

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE NANOARCILLA EN LA CINÉTICA DE CURADO DE UN POLIURETANO BASADO EN PBHT

J. A. BOCCHIO*, J. C. QUAGLIANO

División Síntesis Química, Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF), Villa Martelli, Provincia de Buenos Aires, Argentina. Correo electrónico: jboocchio@citedef.gob.ar

Recibido: Julio 2016; Aceptado: Noviembre de 2016

RESUMEN

El polibutadieno hidroxil terminal (PBHT) es un polímero ampliamente utilizado como ligante en propulsores sólidos. Los poliuretanos (PU) basados en PBHT son utilizados como recubrimiento protector de los motores cohete ("inhibiciones"). En ciertos casos, nanoarcillas son agregadas a estas formulaciones para mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas, por esto es importante conocer si las mismas afectan el curado del poliuretano, ya que es un parámetro importante desde el punto de vista operativo. Con este objetivo se estudió la cinética de curado de una formulación compuesta por PBHT/MRG/IPDI y contenido de nanoarcilla (*Cloisite 20A*) que iba de 0 a 10%. El parámetro utilizado para comparar las cinéticas fue la energía de activación del proceso y el mismo fue calculado mediante los métodos de *Ozawa* y de *Kissinger* por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados obtenidos mediante esta técnica muestran que la energía de activación del proceso de curado varía con la concentración de nanoarcilla, obteniéndose un máximo en 2,5% para luego bajar a un valor constante.

Palabras claves: PBHT, DSC, cinética de curado, nanoarcilla *Cloisite 20A*

ABSTRACT

Hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) is a polymer widely used as binder in solid propellants. HTPB-based polyurethanes (PU) are used as protective coating of rocket motor tubes ("liners"). In some cases nanoclays are added to these formulations to improve their mechanical and thermal properties. It is important to know whether nanoclays affect curing of polyurethanes as it is an important parameter from the operational point of view. We studied the curing kinetics of a formulation consisting of PBHT / MRG / IPDI and content of nanoclay (*Cloisite 20A*) ranging from 0 to 10%. The parameter used to compare the kinetics was the activation energy of the process and this was calculated by the methods of *Osawa* and *Kissinger* using Differential Scanning Calorimetry (DSC). The results obtained by this technique showed that the activation energy of the curing process varied with the concentration of nanoclay, obtaining a maximum at 2.5% to diminish at higher concentrations up to constant values.

Key words: HTPB, DSC, Curing kinetics, *Cloisite 20A* nanoclay

INTRODUCCIÓN

Los poliuretanos son polímeros de uso masivo en distintas áreas y aplicaciones cotidianas y de ingeniería. Pueden ser clasificados en dos grupos: poliuretanos termoestables y poliuretanos termoplásticos, según si degradan antes de fluir o si fluyen antes de degradarse, respectivamente. Los poliuretanos se sintetizan a partir de la reacción entre diisocianatos y macrodioles. Los macrodioles son polímeros con grupos hidroxilo en sus terminaciones, estos reaccionan con los grupos isocianatos formando los grupos uretanos. Es importante que la relación NCO/OH sea 1 para que la reacción sea completa. También se agregan otras moléculas, que pueden ser dioles de peso molecular más bajo, que actúan como extendedores de cadena [1]. La morfología de los poliuretanos presenta segmentos blandos (macrodiol) y segmentos duros (diisocianato mas extensor

de cadena) (Figura 1), la proporción y distribución de los mismos influyen en las propiedades del poliuretano.

En nuestro caso el polirol utilizado es el polibutadieno hidroxí-terminal (PBHT) [2] que es un polímero utilizado en la fabricación de propulsores compuestos como ligante [3] y es usado como inhibidor térmico de los motores cohete [4,5].

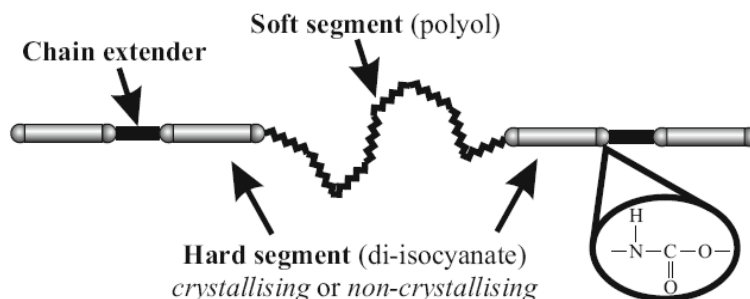


Figura 1 Estructura del poliuretano.

El agregado de diferentes cargas a la formulación se debe a la posibilidad de mejorar ciertas propiedades, en el caso de las nanoarcillas hay evidencias que su uso mejora las propiedades mecánicas y en algunos casos se observa aumento en las temperaturas de degradación [6-8]. El estudio de la cinética de curado de un poliuretano es un parámetro importante desde el punto de vista operativo, ya que un curado muy rápido dificulta la aplicación de una capa de espesor definido en la cara interna de los tubo motor cohete y por otro lado un tiempo de curado largo puede llevar a dificultar la aplicación y obtener espesores no homogéneos.

Varios autores han encarado el estudio de la cinética de curado por diferentes técnicas y en distintas formulaciones, por ejemplo, el efecto del catalizador en un poliuretano de TDI con un poliéter comercial [9], el estudio de PBHT:IPDI por FTIR [10] o por DSC [11], la influencia del catalizador y del diisocianato en poliuretano basado en PBHT por DSC [12], el estudio por GC de la reacción entre IPDI y diferentes alcoholes [13] y también el estudio de PBHT:TDI por RMN C^{13} [14] y por viscosidad [15]. Cuando se estudia a partir de DSC lo más utilizado es el método de *Ozawa* [16] y de *Kissinger* [17], así se ha estudiado la cinética de entrecruzamiento de un copolímero con EVA [18], y el curado de una resina epoxi comparando métodos con una única velocidad de calentamiento y con varias velocidades [19]. El estudio de la influencia de arcillas sobre parámetros cinéticos se extiende también a otros sistemas poliméricos. Por ejemplo, hay estudios realizados sobre nanocompuestos de arcillas con resina epoxi [20], con butadieno carboxi-terminal (CTBN) [21] y en algunos sistemas se observa que el tiempo de curado disminuye con la concentración de la carga hasta un cierto valor máximo [22].

En esta contribución se estudió entonces por métodos dinámicos la cinética de curado del sistema PBHT:IPDI:MRG modificado por el agregado de nanoarcilla *Cloisite* 20A a diferentes proporciones entre 2,5 y 10% en peso.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. Polibutadieno hidroxil-terminal (PBHT) (producto comercial de procedencia *China*), Isoforona diisocianato (IPDI) (98% *Sigma Aldrich*), Monoricinoleato de glicerilo (MRG) (98%, Producto comercial), *Cloisite* 20A (C20A) (*Southern Clay Products, Inc. de Estados Unidos*), Dibutil laurato de estaño (DBTL 99%, *Sigma Aldrich*).

Métodos

Preparación de los poliuretanos. Se utilizó el sistema PBHT/MRG/IPDI con la carga mineral de la nanoarcilla C20A. Las cargas de arcilla fueron de 0 a 10% p/p del polioli. La cantidad de MRG e IPDI fue calculada de modo de obtener una relación de isocianato de 1 y un porcentaje de segmentos duros de 14. Primero se dispersó el PBHT con la arcilla agitando a 2.000 rpm durante 15 minutos en un agitador estándar de laboratorio (*IKA Werk*). Luego se agregó en un solo paso el extendedor de cadena (MRG), el diisocianato (IPDI) y el catalizador (DBTL) mezclándose a mano. El sistema se mantuvo en baño de hielo y se tomó una alícuota para realizar los estudios cinéticos.

Estudios cinéticos. Se corrieron las muestras por un DSC Q20 de TA Instruments en cápsulas de aluminio abiertas con corriente de N₂ como gas inerte desde 10 hasta 200°C a diferentes velocidades de calentamiento (2,5 y 10°C/minutos), el peso de las mismas fue de 30-45 mg.

Para curado no isotérmico, según el método de *Kissinger*, la relación entre la energía de activación (E), la velocidad de calentamiento (q) y la temperatura T_p a la cual el pico exotérmico es máximo se puede describir como:

$$E = -R \frac{d \left(\ln \left(q/T_p^2 \right) \right)}{d \left(1/T_p \right)} \quad (1)$$

donde R es la constante de los gases (8.3144 J·K⁻¹·mol⁻¹). De las curvas dinámicas de DSC medidas a diferentes velocidades de calentamiento, se puede obtener la relación entre ln (q/T_p²) y T_p y la energía de activación se puede calcular de la pendiente del ajuste lineal de los datos experimentales. *Ozawa* desarrolló un método alternativo para relacionar E, q y T_p bajo el supuesto de que la conversión de la reacción en el pico exotérmico es constante e independiente de la velocidad de calentamiento y la ecuación propuesta fue:

$$E = -R \frac{d \left(\ln q \right)}{1052 \cdot d \left(1/T_p \right)} \quad (2)$$

Caracterización. Una vez curadas cada una de las formulaciones se la analizaron por FTIR-ATR en un equipo *Termo Nicolet iS5* con un módulo ATR-Diamante iD7. Los espectros se realizaron a 16 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} . Esto se realizó para comprobar cambios en la estructura.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Formulaciones. Se prepararon formulaciones con distinto porcentaje de nanoarcilla (Tabla 1). En la misma puede verse el índice de isocianato (I) y el porcentaje de segmentos duros (HS) que es una relación entre la cantidad de segmentos duros respecto del total de segmentos duros más segmentos blandos.

Tabla 1. Formulaciones.

Nombre	% C20A	I	%HS
PU-0	0	102	14,5
PU-1	1	100	14,3
PU-2,5	2,5	101	14,3
PU-5	5	102	14,4
PU-7,5	7,5	101	14,4
PU-10	10	102	14,5

Estudios cinéticos. En la Figura 2 pueden verse, a modo de ejemplo, las curvas calorimétricas de las tres velocidades de calentamiento del PU-10, donde claramente se ve el desplazamiento de la temperatura del máximo de la exoterma de curado (T_p).

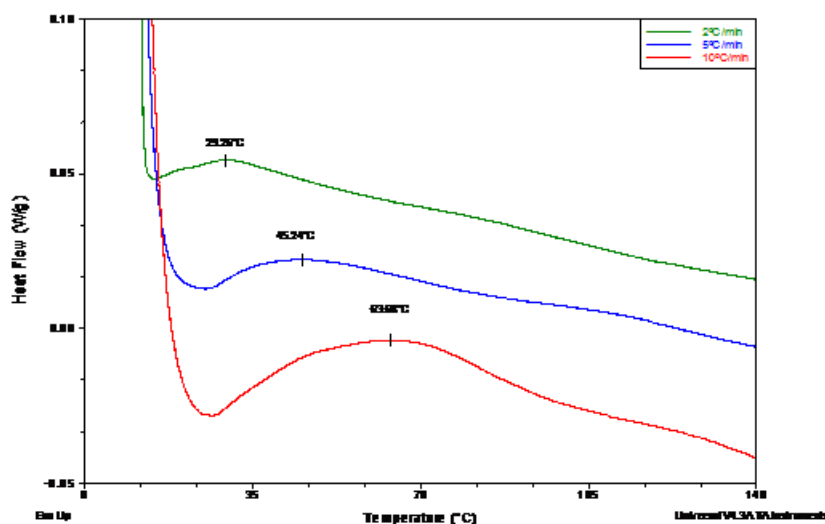


Figura 2. Curvas calorimétricas del PU-10.

La Figura 3 se obtiene al representar $\ln(q/T_p^2)$ en función de $1/T_p$ aplicando la ecuación (1) de *Kissinger*; de la pendiente de la curva linealizada se obtiene le E_a , como ejemplo se ilustra el caso del PU-0 y PU-2,5.

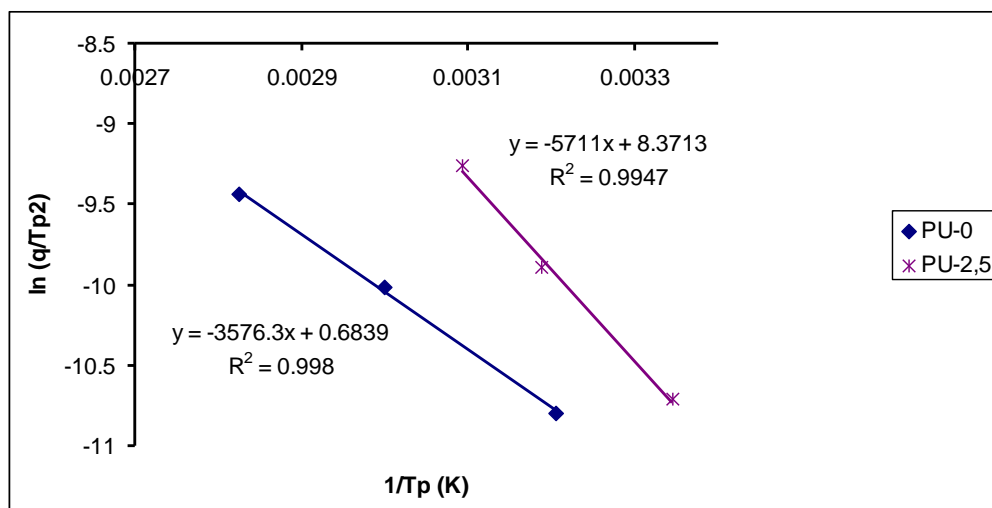


Figura 3. Representación de $\ln(q/T_p^2)$ en función de $1/T_p$ (Kissinger).

La Figura 4 se obtiene realizando un tratamiento similar, pero con la ecuación 2 de Ozawa, y representando $\ln q$ en función de $1/T_p$; en este caso se muestra el comportamiento del PU-1 y PU-5. Se observa en ambas figuras que el coeficiente de correlación (R^2) presentó un comportamiento lineal, lo que se repitió en todas las formulaciones.

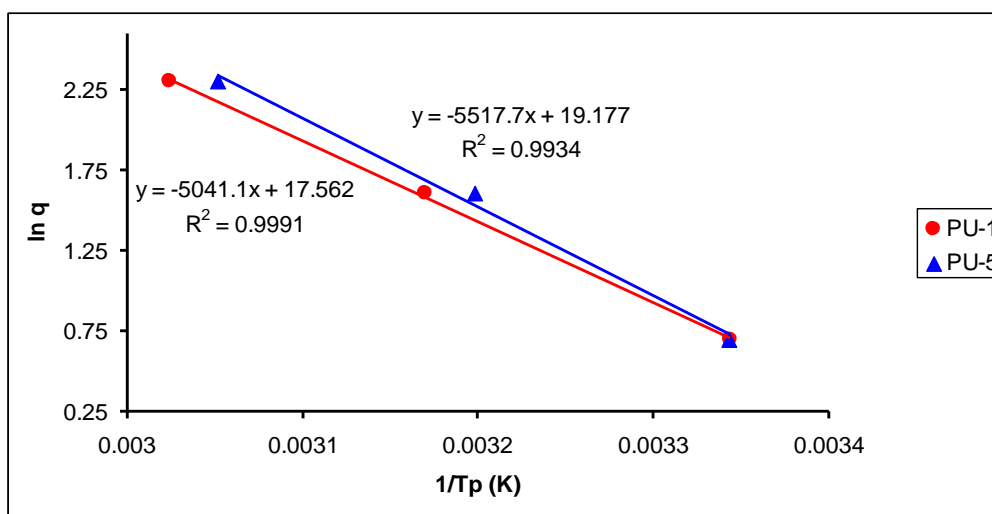


Figura 4. Representación de $\ln q$ en función de $1/T_p$ (Ozawa).

De las pendientes de los gráficos se obtuvieron las energías de activación para cada una de las formulaciones (Tabla 2), donde se observó que las obtenidas por el método de Kissinger fueron ligeramente menores a las de Ozawa, lo cual ha sido reportado en innumerables artículos [23].

Para poder estudiar mejor la relación entre la carga de nanoarcilla en el poliuretano y la energía de activación se se determinó gráficamente la energía de activación realizó con el contenido de nanoarcilla (véase la Figura 5). Se observó que a 2,5% hubo un máximo, que a cargas mayores va disminuyendo hasta un valor casi constante. Estas tendencias se observaron tanto utilizando el método de Kissinger como el de Ozawa.

Tabla 2. Energías de activación.

Formulación	Ea (kJ/mol)Osawa	Ea (kJ/mol)Kissinger
PU-0	33,51	29,73
PU-1	39,84	36,69
PU-2.5	50,04	47,48
PU-5	43,61	40,67
PU-7.5	39,53	36,47
PU-10	37,57	34,22

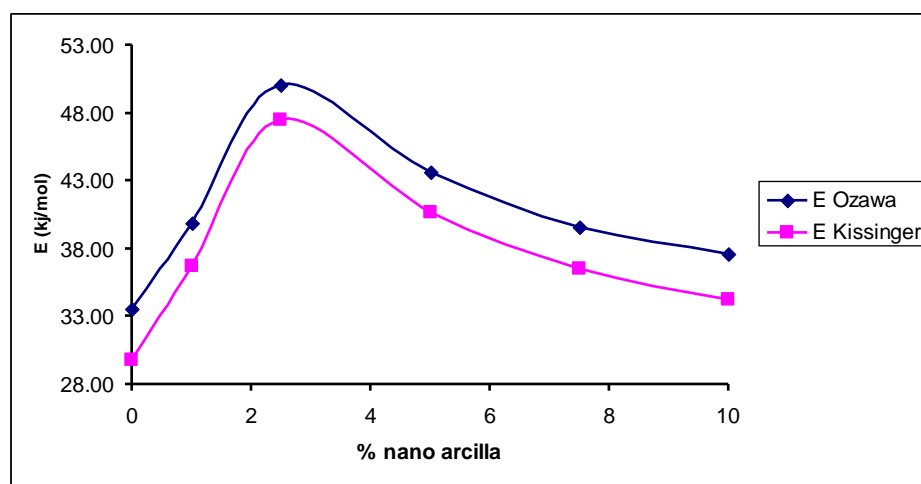


Figura 5. Energías de activación en función del porcentaje de nanoarcilla.

Caracterización por FTIR. Se realizó el análisis por FTIR de las formulaciones ya curadas (el curado se realizó a temperatura ambiente) para comprobar si se producían cambios en la estructura. En la Figura 6 no se observó cambios significativos en la posición de los pico característicos (ver tabla 3), no así en la altura. Se verificó que al momento del estudio el curado era completo por la ausencia de la banda de $-NCO$ a 2.260 cm^{-1} .

Tabla 3 Señales FTIR.

(Señal cm^{-1})	Asignación
3400	NH libre del uretano
2950	CH2 del PBHT
1725	CO del uretano
1640	C=C del PBHT

En la Figura 7 se muestra un detalle del espectro FTIR donde se observó que la banda ubicada a 1.030 cm^{-1} creció al aumentar el porcentaje de carga. Esta señal es asignada a *Cloisite 20A* que en esa zona presenta su banda característica y aumentó en intensidad consistentemente con el aumento de su concentración.

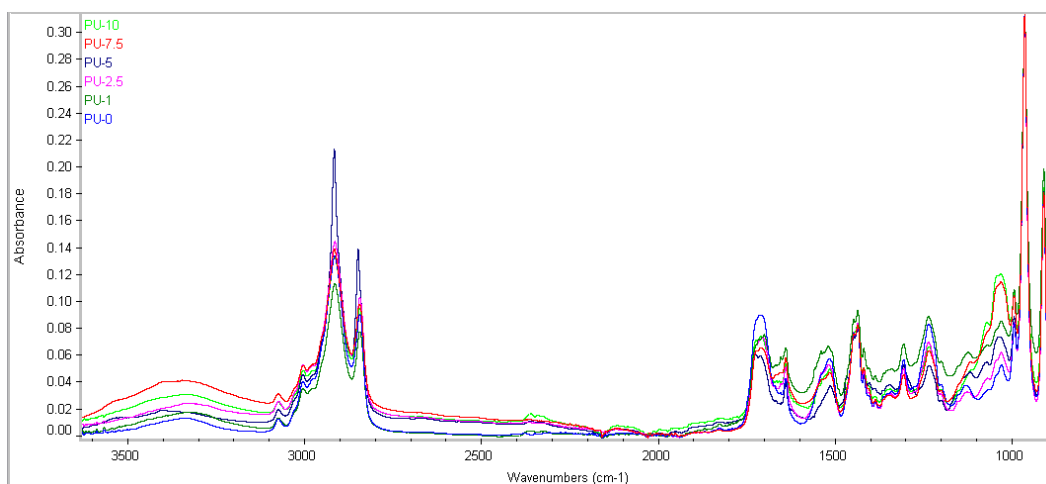


Figura 6. Espectro FTIR de las formulaciones.

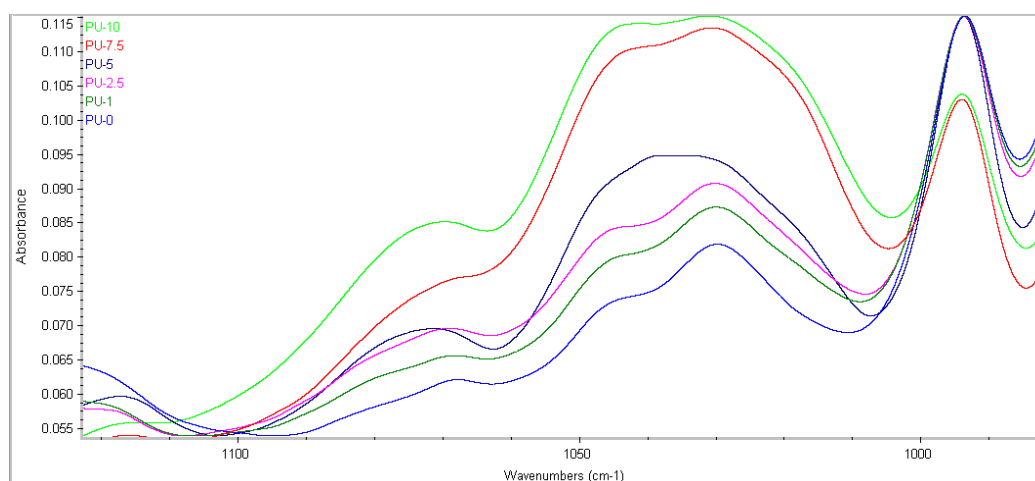


Figura 7. Detalle del espectro FTIR.

CONCLUSIONES

Se estudió el efecto del agregado de una nanoarcilla (*Cloisite 20A*) sobre la cinética de curado de un poliuretano basado en PBHT:MRG:IPDI. Se calcularon las energías de activación del proceso por dos métodos dinámicos, *Ozawa* y *Kissinger*, obteniéndose resultados similares. Se observó en todos los casos que la E_a es mayor cuando contiene nanoarcilla, esto puede deberse a que la reactividad de los grupos OH del polioli disminuye por la presencia de la arcilla, como han reportado otros autores en otros sistemas similares [22]. El efecto máximo se observó a 2,5% de carga, para luego disminuir hasta un valor casi constante a las concentraciones mayores estudiadas, esto puede deberse a la formación de aglomerados. Se está trabajando actualmente en el estudio de las causas de estos efectos.

Agradecimientos. Agradecemos a la División de Química Analítica y a sus integrantes por la utilización del FTIR y por todos los consejos y buena predisposición en el análisis de los espectros.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Prisacariu C "Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects". Springer Science & Business Media, 2011
- [2] Frensdorff HK "Block-frequency distribution of copolymers. *Macromolecules*, **4(4)**, 369 (1971)
- [3] Davenas A "Technologie des propergols solides". Masson, 1989
- [4] Kakade SD, Navale SB, Narsimhan VL "Studies on interface properties of propellant liner for case-bonded composite propellants", *J. energetic materials*, **21(2)**, 73 (2003)
- [5] Quagliano J, Bocchio J "Effect of nanoclay loading on the thermal decomposition of nanoclay polyurethane elastomers obtained by bulk polymerization". En *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **64(1)**, 12035 (2014)
- [6] DePree DO, Katzakian A, Klier JA, Steele RB *Liner Technology Program. Volume 3. Liner Development Methodology Manual*, 1982
- [7] Gajiwala HM. *U.S. Patent No. 7,968,620*. Washington, DC. U.S. Patent and Trademark Office (2011)
- [8] Athar J "Nanocomposites for defense applications", *Russia-India Interactive Seminar*, 2014
- [9] Aranguren MI, Williams RJ "Kinetic and statistical aspects of the formation of polyurethanes from toluene diisocyanate", *Polymer*, **27(3)**, 425(1986)
- [10] Kincal D, Ozkar SAIM "Kinetic study of the reaction between hydroxyl-terminated polybutadiene and isophorone diisocyanate in bulk by quantitative FTIR spectroscopy", *J. Appl. Polymer Sci.*, **66(10)**, 1979 (1997)
- [11] Catherine K, Krishnan K, Ninan K "A DSC study on cure kinetics of HTPB-IPDI urethane reaction" *J. Thermal Analysis and calorimetry*, **59(1-2)**, 93 (2000)
- [12] Bina CK, Kannan KG, Ninan KN. DSC study on the effect of isocyanates and catalysts on the HTPB cure reaction", *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **78(3)**, 753 (2004)
- [13] Cunliffe AV, Davis A, Farey M, Wright J "The kinetics of the reaction of isophorone di-isocyanate with mono-alcohols", *Polymer*, **26(2)**, 301 (1985)
- [14] Dubois C, Desilets S, Ait-Kadi A, Tanguy P "Bulk polymerization of hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) with tolylene diisocyanate (TDI): A kinetics study using ¹³C-NMR spectroscopy", *J. Applied Polymer Sci.*, **58(4)**, 827 (1995)
- [15] Singh M, Kanungo BK, Bansal TK "Kinetic studies on curing of hydroxyl-terminated polybutadiene prepolymer-based polyurethane networks", *J. Appl. Polymer Science*, **85(4)**, 842 (2002)
- [16] Ozawa T "Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis", *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **2(3)**, 301 (1970)
- [17] Kissinger HE "Reaction kinetics in differential thermal analysis", *Anal. Chem.*, **29(11)**, 1702 (1957)
- [18] Bianchi O, Oliveira RVB, Fiorio R, Martins JDN, Zattera AJ, Canto LB "Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami-Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements", *Polymer Testing*, **27(6)**, 722 (2008)
- [19] Catalani A, Bonicelli MG "Kinetics of the curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A with a modified polyamine", *Thermochimica acta*, **438(1)**, 126 (2005)
- [20] Ivankovic M, Brnardic I, Ivankovic H, Mencer HJ "DSC study of the cure kinetics during nanocomposite formation: epoxy/poly(oxypropylene) diamine/organically modified montmorillonite system", *J. Appl. Polymer Sci.*, **99(2)**, 550 (2005)
- [21] Vijayan PP, Puglia D, Jyotishkumar P, Kenny JM, Thomas S "Effect of nanoclay and carboxyl-terminated (butadiene-co-acrylonitrile) (CTBAN) rubber on the reaction induced phase separation and cure kinetics of an epoxy/cyclic anhydride system", *J. Materials Science*, **47(13)**, 5241 (2012)
- [22] Mohsen NM, Craig RG, Filisko FE "Effects of curing time and filler concentration on curing and postcuring of urethane dimethacrylate composites: a microcalorimetric study" *J. biomedical materials research*, **40(2)**, 224 (1998)
- [23] Puglia D, Kenny J "Cure Kinetics of Epoxy/Rubber Polymer Blends. *Handbook of Epoxy Blends*, 2015