

# INFLUÊNCIA DO TEOR DE POSS NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DO POLIURETANO TERMOPLÁSTICO OBTIDO POR EXTRUSÃO REATIVA

Vinicius Pistor<sup>1</sup>, Alexandre Sonaglio Bolner<sup>1</sup>, Rudinei Fiorio<sup>1</sup>, Cesar Liberato Petzhold<sup>2</sup>, Ademir José Zattera<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Polímeros - UCS; <sup>2</sup>Departamento de Química Orgânica - UFRGS.

## 1. INTRODUÇÃO

Os poliuretanos termoplásticos (TPUs) são copolímeros segmentados compostos por uma fase rígida e outra flexível (Figura 1). Estas fases são miscíveis a temperatura ambiente, dando características elastoméricas ao material. Os TPUs são utilizados em diversas aplicações, como em calçados, na indústria automotiva e de automação, e em artigos medicinais.

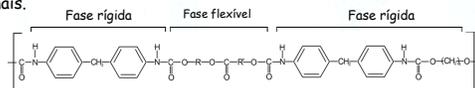


Figura 1 - Estrutura química característica do poliuretano termoplástico - TPU

Uma das desvantagens deste material é devido à baixa estabilidade da viscosidade do fundido durante o processamento no estado fundido; as ligações uretano são instáveis em altas temperaturas, ocorrendo a dissociação do grupo uretano (Figura 2).

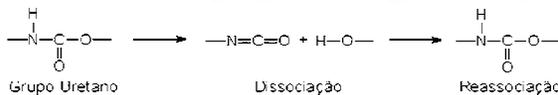


Figura 2 - Dissociação e re-associação do grupo uretano

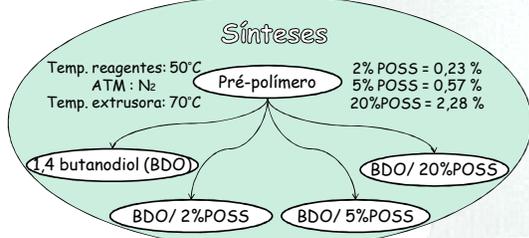
## 2. OBJETIVOS

Avaliar a influência da adição do oligômero poliédrico de silsesquioxano, durante a síntese de poliuretano termoplástico obtido por extrusão reativa, nas propriedades térmicas do TPU.

## 3. MATERIAIS

- Pré-polímero com terminações isocianato (Urecon 185, Coim, com 18% de NCO livre);
- 1,4-butanodiol (BDO, MCassab);
- Oligômero poliédrico de silsesquioxano isoocetil trisilanol-POSS (POSS, Hybrid Plastics).

## 4. EXPERIMENTAL



$$\text{índice de NCO} = \left( \frac{Eq[NCO(g/mol)]}{Eq[OH(g/mol)]} \times 100 \right)$$



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<sup>-1</sup>; 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 isoocetil trisilanol POSS. Após a extrusão, as amostras foram mantidas em recipientes fechados e pós-curadas a 90°C por 24 horas.

### Caracterização

#### Análise Termogravimétrica (TGA)

TGA50 - Shimadzu  
Fluxo atm = 50 mL/min  
Massa amostra: ~20mg  
Taxa: 10°C/min  
Ti = Ambiente  
Tf: 730°C

#### Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

DSC50 - Shimadzu  
Fluxo atm = 50 mL/min  
Massa amostra: ~10mg  
Taxa: 20°C/min  
Ti = -80°C  
Tf: 250°C

## 5. RESULTADOS

Na Figura 3 observou-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.

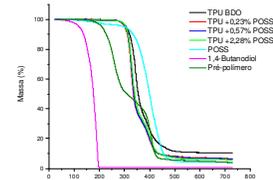


Figura 3 - Curvas de degradação para reagentes e produtos obtidos a partir das sínteses

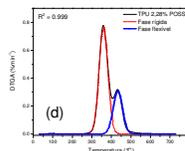
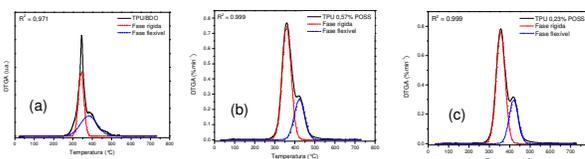


Figura 4 - Gráficos de deconvolução pelo método de distribuição de Gauss realizados através de DTGA.

Comparando o TPU puro (Figura 4a) com as amostras contendo POSS (Figura 4b, 4c e 4d) 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; as taxas de degradação de ambas as fases foram maiores para as amostras contendo o oligômero poliédrico.

Tabela 1- Resultados obtidos através de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Amostra	T <sub>g1</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)	ΔH <sub>1</sub> (J.g <sup>-1</sup> )
TPU/BDO	-21,3	223,7	-29,4
TPU 0,23 % POSS	-17,4	212,4	-29,4
TPU 0,57 % POSS	-12,2	224,7	-23,6
TPU 2,28 % POSS	-21,5	221,6	-29,4

A partir da Tabela 6, 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. Este comportamento pode estar relacionado a uma redução na mobilidade de segmentos flexíveis do poliuretano.

Figura 5 - Termogramas de DSC para sínteses estudadas

A incorporação de POSS modificou o comportamento de fusão do TPU (Figura 5), 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.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que as reações de síntese por extrusão reativa foram realizadas com sucesso. 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.

## 7. Bibliografia

- [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; F. Patsche. *J. Frontek. Polymer* 1998, 39, 147.
- [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*. Dez 2000, 193.
- [9] R. Fiorio; A. J. Zattera; C. A. Ferreira. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112, 2897.
- [10] 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.

## 8. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à empresa M.Cassab, pela doação de parte das matérias-primas, e ao CNPQ pela concessão da bolsa de iniciação científica.