



INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MOTMORILLONITA NA SÍNTESE *IN SITU* DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO

Felipe G. Ornaghi*, Vinicius Pistor, Ricardo V. B. Oliveira.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Instituto de Química, Porto Alegre-RS – *fgornagh@gmail.com

Resumo: No presente trabalho foi realizada a adição *in situ* de diferentes teores (1, 2, 5 e 10 % m) da argila motmorillonita organofílica (OMMT) contendo terminações hidroxila (OH), na reação de síntese entre um pré-polímero com terminações isocianato e o 1,4-butanodiol (BDO). Foi realizada análise de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e análise termo dinâmico-mecânica (DMTA). Os espectros de FTIR comprovaram a obtenção do TPU. Os resultados obtidos por TGA apresentaram um aumento na estabilidade térmica relacionada a fase flexível, enquanto as análises de DMTA demonstraram um significativo aumento no módulo de armazenamento e aumento da temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos. Estes resultados sugerem que a argila adicionada *in situ* na reação promove um forte efeito reforçante principalmente na fase flexível do TPU alterando suas propriedades.

Palavras-chave: poliuretano termoplástico, montmorillonita, polimerização *in situ*.

INFLUENCE OF MOTMORILLONITE ADDITION ON THE *IN SITU* SYNTHESIS OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE

Abstract: In this study, the preparation of nanocomposites by an *in situ* synthesis was realized. Compositions with organophilic modified motmorillonite (OMMT) content with hydroxyl termination of 1, 2, 5 and 10 wt.% were prepared and tested. The filler was incorporated between a pre-polymer containing isocyanate terminations and 1,4-butanediol (BDO). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and thermal dynamic-mechanical (DMTA) analysis was studied. The FTIR spectra demonstrate the attainment of a TPU polymer. Through TGA and DMTA analyses it was possible to note an increase in the thermal stability (related to the flexible phase of the TPU polymer) for the former and a significantly increase in the storage modulus and the glass transition temperature for the latter. These results suggested that the reinforcement incorporated an *in situ* synthesis promotes a strong reinforcement effect, mainly in the flexible phase of the TPU polymer.

Keywords: thermoplastic polyurethane, montmorillonite, *in situ* polymerization.

Introdução

As argilas são os principais componentes da fração mineral dos solos [1]. Os minerais da argila são alguns dos mais versáteis e, portanto, um dos mais estudados [2]. Motmorillonita pertence ao grupo das esmecitas, uma classe importante de argila mineral, e a sua estrutura é constituída por uma folha octaédrica de alumina ou de magnésio, que está cercada por duas folhas tetraédricas de sílica [1, 3-7].

Nas últimas décadas, nanocompósitos de polímero/mineral de argila tem atraído grande atenção devido à melhora significativa das propriedades físicas, mecânicas, térmicas e químicas em

comparação aos polímeros puros [8, 9]. Nanocompósitos preparados com poliuretanos e nanoargilas vêm sendo estudados com mais ênfase atualmente, e a degradação térmica de poliuretanos tem sido extensivamente investigada por vários grupos de pesquisa [10].

O desenvolvimento de nanocompósitos de TPU é um campo de grande interesse na comunidade científica e apesar do estudo da estabilidade térmica do TPU ter sido bastante relatado, os compósitos de TPU-nanoargila são poucos explorados na literatura. Alguns estudos demonstraram que foi alcançado um aumento na estabilidade térmica usando 1–3% de nanoargila modificada em nanocompósitos de TPU [11]. Geralmente, é proposto que o aumento da compatibilidade entre a argila e o TPU é facilitado pela difusão das cadeias, e difusão molecular resulta na exfoliação [12].

Este trabalho tem por finalidade estudar as propriedades resultantes da polimerização *in situ* do poliuretano termoplástico com a adição de diferentes teores de uma argila organofílica, em um reômetro de torque.

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 a argila organofílica Cloisite[®] 30B (Southern Clay Products).

Preparação das amostras

As sínteses dos TPUs foram realizadas em um reômetro de torque instrumentado, utilizando rotores do tipo *roller*, a 60 rpm a 70 °C por 1 hora. Foi adicionado aproximadamente 57 g de pré-polímero e 6,4 g de BDO ao reômetro (razão molar NCO/OH = 1/1), para cada temperatura de síntese. O pré-polímero foi primeiramente adicionado ao reômetro, e em seguida foi incorporado o BDO. Foram adicionados 1, 2, 5 e 10 %m de argila *in situ* na reação de síntese do TPU. Os polímeros obtidos foram submetidos à pós-cura na temperatura de 100 °C por 24 horas.

Caracterização das amostras

As análises de TGA (QA 050 – TA Instrument) foram realizadas sob atmosfera de N₂, de 23 °C até 700°C. Aproximadamente 10 mg de cada amostra foi analisada com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

As propriedades viscoelásticas foram determinadas através de análises dinâmico-mecânicas (DMA) usando um Q800 DMA *Multi-frequency-strain* (TA Instruments) empregando o dispositivo *single-cantilever*. Os corpos de prova ($35 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$) foram analisados na frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,01 %. As amostras foram aquecidas de -90 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, Bruker Alpha) foram realizadas a partir de 64 varreduras com intervalo de resolução de 4 cm^{-1} , usando reflexão total atenuada (ATR) com cristal de seleneto de zinco.

Resultados e Discussão

Na **Figura 1** podem ser visto os espectros do BDO, do pré-polímero e do TPU obtido após a síntese em reômetro de torque. A obtenção do poliuretano termoplástico pode ser verificada na região de $3800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Pode ser observada a absorção das bandas na região de 2270 cm^{-1} (NCO), na região de 3485 cm^{-1} (OH), em 3300 cm^{-1} (NH) e em 1720 cm^{-1} (C=O) [13]. Estas bandas, portanto, caracterizam a obtenção do poliuretano termoplástico.

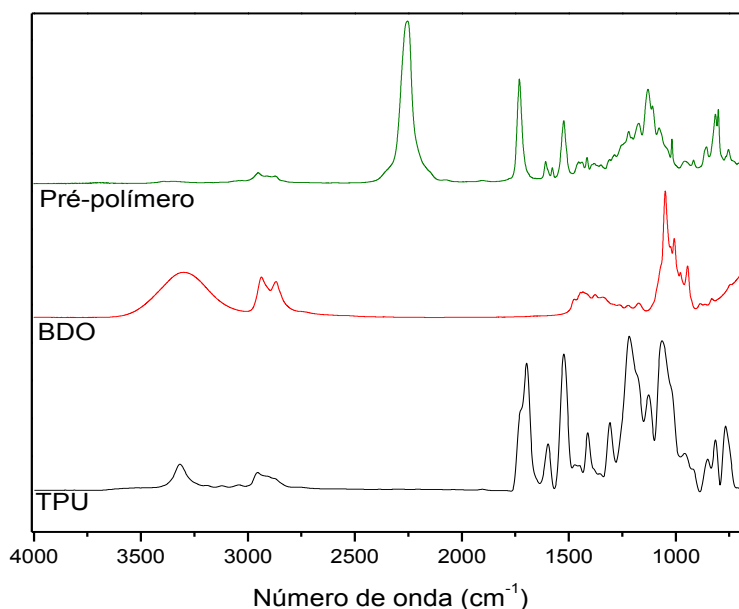


Figura 1. Espectros de infravermelho do BDO, pré-polímero e do TPU.

Na **Figura 2** são apresentadas as curvas de TGA das amostras sintetizadas. Todas as amostras (com ou sem argila) exibiram duas etapas de degradação, a primeira na faixa de $240 - 360$

°C e a segunda na faixa de 360 -480 °C. A primeira perda de massa durante a degradação térmica é atribuído à fase rígida (em consequência a baixa estabilidade térmica dos grupos uretano, ocorre à cisão dos segmentos rígidos), enquanto o segundo fenômeno é associado à decomposição da fase flexível (poliol) [10, 11, 14].

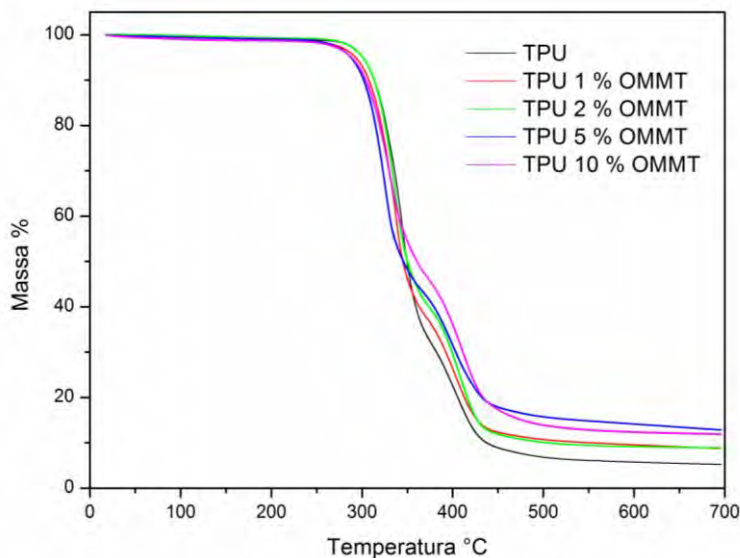


Figura 2. Curvas termogravimétricas obtidas para as amostras estudadas em atmosfera de N₂.

Pode ser observado com a adição da argila em *in situ* que a degradação associada à fase rígida com a adição de 10% OMMT sofreu um deslocamento mais visível para temperaturas menores, pois, a formação de cadeias de baixa massa molar pode favorecer nos fenômenos de degradação e dissociação das ligações uretano e esse deslocamento pode ser associado à incorporação da argila [14, 15]. O efeito catalítico pode ser atribuído a este fenômeno, indicando alguma interação entre a matriz e a fase dispersa [15].

Pode ser observado também que com o aumento no teor de OMMT, ocorreu um deslocamento na temperatura de degradação da fase flexível. Como a argila começa a participar mais efetivamente da reação química conforme se adicionam teores maiores, a presença da fase flexível se apresenta mais estável pelo fato do TPU apresentar uma fase a mais relacionada às ligações entre o isocianato e as nanoplaquetas da argila [14].

Cervantes *et.al.* [11] descrevem que este fenômeno é devido à introdução de argila (ou um material inorgânico) na matriz polimérica aumentar a estabilidade térmica, como estão dispersas, as camadas de silicato escondem a permeabilidade dos produtos voláteis resultantes da degradação, o material inorgânico gera um “efeito de barreira” que aumenta a estabilidade térmica do produto em comparação com o polímero virgem.

A **Figura 3** ilustra as curvas de módulo de armazenamento (E') e perda (E'') resultantes do ensaio de DMA. De acordo com a figura 3, E' aumenta à medida que se aumenta a quantidade de argila, evidenciando o que talvez seja uma pequena interação entre as cadeias dos segmentos flexíveis. Há uma diminuição contínua nos módulos de armazenamento através do aumento da temperatura, devido à ruptura das interações físicas entre cadeias poliméricas. Quando OMMT é adicionado, o aumento é mais visível através do aumento da temperatura, devido à criação de ligações de hidrogênio entre o OMMT e os segmentos flexíveis e, portanto, quanto maior o teor de OMMT, maior o módulo de armazenamento do poliuretano termoplástico. A incorporação de OMMT provavelmente também aumenta a resistência ao fluxo do TPU [16].

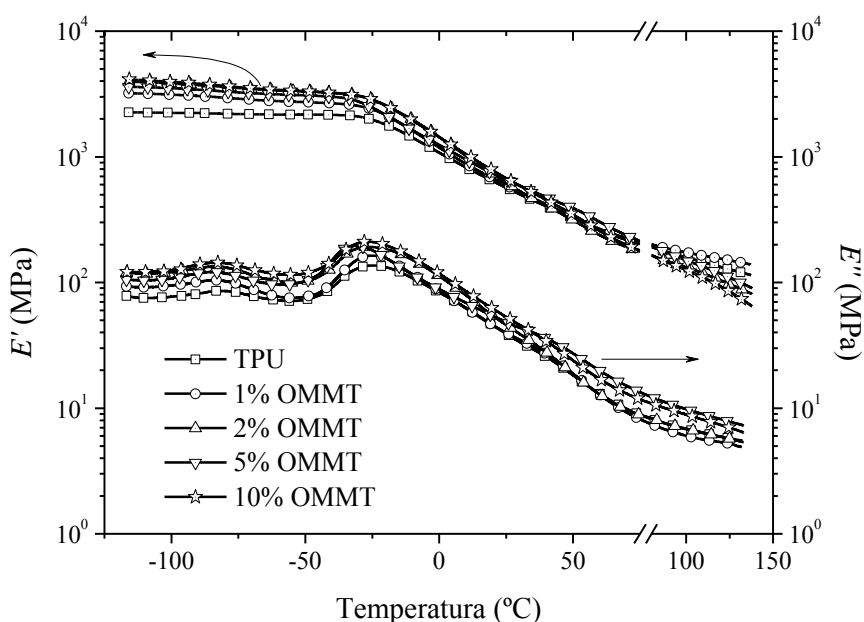


Figura 3. Módulo de armazenamento e Módulo de perda das amostras das amostras com e sem nanoargilas.

As curvas de E'' exibiram um comportamento similar ao módulo de armazenamento além de apresentar o deslocamento da Tg do TPU para temperaturas maiores. Com a incorporação da argila, provavelmente tem-se um aumento na interação entre as cadeias, o que resulta em melhores propriedades térmicas no TPU.

Conclusões

Nanocompósitos de TPU/OMMT foram obtidos através da adição in situ na polimerização do TPU. As análises de FTIR demonstraram que as condições de síntese são favoráveis a obtenção do poliuretano termoplástico.

As análises de TGA demonstraram que a adição de OMMT favorece no aumento da estabilidade térmica da fase flexível provavelmente pelo fato destes segmentos possuírem maior facilidade de se interdifundirem com as camadas da argila. As análises de DMTA demonstraram que a adição de OMMT apresentou um aumento significativo na estabilidade de fluxo do material tornando mais a estrutura do TPU mais estável estruturalmente e assim alterando suas propriedades térmicas.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a UFRGS, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. P. Wu; C. Ming *Spectrochimica Acta Part A*, 2006, 63, 85-90.
2. J. T. Klopogge; E. Mahmutagic; R. L. Frost *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, 296, 640-646.
3. S.G. Garcia; S. Wold; M. Jonsson *Applied Clay Science*. 2009, 43, 21-26.
4. W. Xue; H. He; J. Zhu; P. Yuan *Spectrochimica Acta Part A*. 2007, 67, 1030-1036.
5. T. Ohkubo; K. Saito; K. Kanehashi; Y. Ikeda *Science and Technology of Advanced Materials*. 2004, 5, 693-696.
6. S. Zhu; J. Chen; Y. Zuo; H. Li; Y. Cao *Applied Clay Science*, 2011, 52,171-178.
7. P. Wua; H. Wub; R. Lia *Spectrochimica Acta Part A*, 2005, 61, 3020–3025.
8. P. Wua; H. Wub; R. Lia *Applied Clay Science*, 2009, 45, 70-75.
9. S. A. Gârea; H. Iovu; G. Voicu *Applied Clay Science*, 2010, 50, 469-475.
10. J. M. Cervantes; J. I. M. Espinosa; J. V. C. Rodriguez; A. A. Ortega; H. V. Torres; A. M. Fernandez; J. S. Román *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94, 1666-1677.
11. M. Mondal; P. J. Chattopadhyay; S. Chattopadhyay; D. K. Setu *Thermochimica Acta*, 2010, 510, 185-194.
12. X. Meng; X. Du; Z. Wang; W. Bi; T. Tang *Composites Science and Technology*, 2008, 68, 1815-1821.
13. C. Jung, Tese de Doutorado, Faculty of The University of Akron, 2005.
14. M. Herrera; G. Mstuschek; A. Kettrup *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 78, 323-331.

15. V. Pistor; A. Lizot; R. Fiorio; A. J. Zattera *Polymer*, 2010, 51, 5165-5171.
16. J. V. Baudrit; V. N. Banón; P. Vásquez; J. M. M. Martinez *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2006, 26, 378-387.