



**CONFORME SOLICITAÇÃO DO AUTOR, ESTA
PRODUÇÃO INTELECTUAL POSSUI
RESTRIÇÃO DE ACESSO**

**CAXIAS DO
SUL
2023**

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

**EFEITO DE EXTENSORES DE CADEIA E POLIOL DE FONTE RENOVÁVEL NA
ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS
OBTIDOS POR PROCESSAMENTO REATIVO**

Juliano Roberto Ernzen

CAXIAS DO SUL

2023

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

**EFEITO DE EXTENSORES DE CADEIA E POLIOL DE FONTE RENOVÁVEL NA
ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS
OBTIDOS POR PROCESSAMENTO REATIVO**

Juliano Roberto Ernzen

Tese de Doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Otávio Bianchi, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

E71e Emzen, Juliano Roberto
Efeito de extensores de cadeia e poliols de fonte renovável na estrutura e propriedades de poliuretanos termoplásticos obtidos por processamento reativo [recurso eletrônico] / Juliano Roberto Emzen. – 2023.
Dados eletrônicos.
Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2023.
Orientação: Otávio Bianchi.
Modo de acesso: World Wide Web
Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>
1. Poliuretano. 2. Polímeros. 3. Materiais - Propriedades térmicas. I. Bianchi, Otávio, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 678.5

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

**EFEITO DE EXTENSORES DE CADEIA E POLIOL DE FONTE RENOVÁVEL NA
ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS
OBTIDOS POR PROCESSAMENTO REATIVO**

Juliano Roberto Ernzen

Tese de Doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Otávio Bianchi, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovado em de setembro de 2023.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Otávio Bianchi (Orientador)
UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul / UCS - Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Giordano Bernardes
ATU - Atlantic Technological University

Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo
UCS - Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi
UCS - Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Johnny de Nardi Martins
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina

Dedicatória

Dedico essa tese a minha esposa, minha família e meus amigos

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Otávio Bianchi pela amizade e colaboração aos longos desses anos.

À Mantova e Mantoflex pela oportunidade de crescer como profissional ao longo de minha caminhada de vida em especial a pessoa de Jorge Vicenzi.

Ao Laboratório Nacional de luz Sincrotron pelas medidas de SAXS.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PPGMAT) da UCS e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela oportunidade e incentivo financeiro.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados em periódicos:

1. Dall Agnol L, Ceratti H.L, Favero D, Rempel S.P, Schiavo L.S.A, Ernzen J.R, Dias F.T.G, Bianchi O. Transurethanization reaction as an alternative for melt modification of polyamide 6. *Journal of Polymer Research*, v. 26(5), n° 126, 2019.
2. Ernzen J.R, Romoaldo C.H., Gommès, C. Covas, J. A., Marcos-Fernández A. M. Fiorio, R. Bianchi O. Effects of the 1,4-butanediol (BDO)/dipropylene glycol (DPG) ratio on the morphological, thermal, and physicochemical properties of thermoplastic polyurethanes (TPUs). *Polymers*, v. 14, 3164., 2022.
3. Agnol L. D.; Ernzen, J. R.; Ornaghi H. L.; Faccio, M.; Bianchi, O. Production of a thermoplastic polyurethane/silver nanoparticles 3D filament with antiviral properties to combat SARS-CoV -2. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE (ONLINE)*.
4. Ernzen J R.; Covas J. A.; Marcos-F., Angel; Fiorio R.; Bianchi O. Soybean-based polyol as substitute of fossil-based polyol on the synthesis of thermoplastic polyurethanes. Effect of its content on morphological and physicochemical properties. *Polymers*, v. 15, p. 4010, 2023.
5. Dall Agnol L.; Ornaghi H. L.; Ernzen J. R.; Dias, Fernanda T. G.; Bianchi O. Production of a sprayable waterborne polyurethane coating with silver nanoparticles for combating SARS-CoV-2, v. 1, p. 1-13, 2023.

Projetos de pesquisa em execução

2019 – Atual: Edital FAPERGS 05/2019 PROGRAMA PESQUISADOR GAÚCHO – PqG : Obtenção de materiais avançados a partir de Carbon-dots e poliuretanos (Duração 3 anos). Integrantes: Lucas Dall Agnol / Otávio Bianchi / Sidnei Moura / Juliano R. Ernzen / Fernanda T. G. Dias / Raquel S. Mauler / Cesar L. Petzhold / Márcio R. F. Soares / Mirian Salvador / Sergio Echeverrigaray / Angel Marcos-Fernandez / Marco Sangermano / Sandro C. Amico. Financiador(es): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul - Auxílio financeiro (R\$ = 50.000,00).

2020 – Atual: Edital FINEP 03/2020: Subvenção Econômica à Inovação – 03/2020: Poliuretano funcional para superfícies antivirais (Duração 12 meses), Integrantes: Lucas Dall Agnol / Fernanda Trindade Gonzalez Dias / Otavio Bianchi / Juliano Roberto Ernzen. Financiador(es): FINEP (R\$ = 501.520,00)

2020 – Atual: Edital 07/2020 PROGRAMA FINEP – TECNOVA/RS 2ª EDIÇÃO Subvenção Econômica à Inovação: Elastômero termoplástico atóxico para uso em identificadores de animais (Duração: 24 Meses), Integrantes: Lucas Dall Agnol / Fernanda T. G. Dias / Otavio Bianchi / Juliano R. Ernzen. Financiador(es): FINEP (R\$ = 249.880,00)

2020 – Atual: Edital FAPERGS 09/2020 PROGRAMA TECHFUTURO - Projeto de Pesquisa e Inovação: Tubos radiopacos para aplicações hospitalares (Duração: 18 Meses), Integrantes: Lucas Dall Agnol / Danielle Restelatto / Márcio R. F. Soares / Carlos H. Romoaldo / Camila Vicenzi / Afonso Vicenzi / Fernanda T. G. Dias / Otavio Bianchi / Juliano R. Ernzen. Financiador(es): FINEP (R\$ = 280.000,00)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	ii
1. Introdução	1
2. Objetivos	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3.1 POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS SEGMENTADOS (TPUs)	5
3.2 REAÇÕES E INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DO SEGMENTO RÍGIDO	12
3.3 INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DO SEGMENTO FLEXÍVEL.....	24
3.4 POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS DE FONTES RENOVÁVEIS	28
3.5 PROCESSAMENTO REATIVO	30
4. Efeitos da razão 1,4-butanodiol (BDO)/dipropilenoglicol (DPG) na morfologia, e propriedades térmicas e físico-químicas do poliuretano termoplástico	34
4.1 MATERIAIS	35
4.2 MÉTODOS	35
4.2.1. Extrusão reativa.....	35
4.2.2 Cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)	36
4.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	37
4.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	39
4.2.5 Espalhamento de raios X em baixos ângulos (SAXS)	39
4.2.6 Transmissão de luz	40
4.2.7 Propriedades físico-mecânicas	40
4.3 RESULTADOS E DISCUSÃO	40
4.4 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO	51
5. Efeito do teor de polioli de soja na síntese e propriedades do poliuretano termoplástico obtido por extrusão reativa	53
5.1 MATERIAIS	54
5.2 MÉTODOS	54
5.2.1. Extrusão reativa.....	54
5.2.2. Teor de gel e cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)	55
5.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	55
5.2.4. Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	56
5.2.5. Espalhamento de raios X em baixos ângulos (SAXS)	56
5.2.6. Propriedades de superfície.....	57
5.2.7. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	58
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	74
Anexo I	91
Anexo II	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formação do grupo uretano, adaptado de [8].	5
Figura 2 –Esquema de processo “one-shot” de polimerização.	6
Figura 3 –Esquema de processo “pré-polímero” de polimerização.	7
Figura 4 – Representação esquemática do TPU segmentado, adaptado de [1]......	8
Figura 5 – Efeito do tipo de segmentos flexíveis no módulo a 300 % em função da temperatura, adaptado de [1, 2]......	9
Figura 6 –Esquema de ligação de hidrogênio em moléculas de elastômeros de poliuretano segmentados.	11
Figura 7 –Esquema de ligação de hidrogênio em elastômeros de poliuretano segmentados, adaptado de [15].	12
Figura 8 – Estruturas de ressonância do grupo isocianato.	13
Figura 9 – Diisocianatos aromáticos produzidos por fosgenação.	15
Figura 10 – Exemplo de reação de formação de ureia.	15
Figura 11 – Exemplo de reação de formação de ureia a partir da reação do isocianato com água.	16
Figura 12 – Exemplo de reação de formação de alofanato (a), biuretos (b) e acil ureias (c).	16
Figura 13 – Exemplo de reação de dimerização de isocianato.	17
Figura 14 – Exemplo de extensores de cadeia.	21
Figura 15 – Exemplo de estrutura do óleo de mamona com 3 grupos hidroxilas.	25
Figura 16 – Exemplo de polióis poliéters mais utilizados comercialmente.	25
Figura 17 – Exemplo de polióis poliéters mais utilizados comercialmente.	26
Figura 18 – Gráficos de Bagley para TPU calculados usando aproximação de grupos: a) segmento SS (no centro do círculo) e b) segmento HS (no centro do círculo). Os círculos pontilhados indicam D_{12} igual a $2,5 \text{ MPa}^{1/2}$ (preto), $5,5 \text{ MPa}^{1/2}$ (vermelho) e $7 \text{ MPa}^{1/2}$ (azul).	43
Figura 19 – Resultados de calorimetria exploratória diferencial para os TPUs (segundo ciclo de aquecimento).	45
Figura 20 – Variação da capacidade calorífica, ΔC_p , na transição vítrea do SS e do grau de separação de fases em função do teor de DPG.	46
Figura 21 – Resultados de espalhamento de raios X em baixos ângulo para os TPUs. a) Perfis SAXS e extrapolação de Porod (linha vermelha); b) Funções de correlação 1-D.	47
Figura 22 – <i>Clipped GRF</i> model obtido a partir das curvas SAXS ajustadas para TPU 100/0 BDO/DPG (a) e 25/75 BDO/DPG (b).	49
Figura 23 – Transmissão de luz na região UV-visível para os TPUs e vidro.	50
Figura 24 – (a) Curvas DSC dos TPUs (b) Entalpia de fusão em função da quantidade de polioliol de soja	63
Figura 25 – Curvas de SAXS: (a) TPU em diferentes temperaturas e (b) TPU com 50 % em peso de polioliol de soja. A linha vermelha contínua refere-se ao ajuste do modelo Teubner-Strey.	66
Figura 26 – (a) Período longo em função da temperatura obtido pelo gráfico de Lorentz para amostras de TPU. (b) Comprimento da correlação, ξ em função da temperatura e (c) Distâncias médias de repetição, d em função da temperatura.....	69
Figura 27 – (a) módulo de armazenamento versus temperaturas para todas as amostras de TPUs. (b) Gráfico de Arrhenius para a energia de ativação de mobilidade ($\ln f$ vs. $1/T$).....	72

Figura 28 – Deconvolução dos espectros de FTIR da região de alongamento carbonil do segmento macio (PM): (a) poliéster poliol seco com 2000g.mol ⁻¹ , (b) poliéster poliol seco com 1000g.mol ⁻¹ , (c) mistura de poliéster poliol seco, (d) poliéster mistura de poliol após imersão em água e (e) mistura de poliéster poliol após imersão em solução de amônia.	93
Figura 29 – Exemplo de deconvolução FTIR ($R^2 > 0,999$) de espectros da região de alongamento de carbonila de TPU (a) DBO, (b) 75BDO (c) 50BDO, (d) 25BDO e (e) DPG.....	95
Figura 30 – Dados DSC para mistura de poliol puro e produtos de reação MDI-BDO, MDI-DPG e MDI-BDO/DPG 50/50.	96
Figura 31 – Dados experimentais e teóricos dos invariantes.	96
Figura 32 – Distribuições de domínios hard (H) e soft (S) obtidas pelo modelo GRF: a) e b) 100/0 BDO/DPG, c) e d) 75/25 BDO/DPG, e) e e) 50/50 BDO/ DPG, g) e h) 25/75 BDO/DPG, i) e j) 0/100 BDO/DPG	97
Figura 33 – Tração a 100% de deformação, $\sigma^b_{100\%}$ antes da hidrólise e retenção de propriedades em função do teor de DPG.	98
Figura 34 – Espectros de FTIR dos TPUs e TPU com poliol de soja	99
Figura 35 – Deconvolução matemática de espectros na região carbonila. (a) TPU e (b) TPU com 50% em peso de poliol de soja.	100
Figura 36 – Temperatura de transição vítrea em função do teor de poliol de soja.....	101
Figura 37 – Temperatura de fusão em função do teor de poliol de soja.	102
Figura 38 – Curvas de SAXS em diferentes temperaturas: (a) TPU com 1% em peso de poliol de soja, (b) TPU com 5% em peso de poliol de soja, (c) TPU com 10% em peso de poliol de soja e (d) TPU com 20% em peso de poliol de soja.	104
Figura 39 – Experimento multifrequência de DMA de amostras de TPU.	105
Figura 40 – Experimento multifrequência de DMA de amostras de TPU com 1% de poliol de soja.	105
Figura 41 – Experimento multifrequência de DMA de amostras de TPU com 5% de poliol de soja.	106
Figura 42 – Experimento multifrequência de DMA de amostras de TPU com 10% de poliol de soja.	106
Figura 43 – Experimento multifrequência de DMA de amostras de TPU com 20% de poliol de soja.	107
Figura 44 – Experimento multifrequência de DMA de amostras de TPU com 50% de poliol de soja.	107
Figura 45 – Ajuste exponencial do módulo de armazenamento na região do platô, E_e' em função da frequência.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energias coesivas de grupos químicos comuns encontrados nos constituintes do poliuretano.....	10
Tabela 2 – Peso molecular (M_n , M_w) e distribuição de peso molecular (M_w/M_n) obtidos por SEC.....	41
Tabela 3 – Parâmetros calculados para determinação da separação de microfases: fração em peso de segmento duro no polímero a partir de razões molares iniciais (f), fração volumétrica de HS (ϕ), fração em peso de grupos uretano ligados a hidrogênio (X_b), fração em peso de segmento duro disperso macio segmento (W_h), fração em peso de fase misturada (MP), fração em peso de fase flexível (SP) e fração em peso de fase rígida (HP).	44
Tabela 4 – Parâmetros SAXS obtidos pela correção de Lorentz e função de correlação 1-D.	47
Tabela 5 – Propriedades físico-mecânicas do TPU	51
Tabela 6 – Peso molecular (M_n , M_w) e distribuição de peso molecular (M_w/M_n) obtidos por SEC.....	59
Tabela 7 – Parâmetros calculados para determinação da separação de microfases: fração de peso do segmento duro no polímero a partir das razões molares iniciais (f), grupos de uretano da fração ligada por hidrogênio (X_b), fração de peso do segmento macio disperso do segmento duro (W_h), fração de peso da fase misturada (MP), fração de peso da fase flexível (SP) e fração de peso de fase rígida (HP).	60
Tabela 8 – T_g , ΔC_{pS} , ($T_g - T_{gSS}$), e separação de fases para os TPUS com diferentes quantidades de polioli de soja.	64
Tabela 9 – T_g determinada por DMA, módulo de armazenamento no platô elástico (E_{e0}), densidade de reticulação (ν_e) e energia de ativação para mobilidade.	73
Tabela 10 – Angulo de contato ($^\circ$) e energia de superfície γ_L e respectivas componente polar e dispersiva para o TPU e TPU com polioli de soja.....	74
Tabela 11 – Atribuições de FTIR e áreas de porcentagem de bandas da região de alongamento de carbonila do segmento macio (PM)	94
Tabela 12 – Atribuições de FTIR e áreas de porcentagem de bandas de TPUs	95
Tabela 13 – Resultados do ajuste exponencial do módulo de armazenamento na região do platô elástico.....	109

RESUMO

Poliuretanos termoplásticos (TPUs) são polímeros versáteis que apresentam uma ampla gama de propriedades devido a combinações de matérias-primas como isocianatos, polióis e extensores de cadeia. Esta tese está dividida em dois grandes estudos, o primeiro destaca o efeito de dois extensores de cadeia (1,4-butanodiol (BDO) e dipropilenoglicol (DPG)) na estrutura-propriedade de TPUs sintetizados por extrusão reativa; o segundo estudo tem ênfase no efeito na estrutura e propriedades dos TPU pela substituição parcial de um polioli poliéster por um polioli de fonte renovável obtido do óleo de soja. Para o primeiro estudo, os TPUs foram obtidos a partir de 4,4'-difenilmetano (MDI), poliéster dióis e dos extensores de cadeia BDO e DPG. As razões BDO/DPG estudadas foram 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100 % em peso. No segundo estudo foi realizado pela substituição parcial do polioli poliéster nas proporções de 1, 5, 10, 20 e 50 % em peso. Em ambos os estudos, os TPUs foram caracterizados por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espalhamento de raios X de baixos ângulos (SAXS) e propriedades físico-mecânicas. Em relação ao efeito do DPG, pode-se notar que esse extensor promove compatibilidade entre segmentos rígidos (HS) e flexíveis (SS) de TPUs. Conseqüentemente, o aumento do conteúdo de DPG reduziu tanto a organização dos segmentos rígidos quanto o grau de separação de fases, aumentando a polidispersidade da distância entre domínios e a transparência no espectro visível dos TPUs. Além disso, o aumento do teor de DPG também reduziu a quantidade de ligações de hidrogênio presentes na fase rígida, reduzindo ou extinguindo sua temperatura de transição vítrea (T_{gHS}) e temperatura de fusão (T_m), e aumentando a temperatura de transição vítrea da fase flexível (T_{gSS}). Portanto, o aumento do teor de DPG leva a uma deterioração das propriedades mecânicas e da resistência à hidrólise. Quando foi realizada a substituição parcial do poliéster por polioli de soja, notou-se inicialmente o aumento da ramificação e em maiores teores a formação de ligações cruzadas. O polioli de fonte renovável por ser polifuncional formou ligações cruzadas que reduzem a mobilidade macromolecular e por conseqüência a separação de fases. Tanto o uso de extensores ou polióis permitem obter TPUs com propriedades ajustáveis para aplicações distintas.

Palavras-chave: poliuretano termoplástico; processamento reativo; extensores de cadeia; polioli de fonte renovável.

ABSTRACT

Thermoplastic polyurethanes (TPUs) are highly versatile polymers known for their wide range of properties, achieved through the strategic combination of raw materials, including isocyanates, polyols, and chain extenders. This thesis comprises two significant studies exploring distinct aspects of TPUs' structure and properties. The first study focuses on the impact of two chain extenders, 1,4-butanediol (BDO) and dipropylene glycol (DPG), on the structure-property relationship of TPUs synthesized through reactive extrusion. Various BDO/DPG weight ratios, ranging from 100/0 to 0/100%, were studied alongside polyester diols and 4,4'-diphenylmethane (MDI). Through a comprehensive characterization involving size exclusion chromatography (SEC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), small angle X-ray scattering (SAXS), and physical-mechanical testing, the researchers evaluated the properties of the resulting TPUs. Regarding the influence of DPG, it was observed that this chain extender enhances compatibility between the rigid (HS) and flexible (SS) segments of TPUs. As the DPG content increased, the organization of rigid segments and the degree of phase separation decreased. This led to a higher polydispersity of the distance between domains and improved transparency in the visible spectrum of the TPUs. Additionally, the increased DPG content resulted in a reduction of hydrogen bonds in the rigid phase, leading to a decrease or even elimination of its glass transition temperature (T_{gHS}) and melting temperature (T_m), while increasing the glass transition temperature of the flexible phase (T_{gSS}). Consequently, a higher DPG content negatively impacted the mechanical properties and hydrolysis resistance of the TPUs. The second study focused on partially replacing the polyester polyol with a renewable source polyol derived from soybean oil. The replacement was performed in varying proportions, from 1wt.% to 50wt.%. Notably, this partial replacement led to increased branching initially and, at higher replacement levels, the formation of crosslinks. The polyfunctional nature of the renewable source polyol contributed to forming these crosslinks, reducing macromolecular mobility and minimizing phase separation. In conclusion, the combination of chain extenders and renewable source polyols allows precise customization of TPUs' properties for diverse applications. Understanding the impact of raw material combinations provides valuable insights to design TPUs.

Keywords: thermoplastic polyurethane; reactive processing; chain extenders; renewable source polyol.