

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU) SINTETIZADO POR EXTRUSÃO REATIVA. 1. INFLUÊNCIA DO TEOR DE POSS

Rudinei Fiorio^{1,2*}, Vinicius Pistor¹, Alexandre S. Bolner¹, Ademir J. Zattera¹, Cesar L. Petzhold²

^{1*}Laboratório de Polímeros, Universidade de Caxias do Sul – UCS

Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – 95070-560 – Caxias do Sul, RS – Sala V-205G – rfiorio@ucs.br

²Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Neste trabalho, foram preparados poliuretanos termoplásticos (TPUs) através de extrusão reativa. Um oligômero poliédrico de silsesquioxano (isooctil trisilanol-POSS) foi adicionado durante as sínteses, nas quantidades de 0, 0,23, 0,57 e 2,28% em massa. As amostras obtidas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). As análises de TGA mostraram que a adição de POSS aumentou a taxa de degradação das fases rígida e flexível presentes no TPU, devido a um aumento na separação destas fases. As análises de DSC demonstraram que a incorporação de até 0,57% de POSS promoveu um aumento na temperatura de transição vítrea da fase flexível. A incorporação de POSS também alterou o comportamento de fusão, sendo que a incorporação de 0,57% de POSS ocasionou a formação de cristais maiores e mais homogêneos.

Palavras-chave: Poliuretano termoplástico, extrusão reativa, POSS, análise térmica, DSC, TGA.

Thermal characterization of thermoplastic polyurethane (TPU) obtained by reactive extrusion. 1. Effects of POSS content

In this work, were prepared thermoplastic polyurethanes (TPUs) through reactive extrusion. A polyhedral oligomeric silsesquioxane (trisilanol isooctil-POSS) was added during the synthesis, in amounts of 0, 0.23, 0.57 and 2.28 wt%. The samples obtained were characterized by thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The TGA analysis showed that incorporation of POSS increased the rate of weight loss of rigid and soft phases of TPU due to an increase in phase separation. From DSC analysis, it was observed that incorporation lower than 0.57 wt% of POSS increased the glass transition temperature of the soft phase. Moreover, addition of POSS modified the TPU melting behavior; the addition of 0.57% de POSS caused the formation of larger and more homogeneous crystals.

Keywords: Thermoplastic polyurethane, reactive extrusion, POSS, thermal analysis.

Introdução

Os poliuretanos (PU) estão presentes em diversos artefatos da vida moderna. Eles representam uma importante classe de polímeros termoplásticos e termorrígidos devido a suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas, que podem ser definidas através da seleção adequada de suas matérias-primas, e tem encontrado aplicações em áreas distintas, como medicina, setores automobilísticos e industriais [1-2]. As matérias-primas utilizadas para a obtenção de poliuretanos são os diisocianatos e poliisocianatos, além de compostos contendo duas ou mais funções hidroxila. Os grupos uretano são formados pela reação entre grupos isocianato (NCO) e hidroxila (OH) [1-3].

Elastômeros de poliuretano com características termoplásticas foram primeiramente descritos na década de 1950, e passaram a ser comercializados na década de 1960. Atualmente, o poliuretano termoplástico (TPU) é um dos produtos mais versáteis dentro do grupo dos termoplásticos de engenharia com propriedades elastoméricas [4]. Os TPU são extensivamente

utilizados como elastômeros de alto desempenho e termoplásticos tenazes em uma ampla variedade de aplicações que requerem elevada resistência ao impacto, resistência à abrasão, resistência a óleos e solventes, propriedades de adesão, possibilidade de receber pintura, entre outras [3]. Os TPU são copolímeros lineares segmentados com cadeias não-reticuladas, que apresentam micro-fases separadas, compostas de segmentos rígidos e flexíveis [3, 5, 6]. Os segmentos rígidos são mantidos unidos através de ligações de hidrogênio, formando ligações cruzadas físicas no polímero [1, 4, 7,8]. Estas ligações cruzadas físicas são termicamente lábeis em temperaturas elevadas, permitindo que os TPU sejam processados através de técnicas comumente utilizadas para polímeros termoplásticos [1,4].

Oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) são moléculas estruturalmente bem definidas, que apresentam a forma de uma gaiola tridimensional [12, 14]. Estes compostos apresentam um núcleo inorgânico contendo átomos de silício, e são circundados por grupos orgânicos; o tamanho típico das gaiolas de POSS é de aproximadamente 1,5 nm. Devido a sua natureza híbrida e tamanho em escala nanométrica, os POSS são materiais promissores para a obtenção de nanocompósitos [13, 12, 15]. A incorporação das gaiolas de POSS na cadeia principal de polímeros pode resultar em modificações drásticas nas propriedades dos polímeros, incluindo aumento na temperatura máxima de uso, resistência à oxidação, dureza superficial, melhorias nas propriedades mecânicas, e redução da inflamabilidade e liberação de calor. Estas melhorias têm sido observadas em uma grande quantidade de polímeros termoplásticos e em alguns polímeros termorrígidos. [12].

O processo de extrusão reativa tem apresentado grande interesse comercial, pois as extrusoras podem operar com polímeros puros e de elevada viscosidade. Elas podem plastificar, bombear, misturar, compor e desvolatilizar polímeros, além de apresentarem as características necessárias para um reator químico [16]. Segundo Puaux e colaboradores [17], a síntese de polímeros por extrusão reativa apresenta vantagens significativas comparada com os reatores clássicos, como o controle adequado do tempo e temperatura de reação, e a possibilidade de trabalhar com elevadas conversões e com altas massas molares, devido à elevada capacidade de transporte e mistura de materiais de elevada massa molar.

Fiorio e colaboradores [18] estudaram os efeitos da temperatura de síntese nas propriedades de poliuretanos termoplásticos em um reômetro de torque, e verificaram que o aumento na temperatura de síntese (70-80-90°C) promoveu uma redução na entalpia de fusão, além de reduzir a energia de ativação de degradação e a viscosidade complexa dos polímeros sintetizados.

Experimental

Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram o pré-polímero com terminações isocianato (Urecon 185, Coim, com 18% de NCO livre), 1,4-butanodiol (BDO, MCassab) e o oligômero poliédrico de silsesquioxano isooctil trisilanol-POSS (POSS, Hybrid Plastics).

Síntese dos Poliuretanos Termoplásticos

A síntese dos poliuretanos termoplásticos foi realizada através de extrusão reativa, em uma extrusora dupla-rosca co-rotante (MH-COR-20-32-LAB, MH Equipamentos; D=20 mm, L/D=32), em velocidade de 100 rpm e temperatura de 70°C ao longo de todo o cilindro. A vazão da extrusora foi de aproximadamente 3 kg.h⁻¹; o índice de NCO utilizado para todas as sínteses foi de aproximadamente 98 [16]. Os materiais foram alimentados na extrusora através de bombas de engrenagens previamente calibradas, respeitando-se a estequiometria pretendida. Foram sintetizados poliuretanos termoplásticos contendo 0; 0,23; 0,57 e 2,28% em massa de isooctil trisilanol POSS.

Após a extrusão, as amostras foram mantidas em recipientes fechados e pós-curadas a 90°C por 24 horas.

Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA (TGA50 – Shimadzu) foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (50 mL.min⁻¹), utilizando-se aproximadamente 20 mg de cada amostra. As amostras foram analisadas da temperatura ambiente até 730°C, e a taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C.min⁻¹.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC (DSC50 – Shimadzu) foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (50 mL.min⁻¹), utilizando-se aproximadamente 10 mg de cada amostra. As amostras foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, de -80 a 250°C, após o tratamento de pós-cura do material sintetizado.

Resultados e Discussão

Análise termogravimétrica (TGA)

Os resultados das análises termogravimétricas (Figura 1) mostraram que o comportamento de perda de massa dos polímeros sintetizados difere daqueles encontrados para suas matérias-

primas. O 1,4-butanodiol apresenta uma única etapa de perda de massa, e praticamente não apresenta massa residual acima de 200°C. O pré-polímero apresenta comportamento similar àqueles dos TPU, com duas etapas de perda de massa; porém, apresenta início de perda de massa a uma temperatura significativamente inferior. O POSS apresentou dois processos principais de perda de massa, sendo o primeiro iniciado a partir de 100°C, e o segundo em torno de 350°C. Para os TPUs sintetizados, o primeiro fenômeno térmico de degradação (250-350°C) é atribuído à fase rígida (degradação das ligações uretanas), enquanto o segundo fenômeno (350-500°C) é associado à fase flexível (poliol) [9]. O mesmo pode ser afirmado para o pré-polímero; porém, este apresentou início de degradação em temperatura menor do que os TPUs provavelmente devido à presença de moléculas de baixa massa molar que constituem o material. O primeiro evento de perda de massa observado para o POSS pode estar relacionado à degradação de grupos funcionais ligados à gaiola de Si-O, enquanto a segunda perda de massa à degradação dos radicais isooctil e da gaiola de Si-O.

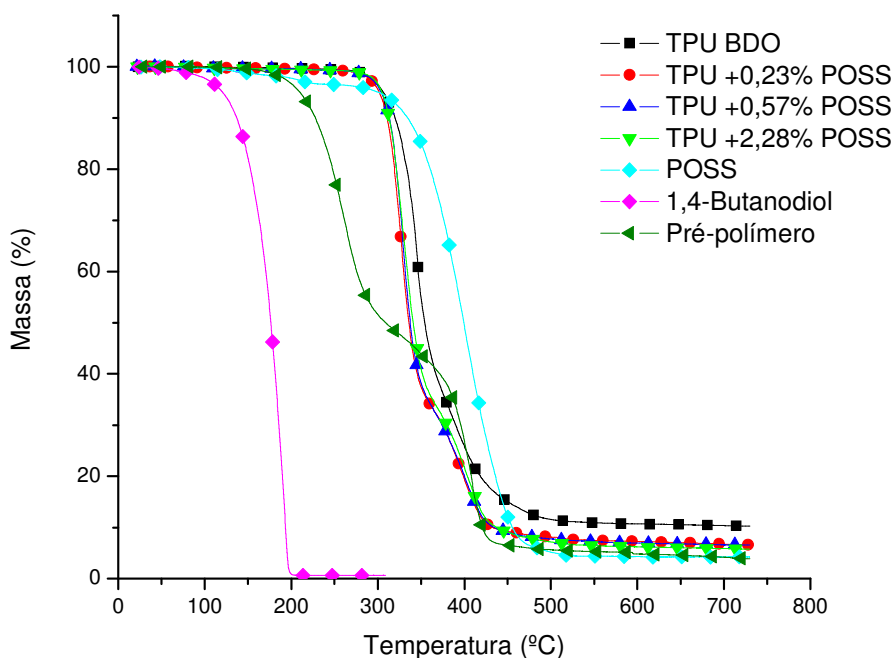


Figura 1 – Curvas de degradação térmica para os TPUs sintetizados (10 °C.min⁻¹, N₂).

Na Figura 1 observa-se que a incorporação de POSS no TPU promoveu uma pequena redução da temperatura de degradação, bem como levou a obtenção de menores massas residuais, comparado ao TPU puro. A incorporação de POSS pode ter ocasionado uma maior separação entre as fases rígida e flexível, permitindo que cada uma das fases apresentasse maiores taxas de degradação, além da menor formação de cinzas. Além disso, a incorporação de POSS pode ocasionar um aumento no volume livre do polímero, além de levar a obtenção de materiais com

menor massa molar média, o que pode ter auxiliado o processo de degradação. A variação na quantidade de POSS não modificou significativamente o comportamento de degradação.

A partir dos resultados das derivadas das curvas de perda de massa (DTG), foram realizadas deconvoluções utilizando o método de distribuição Gaussiana (Figura 2). Todas as deconvoluções apresentaram coeficiente de determinação (R^2) próximos da unidade. Comparando o TPU puro (Figura 2a) com as amostras contendo POSS (Figura 2a, 2b e 2c) foi observado que a faixa de degradação da fase flexível se apresentou mais estreita para os TPUs contendo POSS. A adição de POSS aumentou a separação das fases, ocasionando uma maior resolução nos processos de perda de massa das fases rígida e flexível e as taxas de degradação de ambas as fases foram maiores para as amostras contendo o oligômero poliédrico.

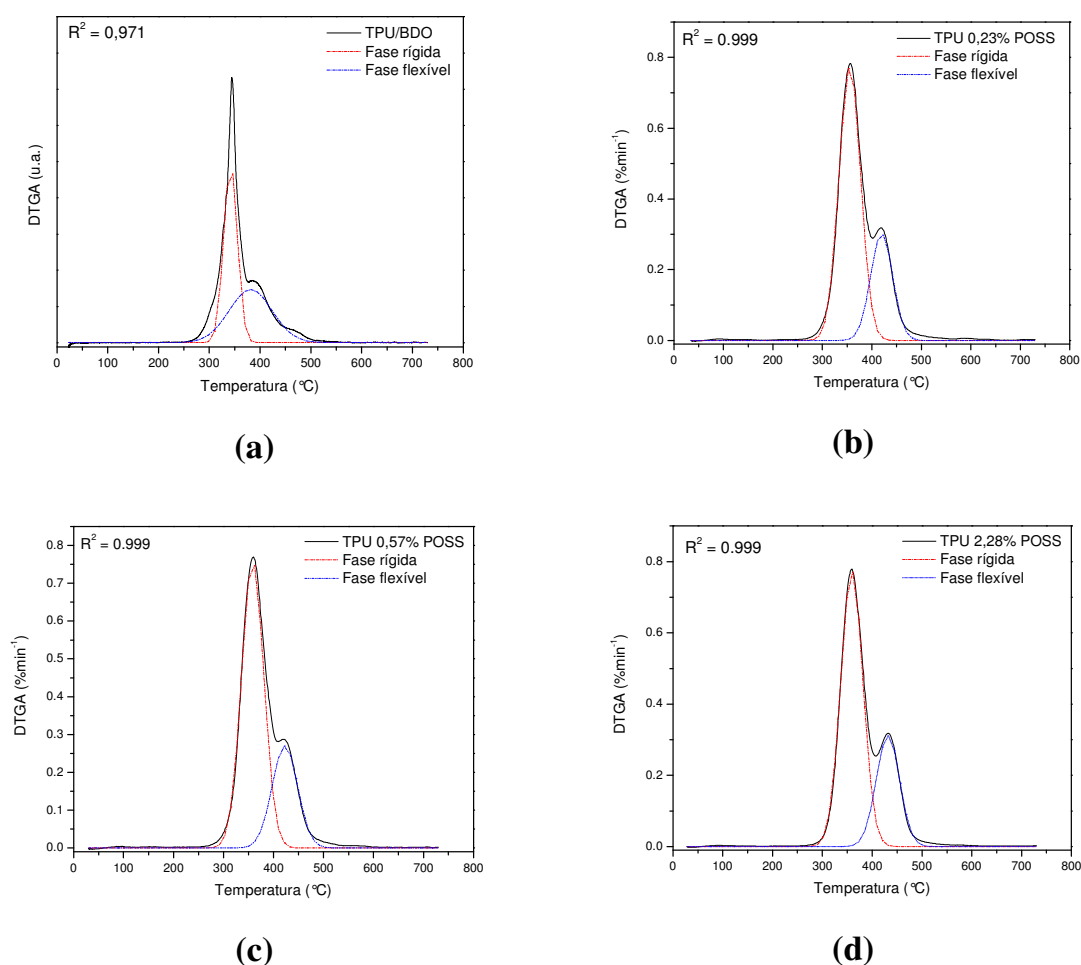


Figura 2 – Gráficos de deconvolução pelo método de distribuição de Gauss realizados através de DTGA . (a) TPU puro; (b) TPU 0,23% de POSS; (c) TPU 0,57% de POSS; (d) TPU 2,28% de POSS

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 3 apresenta os termogramas de DSC para o primeiro aquecimento das amostras (após o processo de pós-cura). A Tabela 1 apresenta os valores de temperatura de transição vítrea da

fase flexível (T_{gff}), temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_f), encontrados a partir dos termogramas de DSC. A temperatura de transição vítrea da fase rígida (T_{gfr}) não foi claramente caracterizada a partir das análises de DSC.

Na Figura 3 é observado que a amostra de TPU/BDO apresentou dois picos distintos (183,0°C e 223,7°C) relacionados à fusão dos cristais e, segundo a literatura podem indicar a formação de cristais com diferentes tamanhos durante a síntese [3, 19]. A presença de cristais de diferentes tamanhos para a amostra de TPU/BDO pode estar relacionada com a formação de moléculas de diferentes tamanhos durante a síntese do polímero. Entretanto, não pode-se descartar a possibilidade de início de degradação do material.

A incorporação de POSS modificou o comportamento de fusão do TPU, levando à obtenção de um único pico de fusão; porém, os picos de fusão das amostras contendo POSS apresentaram um ombro no início do processo de fusão, o qual pode estar relacionado à fusão de cristais menores. Assim, a incorporação de POSS levou a uma menor distribuição de tamanhos de cristais durante a síntese do TPU, provavelmente devido ao aumento na mobilidade molecular durante a síntese e conseqüente aumento na separação de fases. Porém, com a incorporação de 2,28% de POSS, houve um aumento no intervalo de fusão, comparado com as demais amostras contendo POSS. Devido a geometria molecular do POSS, é possível que as moléculas deste promovam um aumento na distribuição de massa molar do TPU, visto que as mesmas podem promover tanto a formação de ramificações, pois são trifuncionais, quanto podem atuar como terminadores de cadeia devido ao impedimento espacial de ligação dos demais grupos silanol presentes na molécula. O aumento na distribuição de massa molar pode ter ocasionado o aumento na faixa de temperatura de fusão, bem como redução da temperatura de pico de fusão.

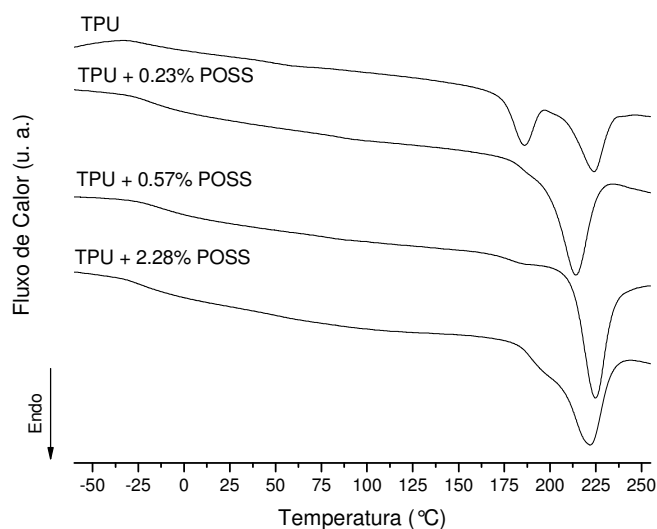


Figura 3 - Termogramas de DSC para a fusão cristalina das amostras de TPU (20°C/min).

Tabela 1- Valores das transições de DSC encontradas nos TPUs.

Amostra	T_{gff} (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)
TPU/BDO	-21,3	223,7	-25,4
TPU 0,23 % POSS	-17,4	212,4	-25,4
TPU 0,57 % POSS	-12,2	224,7	-23,6
TPU 2,28 % POSS	-21,5	221,6	-29,4

A partir da Tabela 1, foi observado que houve um aumento gradual na temperatura de transição vítrea da fase flexível com a incorporação de 0,23 e 0,57% de POSS, com relação às demais amostras (Figura 4). Este comportamento pode estar relacionado a uma redução na mobilidade de segmentos flexíveis do poliuretano devido à presença de quantidades significativas de cristais de maior tamanho presentes nas amostras com 0, 23 e 0,57% de POSS. A presença de cristais maiores nestas amostras pode ser observada pela forma estreita e deslocamento do pico de fusão para temperaturas maiores. A amostra com 2,28% de POSS apresentou T_g próxima àquela observada para o TPU puro, devido à maior heterogeneidade no tamanho dos cristais, confirmada pela formação de um ombro acentuado no início do pico de fusão (Figura 3). Também foi observado que os valores de entalpia de fusão encontrados para as amostras não apresentaram variações significativas; somente com a incorporação de 2,28% de POSS houve um aumento na entalpia de fusão, provavelmente devido a um aumento significativo na mobilidade molecular e separação de fases.

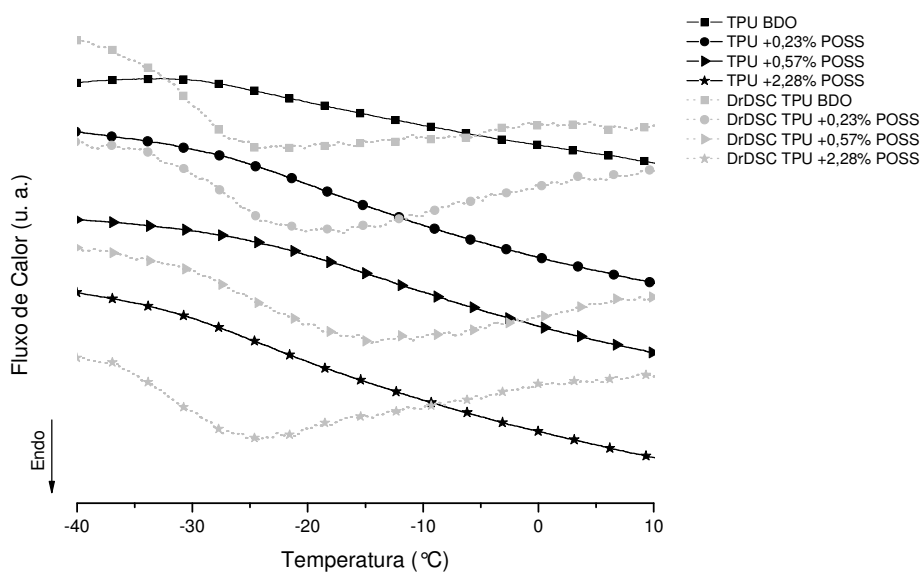


Figura 4 - Termogramas de DSC para a T_g da fase flexível das amostras de TPU (20°C/min).

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que as reações de síntese por extrusão reativa foram realizadas com sucesso. As análises de TGA dos TPUs/POSS obtidos por extrusão reativa apresentaram dois fenômenos de perda de massa, relacionados com as fases rígida e flexível dos poliuretanos. A análise de deconvolução dos resultados de DTG demonstrou que a adição do POSS favoreceu a separação das fases, e esta maior separação de fases aumentou a taxa de degradação do polímero. As análises de DSC demonstraram que a incorporação de até 0,57% em massa de POSS promoveu a formação de cristais mais homogêneos em tamanho; a incorporação de 2,28% de POSS ocasionou alargamento do pico de fusão provavelmente devido a um aumento na heterogeneidade do polímero. A formação de cristais mais homogêneos e de maior tamanho, com a incorporação de até 0,57% de POSS, ocasionou um aumento na temperatura de transição vítrea da fase flexível, devido à restrição de movimento dos segmentos flexíveis ocasionada pelos cristais. Somente com a incorporação de 2,28% de POSS ocasionou aumento na quantidade de cristais presentes no TPU devido ao efeito de aumento na mobilidade do sistema durante a síntese.

Agradecimentos

Os autores agradecem a técnica do laboratório de polímeros da Universidade de Caxias do Sul, Damiani Paludo Budke pelo auxílio na realização das análises.

Referências Bibliográficas

1. Q. W. Lu; M. E. Hernandez-Hernandez; C. W. Macosko. *Polymer* 2003, 44, 3309.
2. R. J. Spontak; N. P. Patel. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2000, 5, 334.
3. G. Pompe; A. Pohlers; P. Pötsche; J. Piontek. *Polymer* 1998, 39, 5147.
4. Q. W. Lu; C. W. Macosko. *Polymer*. 2004, 45, 1981.
5. S. Li; X. Tang; Y. Luo; X. Xu. *European Polymer Journal*. 1998, 34, 1899.
6. J. M. G. Cowie. *Polymers: chemistry and physics of modern materials*. London: Intertext Books, 1973.
7. C. L. Almeida; L. C. Akcelrud; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Abr/Jun 1999, 23.
8. C. L. Almeida; L. C. Akcelrud; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Dez 2000, 193.
9. M. Herrera; G. Matuschek; A. Kettrup. *Polymer Degradation and Stability*. 2002, 78, 323.
10. R. W. Seymour; S. L. Cooper. *Macromolecules*. 1973, 6, 48.
11. R. Fiorio; A. J. Zattera; C. A. Ferreira. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112, 2897.
12. L. Liu; M. Tian; W. Zhang; L. Zhang ; J. E. Mark. *Polymer*. 2007, 48, 3201.
13. Y. Liu; S. Zheng; K. Nie. *Polymer*. 2005, 46, 12016.
14. S. Bizet; J. Galy; J-F. Gerard. *Polymer*. 2006, 47, 8219.
15. A. Strachota; P. Whelan; J. Kriz; J. Brus; M. Urbanová; M. Slouf; L. Matejka. *Polymer*. 2007, 48, 3041.
16. M. Xanthos. *Reactive extrusion – principles and practice*. Hanser. Munich, 1992.

17. J-P. Puaux; P. Cassagnau; G. Bozga; I. Nagy. *Chemical Engineering and Processing*. 2006, 45, 841.
18. R. Fiorio, V. Pistor, A. S. Bolner, A. J. Zattera, C. L. Petzhold in *Anais do 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Porto de Galinhas, 2008, CD ROM.
19. J. T. Koberstein; A. F. Galambos. *Macromolecules*, 1992, 25, 5618.