 12% p/v e comparando-se os valores de I_h obtidos com os encontrados usando o método clássico de análise por via úmida (acetilação)⁴.

A Tabela 2 mostra os valores medianos de I_h obtidos nos dois métodos e seus respectivos desvios²².

Os valores de I_h determinado por meio dos dois métodos são concordantes. O desvio relativo do método FTIR, 1,4% (valor mediano), apesar de um pouco

superior ao do método via úmida, 0,8% (valor mediano), está dentro do limite de precisão (0,1 - 2%) do registro do instrumento^{22,23}. Este fato pode decorrer da interação residual dos grupos OH (OH associado). Isto porém, não inviabiliza o método FTIR, possuidor de vantagens adicionais como rapidez e baixo custo.

Determinação do teor de NCO por FTIR

A Figura 3 mostra alguns espectros FTIR parciais das soluções em CCl₄ dos diisocianatos utilizados na construção das curvas de padronização para determinação de índices de NCO por FTIR.

As concentrações dos grupos NCO, em gL⁻¹ (C_{NCO}) das várias soluções dos diferentes diisocianatos foram calculadas usando a expressão:

$$C_{NCO} = \frac{\%p/v \times \%NCO}{10} \quad (4)$$

onde % p/v representa a concentração do diisocianato em CCl₄ e % NCO o índice de NCO livre do diisocianato, usualmente determinado por via úmida (método dibutilamina)¹⁴⁻¹⁵.

Na Tabela 3 estão os valores medianos²² de absorbância das diversas soluções de concentrações conhecidas dos diisocianatos DDI, IPDI, MDI ISO 183 e TDI, escolhidos como padrões.

Estes dados forneceram as quatro curvas distintas e muito bem definidas mostradas na Figura 4 e Tabela 4.

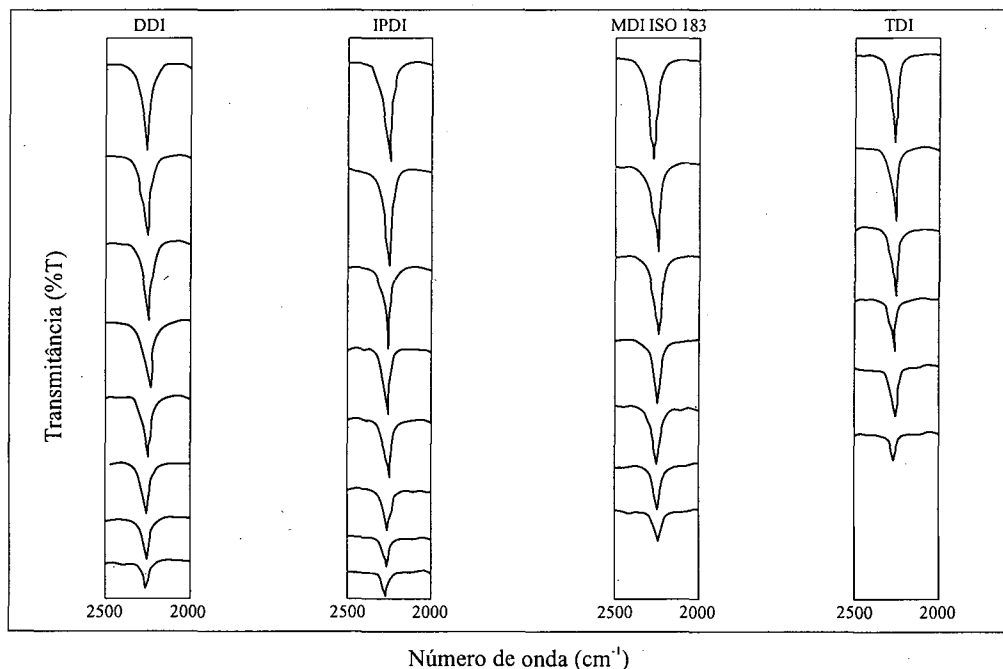


Figura 3. Espectros FTIR parciais das soluções, à várias concentrações em CCl₄.

Tabela 3. Valores de absorvância para soluções conhecidas dos diisocianatos em CCl_4

Diisocianato	Concentração		Absorvância (mediana)	Desvio padrão	Desvio relativo (%)
	Diisocianato (% p/v)	NCO ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			
DDI ^a	0,250	0,346	0,076	0,001	1,0
	0,500	0,693	0,143	0,001	0,7
	0,750	1,039	0,211	0,001	0,3
	1,000	1,385	0,289	0,003	1,1
	1,250	1,731	0,343	0,002	0,7
	1,500	2,078	0,419	0,002	0,5
	1,750	2,424	0,473	0,002	0,3
	2,000	2,770	0,557	0,005	0,9
IPDI ^b	0,048	0,176	0,057	0,002	3,2
	0,107	0,393	0,108	0,001	1,0
	0,200	0,735	0,195	0,001	0,6
	0,302	1,110	0,286	0,002	0,6
	0,403	1,481	0,375	0,003	0,7
	0,504	1,852	0,459	0,001	0,2
	0,753	2,767	0,693	0,007	1,0
	0,999	3,671	0,912	0,003	0,4
MDI ISO 183 ^c	0,100	0,270	0,097	0,002	1,8
	0,200	0,540	0,170	0,002	1,0
	0,300	0,810	0,247	0,002	0,7
	0,400	1,080	0,323	0,003	1,0
	0,550	1,480	0,444	0,001	0,2
	0,650	1,750	0,516	0,001	0,3
	0,750	2,020	0,586	0,003	0,5
	1,000	2,700	0,775	0,004	0,5
TDI ^d	0,050	0,240	0,093	0,003	2,9
	0,100	0,480	0,187	0,001	0,4
	0,150	0,719	0,268	0,001	0,5
	0,200	0,959	0,349	0	0
	0,250	1,199	0,438	0,002	0,5
	0,310	1,486	0,540	0,03	0,6

OBS.: Máximos de absorção em: a) 2271cm^{-1} ; b) 2256cm^{-1} ; c) 2271cm^{-1} ; d) 2265cm^{-1} .

Cada diisocianato investigado apresentou uma excelente relação linear entre a absorvância e a concentração de grupos NCO (R entre 0,999 e 1) satisfazendo individualmente o requisito de uma análise quantitativa por FTIR, a lei de LAMBERT-BEER^{21,22} e permitindo a determinação de índices de NCO, mas apenas de outras amostras suas e de seus pré-polímeros NCO-terminados (Tabela V).

Como as influências externas²¹: estado físico (solução), solvente (CCl_4), temperatura (ambiente), espessura da célula (0,097mm) foram as mesmas para todas as medidas ou seja, as condições experimentais foram idênticas, esse comportamento, a que se denominou “efeito matriz”, deve decorrer das diferenças estruturais dos diiso-

cianatos, mais precisamente das diferentes vizinhanças dos grupos NCO nos diiso-cianatos estudados.

Este efeito também pode ser visualizado nos dados de absorvidade média (a) dos grupos NCO nos vários diisocianatos, em solução de CCl_4 . Estes valores estão na última coluna da Tabela IV e representam o valor mediano das absorvidades, para cada diisocianato, calculadas a partir dos mesmos valores de absorvância e concentração de grupos NCO, em $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizados na construção das curvas de padronização e da espessura da célula usada²². A menor absorvidade (2,09) foi observada nos grupos NCO de DDI, seguidas das absorvidades observadas nos grupos NCO de IPDI (2,64); MDI ISO 183 (3,09) e TDI (3,80).

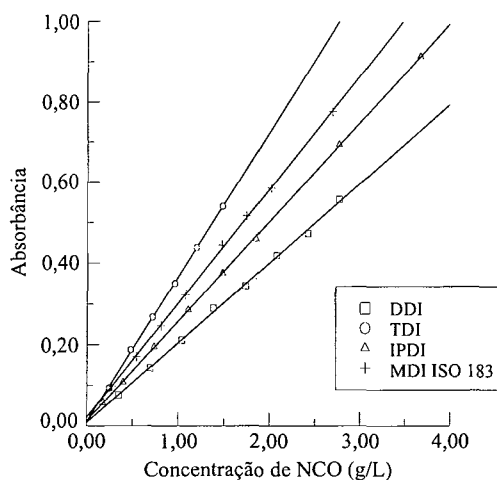


Figura 4. Curvas de padronização de: DDI, IPDI, MDI ISO 183 e TDI

Tabela 4. Comparação das curvas de padronização obtidas com os diferentes diisocianatos investigados

Diisocianato	Natureza dos grupos NCO	Reta obtida	R*	Absortividade do grupo NCO em CCl ₄ (a)
		Equação		
DDI	Ligados a carbono parafínico	$A_{2271} = 0,009 + 0,196 C_{NCO}$	0,999	2,09
IPDI	Um grupo ligado a -CH ₂ e outro ao anel cíclico	$A_{2256} = 0,013 + 0,245 C_{NCO}$	0,999	2,64
MDI ISO 183	ligados ao anel aromático mas em equilíbrio com uma carbodiimida	$A_{2271} = 0,02 + 0,280 C_{NCO}$	1,000	3,09
TDI	Ligados ao anel aromático	$A_{2265} = 0,011 + 0,356 C_{NCO}$	0,999	3,80

*Coeficiente de Correlação

Na Tabela 5 estão os valores dos teores de NCO em diisocianatos e pré-polímeros NCO-terminados determinados, pelo método FTIR desenvolvido neste estudo e pelo método clássico, (dibutilamina^{14,15}). O teor de NCO nos pré-polímeros NCO-terminados foi calculado por meio da relação:

$$\% \text{ NCO} = \frac{C_{\text{NCO}}}{C_{\text{prep}}} \times 100 \quad (5)$$

A C_{NCO} foi determinada usando a curva de padronização adequada e C_{prep} é a concentração do pré-polímero, em gL^{-1} .

Tabela 5. Determinação do teor de NCO em diisocianatos e pré-polímeros NCO-terminados por FTIR e via úmida

Material	FTIR				Via úmida			
	% NCO	% NCO Mediana	Desvio padrão	Desvio relativo (%)	% NCO	% NCO Mediana	Desvio padrão	Desvio relativo (%)
DDI LOTE ANTIGO ^a	12,55				12,68			
	12,72	12,72	0,05	0,5	12,72	12,73	0,02	0,1
	12,72				12,73			
PBLH+DDI (~3%) ^a	2,11				2,63			
	2,12	2,12	0,02	0,1	2,69	2,69	0,05	2,0
	2,15				2,79			
PBLH+DDI (~5%) ^a	4,91				4,27			
	4,97	4,97	0,02	0,4	4,28	4,27	0,01	0,2
	4,97				4,30			
TDI CEDIDO	47,01				47,91			
PELA UCA ^b	47,73	47,73	0,3	0,6	47,91	47,91	0,03	0,07
	47,91				48,01			
PBLH+TDI (~9%) ^b	8,15				8,37			
	8,17	8,17	0,02	0,2	8,63	8,63	0,2	1,5
	8,20				8,76			
PBLH+TDI (~12%) ^b	10,98				10,89			
	11,01	11,01	0,02	0,2	11,29	11,29	0,6	4,8
	11,04				12,49			
PBLH+IPDI (~4%) ^c	3,85				3,01			
	3,88	3,88	0,01	0,3	3,06	3,04	0,04	1,3
	3,88				3,12			
PBLH+IPDI (~6%) ^c	5,50				6,20			
	5,63	5,63	0,04	0,8	6,23	6,23	0,02	0,03
	5,68				6,26			
PBLH+IPDI (~9%) ^c	8,43				8,55			
	8,84	8,84	0,02	2,4	8,61	8,61	0,1	1,2
	9,05				8,85			
PBLH+MDI ISO 183 (~4%) ^d	3,63				3,32			
	3,70	3,70	0,02	0,6	3,38	3,38	0,06	1,7
	3,70				3,49			
PBLH+MDI ISO 183 (~7%) ^d	6,67				6,66			
	6,74	6,74	0,06	0,9	6,72	6,72	0,08	1,2
	6,84				6,89			

OB.S.: Curvas de padronização com: a) DDI, b) TDI, c) IPDI, d) MDI ISO 183

O método de determinação de NCO por FTIR mostrou uma maior precisão que o método clássico. Seu desvio relativo ficou entre 0,1-0,9%, com um valor atípico (2,4%) e a mediana em 0,6% enquanto que no método da dibutilamina os desvios ficaram entre 0,07 a 4,8%, com uma mediana em 1,2%. O método clássico quando aplicado à pré-polímeros NCO-terminados apresenta problemas de visualização do ponto de viragem devido a emulsão leitosa formada por estas amostras nos solventes utilizados na análise.

Assim embora o método FTIR necessite curvas de padronização específicas, suas outras vantagens, pequena quantidade de amostras e solventes, precisão, rapidez e baixo custo tornam-no uma técnica viável para determinação de teor de NCO em diisocianatos e pré-polímeros NCO-terminados.

Conclusão

Os estudos desenvolvidos mostraram que a análise instrumental (FTIR) apesar de requerer amostras-padrão e não permitir a transferência de dados de padronização entre diferentes equipamentos, pode substituir com vantagens a análise via úmida na determinação de índices de hidroxila (acetilação) e de NCO (dibutilamina).

O método FTIR fornece resultados com precisão equivalente (Ih) ou superior (% NCO) aos métodos clássicos e dentro do limite de precisão do instrumento 0,1 - 2%²¹⁻²³ e tem as vantagens adicionais de ser rápido, de baixo custo, requerer pequenas quantidades de amostras e solventes, CS₂ (Ih) e CCl₄ (% NCO); além de submeter o analista a níveis mais baixos de toxicidade.

Por essas vantagens, estes métodos podem ser de grande ajuda em indústrias e centros de pesquisas, especialmente os que trabalham com poliuretanos, para a caracterização de matérias-primas (resinas e isocianatos) e controle de produtos (ex.: pré-polímeros NCO-terminados).

Agradecimentos

Os autores agradecem os apoios, financeiro do CNPq e técnico dos laboratórios de Apoio Químico(CAQ) e de Síntese(CLS) do IAE/CTA e da Firma Pronor (doação do MDI ISO 183).

Referências Bibliográficas

1. Bayer, O. - *Angewandte Chemie* A59 (9), 257-288 (1947)
2. Scheneider, N.S.; Brunette, C.M.; HSU, S.L.; McKNIGHT, W.J. - *Advances in Urethane Sci. and Technol.* vol. 8, 49 (1981);
3. Hepburn, C. - *Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros - S. Paulo - SP* - 156-172 (1991);
4. Arco Chemical Company Product Bulletin - ARCO R & E n° 7075 - *Poly bd Liquid Resins - Analytical Procedure* - pág. 1 a 3 (1977);

5. Keller, J.; Sandridge, R.L. - *Anal Chem.* 51 (11), 1868-1870 (1970);
6. Dunlap, K.L.; Sandridge, R.L.; Keller, J. - *Anal. Chem.* 48 (3) 497-499 (1976);
7. Sango, C.; Zimerson, E. - *J. Liq. Chromatogr.* 3 (7), 971-990 (1980);
8. Graham, J.G. - *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 18, 384-387 (1979);
9. Bagon, D.A.; Hardy, H.L. - *J. Chromatogr.* 152(2) S60-4 (1980);
10. Simon, P.; Moulut, O. - *J. Liq. Chromatogr.* 11 (9&10) 2071-2089 (1988);
11. Rastogi, S. C. - *Chromatographia* vol. 28 n° 1/2, 15-18 (1989);
12. Goetz, H. - *HPLC Application Brief* n° 12-5954-0809. Hewlett Packard (1983);
13. Taymaz, K. - *J. Liq. Chromatogr.* 9 (15), 3347-3356 (1986);
14. ASTM - vol. 09.02; D. 1638 (1985);
15. Kondyurin, A.; Klyachkin, V. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 1385-1393 (1994);
16. Urbanski, J.; Czerwinski, W.; Janicka, K.; Majeska, F.; Zowall, H. - "Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics". Ellis Horwood Limited; 329 (1977);
17. Greth, G.G.; Smith, R.G.; Rudkin Jr, G. O. - *J. Cell Plastics*, 1, 159-166 (1965);
18. Tompa, A.S. - *Anal. Chem.* 44 (3) 628-630 (1972);
19. Dutra, R. C. L.; Diniz, M. F. - *Relatório Técnico - Doc. AQI-RT-024/91 - CTA/IAE/AQI* (1991);
20. Takahashi, M.F.K.; Diniz, M.F. - *Relatório Técnico - DOC-AQI-001-RT/95 - CTA/IAE/AQI*;
21. Smith, A.L. - "Applied Infrared Spectroscopy", John Willey & Sons (1979);
22. Horak, M.; Vitek, A. - "Interpretation and Processing of Vibrational Spectra", John Willey & Sons (1978);
23. Perkin-Elmer - *Model 1750 Infrared Fourier Transform Spectrometer Operator's Manual*, 1984, vii.