

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO**

**COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-
GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU***

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

**SÍNTESE DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO
MODIFICADO COM POSS VIA EXTRUSÃO REATIVA**

Eng. Gabriel Hoyer Lopes

Caxias do Sul, Novembro de 2010

GABRIEL HOYER LOPES

**SÍNTESE DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO
MODIFICADO COM POSS VIA EXTRUSÃO REATIVA**

Dissertação apresentada ao Programa de mestrado em
Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a
obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia
de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera

Co-orientador: Prof. Dr^a. Mara Zeni Andrade

**Caxias do Sul
2010**

“Síntese de Poliuretano Termoplástico modificado com POSS via Solução e via Extrusão Reativa”

Gabriel Hoyer Lopes

Dissertação de Mestrado submetida a Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Polímeros, Processamento e Propriedades.

Caxias do Sul, 9 de dezembro de 2010.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ademir José Zattera (orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Mara Zeni Andrade (co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Martha Fogliato Santos Lima Richter
Universidade Luterana do Brasil

Profa. Dra. Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Rosmary Nichelle Brandalise
Universidade de Caxias do Sul

TRABALHOS APRESENTADOS

CBPol 2009

10º Congresso Brasileiro de Polímeros
Foz do Iguaçu, Brasil. 13 a 17 de Outubro de 2009.

Título: Estudo de Calorimetria Diferencial de Varredura do Poliuretano Termoplástico utilizando POSS como modificador de cadeia.

Autores: Gabriel H. Lopes; Rudinei Fiorio; Mara Zeni; Ademir J. Zattera.

SLAP 2010

XII Simpósio Latino Americano de Polímeros
Província de San Jose, Costa Rica. 13 a 16 de Julho de 2010.

Título: Síntese do Poliuretano Termoplástico modificado com POSS.

Autores: Gabriel H. Lopes; Janaína Junges, Rudinei Fiorio; Mara Zeni; Ademir J. Zattera.

ISNaPol 2010

7th International Symposium on Natural Polymers and Composites
Gramado, Brasil. 07 a 10 de Setembro de 2010.

Título: Thermoplastic Polyurethane Synthesis using POSS as a chain modifier.

Autores: Gabriel H. Lopes; Janaína Junges, Rudinei Fiorio; Mara Zeni; Ademir J. Zattera.

CBECiMat 2010

19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
Campos do Jordão, Brasil. 21 a 25 de Novembro de 2010.

Título: Influência da Incorporação de POSS na Estabilidade Térmica de Poliuretano Termoplástico

Autores: Gabriel H. Lopes; Janaína Junges, Rudinei Fiorio; Mara Zeni; Ademir J. Zattera.

ARTIGOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO

Revista Materials Science and Engineering A

ISSN 0921-5093

Título: Thermoplastic Polyurethane Synthesis using POSS as a chain modifier.

Autores: Gabriel H. Lopes; Janaína Junges, Rudinei Fiorio; Mara Zeni; Ademir J. Zattera.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Ademir José Zattera, pela orientação e apoio durante a realização deste trabalho.

A prof^a. Dr^a. Mara Zeni Andrade, pela orientação e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao prof. M.Sc. Rudinei Fiorio, pelas contribuições necessárias para a execução deste trabalho.

A prof^a. PhD Ester Schmidt Rieder e ao prof. M.Sc. João Cláudio Sanches Pocos, por compartilharem seus conhecimentos, auxiliando na minha qualificação acadêmica e profissional.

A bolsista Janaína Junges, por todo apoio oferecido no desenvolvimento do projeto.

Aos colegas Aline Gehlen e Wilson Roberto Barbutti, pelo apoio cedido durante a execução do trabalho.

Aos bolsistas e funcionários do LPOL-UCS, pelo apoio e dedicação.

A minha família, pelo apoio recebido.

A todos que, de alguma forma, auxiliaram na elaboração deste trabalho.

Ao CNPq pelo financiamento do projeto.

SIGLAS E ABREVIACÕES

ΔH_m	Entalpia de fusão
η_a	Viscosidade aparente
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
τ	Tensão de cisalhamento
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Espectroscopia de Refletância Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)
BDO	1,4-butanodiol
CO ₂	Dióxido de Carbono
DMF	Dimetilformamida
DSC	Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTG	Derivada Termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GPC	Cromatografia por Permeação em Gel (<i>Gel Permeation Chromatography</i>)
HQEE	Hidroquinona bis (2-hidrxietil) ter
L/D	Razão entre comprimento e diâmetro
MDI	Diisocianato de 4, 4'-difenilmetano
MEK	Metil etil cetona (<i>methyl ethyl ketone</i>)
N ₂	Nitrogênio
NCO	Grupo funcional isocianato
NH _x	Grupo funcional amina

OH	Grupo funcional hidroxila
Onset	Temperatura inicial do evento térmico
POSS	Silsesquioxano Poliédrico Oligomérico (<i>Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane</i>)
PU	Poliuretano
RPM	Rotações por minuto
SiO ₂	Dióxido de Silício
TDI	Diisocianato de tolueno
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
T _m	Temperatura de fusão
TPE	Elastômero Termoplástico
TPU	Poliuretano Termoplástico
u.a.	Unidade arbitrária
ZnSe	Seleneto de Zinco

SUMÁRIO

TRABALHOS APRESENTADOS	III
ARTIGOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO	IV
SIGLAS E ABREVIACÕES.....	VI
ÍNDICE DE TABELAS	X
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 ASPECTOS GERAIS.....	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 Objetivo Geral.....	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 POLIURETANOS	4
2.1.1 Mercado dos Poliuretanos	4
2.1.2 Química dos Poliuretanos.....	7
2.2 POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS (TPUs).....	11
2.3 SILSESQUIOXANOS POLIÉDRICOS OLIGOMÉRICOS (POSS).....	13
2.4 REOLOGIA.....	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 MATERIAIS	17
3.2 MÉTODOS	18
3.2.1 Polimerização em solução	18
3.2.2 Polimerização por extrusão reativa	24
3.3 CARACTERIZAÇÃO	25
3.3.1 Termogravimetria (TGA)	25
3.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	26
3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	26

3.3.4	Reometria Capilar	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	SÍNTESE DOS TPUs.....	28
4.1.1	Polimerização via Solução	28
4.1.2	Polimerização via Extrusão Reativa	28
4.2	CARACTERIZAÇÃO	29
4.2.1	Termogravimetria (TGA)	29
4.2.1.1	Estabilidade Térmica.....	29
4.2.1.2	Resistência Térmica	38
4.2.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	45
4.2.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	50
4.2.4	Reometria Capilar	54
5	CONCLUSÕES.....	58
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Demanda mundial do PU por região (1000 ton) [15, 16]	5
Tabela 2: Produção de PU por país na América Latina (1000 ton) [16].....	6
Tabela 3: Estabilidade térmica dos TPUS sintetizados via solução	33
Tabela 4: Estabilidade térmica dos TPUs sintetizados por extrusão reativa	36
Tabela 5: Comparativo entre os teores testados.	36
Tabela 6: Perda de massa do TPU sintetizado via solução	40
Tabela 7: Perda de massa do TPU sintetizado em extrusão reativa.....	41
Tabela 8: Comparativo entre os teores testados.	43
Tabela 9: Dados de DSC dos TPUs sintetizados em solução.....	46
Tabela 10: Dados de DSC dos TPUs sintetizados via extrusão reativa.	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Consumo mundial do PU por segmento industrial [15, 16].	5
Figura 2: Consumo do PU na América Latina por segmento industrial [16].	6
Figura 3: Consumo do PU na América Latina por segmento industrial [16].	7
Figura 4: Formação do grupo uretano a partir de um diisocianato e um póliol [5, 17].	7
Figura 5: Reações características do grupo funcional isocianato [15, 18].	8
Figura 6: Exemplos de isocianatos utilizados na fabricação de poliuretanos [19].	9
Figura 7: Exemplos de polióis utilizados na fabricação de poliuretanos [19].	10
Figura 8: Morfologia dos poliuretanos termoplásticos [2].	12
Figura 9: Reação de trans-uretização [22, 23].	12
Figura 10: Exemplos de macrômeros de POSS disponíveis no mercado [27, 28.].	14
Figura 11: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento [34].	15
Figura 12: Materiais utilizados neste projeto.	17
Figura 13: Fluxograma do processo de síntese do TPU em solução.	18
Figura 14: Sistema de saturação de N ₂ com vapor de MEK.	19
Figura 15: Montagem do reator para síntese do TPU.	20
Figura 16: (a) meio reacional antes de 70 °C, com HQEE em suspensão; (b) meio reacional a 70 °C, antes da precipitação do TPU; e (c) meio reacional a 70 °C, após iniciada a precipitação do TPU.	21
Figura 17: Sistema de banho de óleo para pós-cura do TPU.	21
Figura 18: Detalhe do sistema de pós-cura do TPU.	22
Figura 19: Filtragem a vácuo do TPU sintetizado.	22
Figura 20: Secagem das amostras de TPU em estufa a vácuo.	23
Figura 21: Amostra de TPU sintetizado após remoção do solvente.	23
Figura 22: Equipamentos utilizados na extrusão reativa, onde: (a) vista lateral da extrusora; (b) capela de nitrogênio; (c) conjunto de roscas.	24
Figura 23: Bombas dosadoras para alimentação dos reagentes na extrusão reativa, onde: (a) bomba automotiva e (b) bomba de óleo.	25
Figura 24: Termogramas de TGA dos pré-polímero utilizados na síntese do TPU.	29
Figura 25: Termogramas de TGA da HQEE.	30
Figura 26: Termogramas de TGA do n-fenilaminopropil-POSS.	30
Figura 27: Termogramas de TGA do TPU sintetizado via solução contendo 0,0% em massa de POSS.	31
Figura 28: Termogramas de TGA do TPU sintetizado via solução contendo 0,2% em massa de POSS.	32

Figura 29: Termogramas de TGA do TPU sintetizado via solução contendo 0,4% em massa de POSS.....	32
Figura 31: Termograma de TGA do TPU sintetizado via extrusão reativa a 80 °C, contendo 0,0% em massa de POSS.	34
Figura 32: Termograma de TGA do TPU sintetizado via extrusão reativa a 90 °C, contendo 0,0% em massa de POSS.	34
Figura 33: Termograma de TGA do TPU sintetizado via extrusão reativa a 80 °C, contendo 0,2% em massa de POSS.	35
Figura 34: Termograma de TGA do TPU sintetizado via extrusão reativa a 90 °C, contendo 0,2% em massa de POSS.	35
Figura 35: Comparativo dos Termogramas de TGA do TPU sintetizado via extrusão reativa.	37
Figura 36: Comparativo das DTGs dos TPUs sintetizados via solução a 70 °C e via extrusão reativa a 90 °C; ambos nos teores de 0,0% e 0,2% de POSS.	37
Figura 37: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via solução em isoterma de 60 min a 210°C.....	38
Figura 42: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via extrusão reativa em isoterma de 60 min a 230°C.	39
Figura 43: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via extrusão reativa em isoterma de 60 min a 260°C.	39
Figura 44: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via extrusão reativa em isoterma de 60 min a 280°C.	40
Figura 41: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via extrusão reativa em isoterma de 60 min a 210°C.	41
Figura 42: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via extrusão reativa em isoterma de 60 min a 230°C.	42
Figura 43: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via extrusão reativa em isoterma de 60 min a 260°C.	42
Figura 44: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via extrusão reativa em isoterma de 60 min a 280°C.	43
Figura 45: Comparativo dos Termogramas de TGA do TPU sintetizados via solução a 70 °C e via extrusão reativa a 90 °C, em isoterma de 60 min a 210°C.	44
Figura 46: Comparativo dos Termogramas de TGA do TPU sintetizados via solução a 70 °C e via extrusão reativa a 90 °C, em isoterma de 60 min a 230°C.	44
Figura 47: Comparativo dos Termogramas de TGA do TPU sintetizados via solução a 70 °C e via extrusão reativa a 90 °C, em isoterma de 60 min a 260°C.	45
Figura 48: Comparativo dos Termogramas de TGA do TPU sintetizados via solução a 70 °C e via extrusão reativa a 90 °C, em isoterma de 60 min a 280°C.	45
Figura 49: Termograma de DSC das amostras de TPU sintetizadas em solução com diferentes frações em massa de POSS.	46
Figura 50: Termograma de DSC das amostras de TPU sintetizadas em extrusão reativa.	49
Figura 51: Espectro de FTIR do pré-polímero utilizado na síntese do TPU.....	50

Figura 52: Espectro de FTIR da HQEE.	51
Figura 53: Espectros de FTIR do POSS.....	51
Figura 54: Espectro de FTIR dos TPUs sintetizados via solução a 70 °C com diferentes teores em massa de POSS.	52
Figura 55: Espectro de FTIR dos TPUs sintetizados via extrusão reativa.	53
Figura 56: Espectro de FTIR dos TPUs sintetizados via solução 70 °C e via extrusão reativa a 90 °C, nos teores de 0,0% e 0,2% em massa de POSS.	54
Figura 57: Viscosidade intrínseca a 240 °C em função da taxa de cisalhamento para os TPUs sintetizados em solução.....	55
Figura 58: Viscosidade aparente a 240 °C em função da taxa de cisalhamento para os TPUs sintetizados via extrusão reativa.	56

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados poliuretanos termoplásticos (TPU) via solução em reator e via extrusão reativa em extrusora dupla rosca. Os TPUs foram obtidos com o uso de pré-polímero 4,4'-difenilmetano (MDI) e poliol poliéster, a hidroquinona bis-2-(hidróxi-éter) (HQEE), e o n-fenilaminopropil-POSS. Os reagentes e produtos foram caracterizados através de análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), análise Termogravimétrica (TGA) e reometria capilar (exclusivamente para os produtos). As análises de DSC mostraram que a presença do POSS influenciou a entalpia de fusão (ΔH_m) dos TPUs sintetizados via solução. As amostras polymerizadas por extrusão reativa a 80 °C apresentam T_m comparativamente menores que as amostras sintetizadas a 90 °C, porém com ΔH_m superior, indicando que a temperatura possivelmente favorece a formação de um número maior de cristais com um tamanho médio inferior. Também foram observados fenômenos exotérmicos durante o aquecimento das amostras sintetizadas via extrusão reativa, provavelmente devido a disponibilidade de grupos isocianato livres, detectados via FTIR, na região de $\sim 2253\text{ cm}^{-1}$. A estabilidade térmica dos TPUs via solução também foi alterada pela adição de POSS, enquanto o polímero obtido através da extrusão reativa apresentou valores mais elevados no início da degradação. Os ensaios de TGA em isoterma apresentaram valores de perda de massa progressivamente inferiores nas amostras sintetizadas via extrusão reativa, demonstrando que tanto o POSS quanto a temperatura de síntese influem nas propriedades do polímero. Ensaios de resistência térmica nas amostras apresentaram perdas de massa inferiores nas amostras via extrusão reativa. Em ensaios de reometria capilar, a inserção do POSS levou a um aumento progressivo da viscosidade intrínseca do polímero, indicando aumento da massa molar média do TPU sintetizado via solução. Os mesmos ensaios executados com as amostras via extrusão reativa mostraram viscosidades aparentes similares, provavelmente influenciados por processos de degradação do material na célula de carga, levando a comportamentos de viscosidade sem uma tendência observável.

Palavras-chave: poliuretano termoplástico, POSS, extrusão reativa.

ABSTRACT

In this work, thermoplastic polyurethanes (TPU) were synthesized in solution process and reactive extrusion in twin-screw extruder. The TPUs were obtained with the use of pre-polymer based on 4,4'-Methylenediphenyl diisocyanate (MDI) and a polyester functionalized polyol, the bis-2-(hydroxyethyl)ether hydroquinone and the n-phenylaminopropyl-POSS as a second chain extender. The reagents and products were characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), and also capillary rheometry (only for those products). The DSC analysis presence influenced the melting enthalpy (ΔH_m) of the TPU synthesized by solution. The samples synthesized through reactive extrusion at 80 °C presented a higher T_m compared to the 90 °C TPUs, with a higher ΔH_m , suggesting that the temperature favors the formation of a greater number of crystals with a lower medium size. Exothermic phenomena were observed during the heating of samples synthesized in reactive extrusion, probably due to the availability of free isocyanate groups, which were detected by FTIR in the $\sim 2253\text{ cm}^{-1}$ region. The thermal stability of the TPUs was enhanced by the addition of POSS, while the polymers obtained through reactive extrusion presented higher onset degradation temperatures. The TGA analysis in isothermal conditions showed progressively lower mass loss values in samples obtained by reactive extrusion, demonstrating that the amount of POSS, as well the synthesis temperature, had influence in the final properties of the TPU. The thermal resistance of samples polymerized in reactive extrusion. In capillary rheometry tests, the insertion of POSS in the polymer led to a progressively higher value of intrinsic viscosity of the TPUs, indicating an increase in the mean molar mass of the TPUs obtained through solution synthesis. The same method was applied to the samples obtained through reactive extrusion, which showed similar apparent viscosities, yet the analysis was probably influenced by the degradation of the TPU inside the loading cell, leading to no measurable tendency in the viscosity of the polymer.

Keywords: thermoplastic polyurethane, POSS, reactive extrusion.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos Gerais

Na indústria dos polímeros sintéticos, a versatilidade química dos poliuretanos (PUs) evoluiu para uma nova classe de materiais de alto desempenho e ampla variedade de aplicações, dentre elas tintas e vernizes, adesivos, elastômeros, fibras e resinas [1]. Os diversos materiais, para aplicações em diferentes condições de uso, são obtidos pela ampla variedade de reagentes disponíveis no mercado. Tais matérias-primas, utilizadas para a obtenção de poliuretanos termoplásticos e termorrígidos são os diisocianatos e poli(isocianatos) e compostos de diferentes massas molares, contendo duas ou mais funções hidroxila. Os grupos isocianato (NCO) e hidroxila (OH) reagem para formar grupos uretano [2, 3].

Dentre os PUs, destacam-se os poliuretanos termoplásticos (TPUs), sendo estes os pioneiros na classe dos elastômeros termoplásticos (TPEs) e também os mais versáteis. Os TPEs possuem uma estrutura e morfologia distinta dos elastômeros termorrígidos, pela ausência, na maioria das vezes, das ligações cruzadas, provenientes de agentes de reticulação. De forma análoga aos elastômeros convencionais, os TPUs são morfologicamente constituídos de microfases distintas, sendo estas os domínios flexíveis, que conferem propriedades similares aos elastômeros convencionais, sendo geralmente amorfos e com temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente; e segmentos rígidos, que

se mantêm unidos formando ligações cruzadas físicas, com uma T_g relativamente alta [4, 5]. A fase rígida é termicamente lábil, permitindo o processamento do material através das técnicas usuais de moldagem de termoplásticos [3, 6, 7].

Os TPUs apresentam propriedades mecânicas e químicas excelentes, dentre elas a resistência a abrasão e ao impacto; resistência a óleos e solventes e a possibilidade de receber pinturas e adesivos [8]. No entanto, tais materiais apresentam baixa estabilidade de viscosidade no estado fundido, devido a dissociação reversível dos grupos uretano em seus constituintes (isocianatos e álcoois), provocando uma rápida queda da massa molar do polímero.

Os oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) são constituídos por um núcleo inorgânico, em formato “*cage*” (gaiola), geralmente fechada, formados por átomos de silício e oxigênio, além de outros radicais orgânicos ligados ao núcleo [9-12]. O tamanho do núcleo do POSS é, em média, de 1,5 nm.

O processo de polimerização via solução, além do monômero e do iniciador, emprega-se um solvente, que deve solubilizá-los, formando um sistema homogêneo. O solvente ideal deve ser barato, de baixo ponto de ebulição e de fácil remoção do polímero. Ao final desta polimerização, o polímero formado pode ser solúvel ou insolúvel no solvente usado. Caso o polímero seja insolúvel no solvente, é obtido em lama, sendo facilmente separado do meio reacional por filtração. Se o polímero for solúvel, utiliza-se um não-solvente para precipitá-lo sob a forma de fibras ou pó. A polimerização em solução possui como vantagem a homogeneização da temperatura reacional, devido à fácil agitação do sistema, que evita o problema do superaquecimento. Entretanto, o custo do solvente e o retardamento da reação são inconvenientes desta técnica. A polimerização em solução é muito empregada em reações de policondensação.

O processo de extrusão é geralmente utilizado na indústria dos termoplásticos para a moldagem de perfis e fibras; porém, a extrusora também é um equipamento adequado aos processos de síntese e modificação de polímeros. A extrusão reativa apresenta controle de processo preciso, em parâmetros como tempo e temperatura, devido à capacidade das extrusoras de transportar reagentes de alta viscosidade e pureza, sintetizando materiais com alta taxa de conversão e elevadas massas molares. Outras vantagens oferecidas pela extrusão reativa são: processo contínuo, a obtenção de misturas satisfatórias entre os reagentes e fácil remoção de voláteis provenientes da síntese do TPU [13, 14].

Neste trabalho, foram sintetizados TPUs com a incorporação do POSS na cadeia polimérica, em polimerização via solução em reator e via extrusão reativa em extrusora dupla-rosca co-rotante, avaliando-se a composição, propriedades térmicas e reológicas dos polímeros obtidos em ambos os processos.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência do POSS, com diferentes teores em massa, na síntese de poliuretanos termoplásticos (TPUs) via solução e via extrusão reativa.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar a viabilidade da polimerização do TPU em solução, considerando as matérias-primas selecionadas para a síntese do material.
- b) Determinar os teores adequados de POSS na síntese, de acordo as propriedades térmicas e reológicas do POSS.
- c) Determinar os parâmetros adequados para a síntese via extrusão reativa.
- d) Polimerizar o TPU por extrusão reativa, em processo contínuo.
- e) Comparar as propriedades térmicas, espectroscópicas e reológicas dos TPUs polimerizados em solução e extrusão reativa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poliuretanos

2.1.1 Mercado dos Poliuretanos

Presentes nos mais variados segmentos da vida moderna, os poliuretanos encontram ampla utilização devido a sua versatilidade, encontrando aplicações nas mais diversas áreas. Tais materiais encontram aplicações na medicina, indústria automobilística, construção e outros [15, 16]. As variações de produtos são obtidas pela combinação de diferentes tipos de matérias-primas como polióis, isocianatos e aditivos, de acordo com as necessidades de cada segmento de mercado [16].

Iniciado nos anos 1930, o mercado dos PUs teve um aumento de consumo de 10 milhões de toneladas em 2000, para um consumo mundial na ordem de 13,6 milhões de toneladas em 2005 e estimando-se um consumo de 16 milhões de toneladas em 2010. A taxa de crescimento entre 2000 e 2005 foi de 6,7%, prevendo-se um crescimento de 4,2% entre 2005 e 2010. Os PUs ocupam atualmente a sexta posição, com cerca de 5% do mercado, dos polímeros mais consumidos no mundo, demonstrando sua versatilidade de aplicações. Na

Tabela 1 e Figura 1 são mostrados dados sobre o crescimento da demanda mundial do PU e o consumo do PU por segmento industrial.

Tabela 1: Demanda mundial do PU por região (1000 ton) [15, 16]

Ano	2000	2005	2010
Região			
América do Norte	2946	3745	4114
América do Sul	475	470	568
Oriente Médio e África	491	796	1175
Ásia Pacífico	1143	1932	2300
China	1679	2910	4300
Europa Ocidental	2831	3295	3626
Europa Oriental	356	602	825
Total	9923	13752	16907

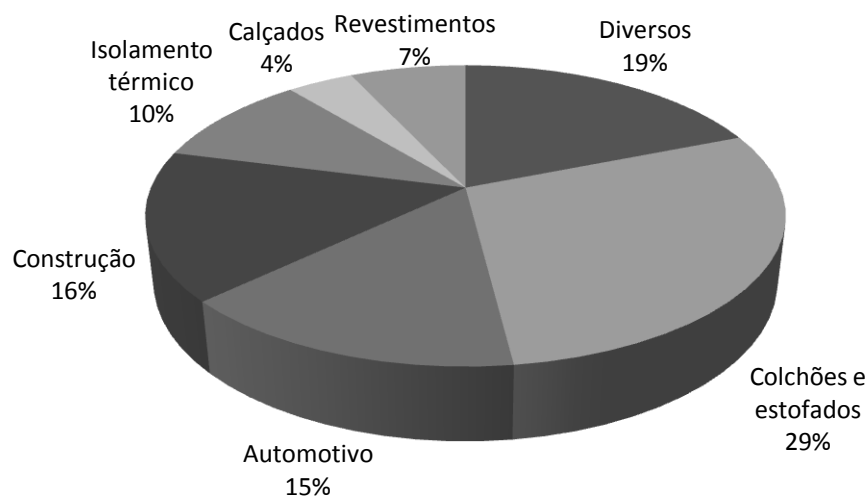


Figura 1: Consumo mundial do PU por segmento industrial [15, 16].

O mercado latino americano do PU, desde os anos 90, cresceu em consumo de 240 mil toneladas para 600 mil toneladas, compreendendo aproximadamente 6% do mercado mundial, sendo prevista uma taxa de crescimento em torno de 4% ao ano. O crescimento de mercado é impulsionado principalmente pela substituição de outros materiais pelo PU, em aplicações automotivas, refrigeradores, adesivos e outros. A Tabela 2 e Figura 2 mostram dados sobre o

crescimento da produção de PU na América Latina e a distribuição do material nos diferentes segmentos industriais, respectivamente.

Tabela 2: Produção de PU por país na América Latina (1000 ton) [16]

Ano	1998	2003	2008
País			
México	131	156	191
Brasil	283	292	367
Argentina	55	34	36
Outros Países	109	110	129
Total	579	591	723

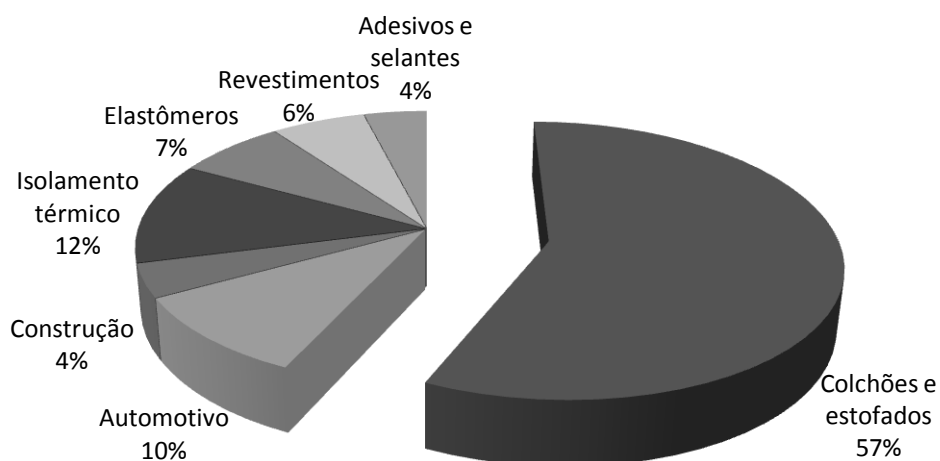


Figura 2: Consumo do PU na América Latina por segmento industrial [16].

O mercado brasileiro do PU compreende atualmente cerca de 50% do total da América Latina, mais de 70% do mercado correspondente ao Mercosul, consumindo aproximadamente 300 mil toneladas anuais. Em 1980 o consumo já se encontrava em cerca de 80 mil toneladas, dobrando em quinze anos. A Figura 3 mostra o consumo aproximado por segmento industrial no Brasil no ano de 2003 [16].

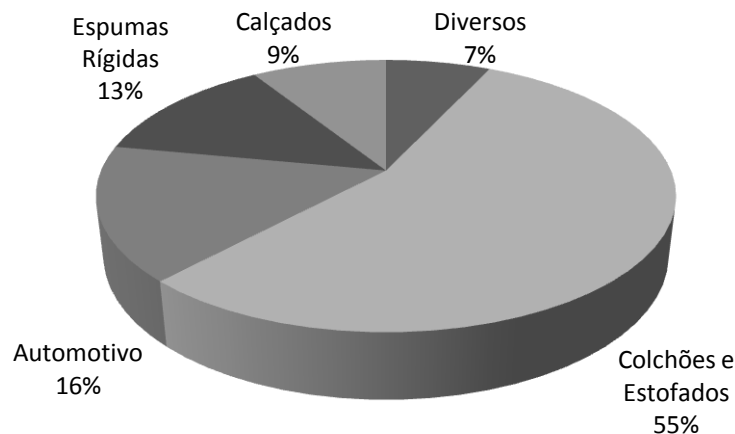


Figura 3: Consumo do PU na América Latina por segmento industrial [16].

2.1.2 Química dos Poliuretanos

Segundo Oertel [4], a denominação geral “poliuretano” designa diversos polímeros preparados a partir da reação de poliadição ocorrida com isocianatos polifuncionais. Outra denominação encontrada na literatura define o poliuretano como um polímero derivado de poliisocianatos e polióis, contendo assim grupos funcionais uretano intramoleculares.

Uma característica marcante nos PUs, considerada uma de suas principais vantagens, é a presença de heteroátomos na cadeia principal (que em outros polímeros, é composta em sua maior parte por átomos de carbono), sendo estes, por exemplo, nitrogênio e oxigênio [5]. Utilizando-se de maior espaçamento entre hidroxilas, polióis ramificados e diferentes números de substituições, obtém-se poliuretanos que variam entre lineares e ramificados, assim como rígidos e flexíveis.

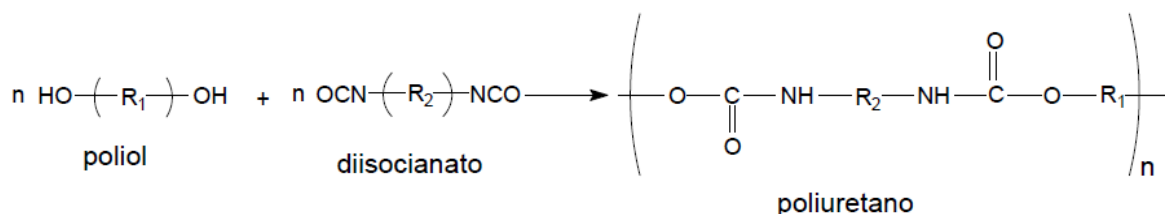


Figura 4: Formação do grupo uretano a partir de um diisocianato e um póliol [5, 17].

A vasta maioria dos poliuretanos contém o grupo estrutural uretano, formado através de uma reação de poliadição entre um isocianato ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) e um álcool ($-\text{OH}$). O átomo de

hidrogênio no grupo hidroxila é lábil, sendo este transferido ao nitrogênio presente no grupo isocianato, conforme a Figura 4 [5, 17].

Além da presença dos grupos uretano, podem ser encontrados grupos uréia, éster, éter e anéis aromáticos em um poliuretano. Mesmo polímeros desprovidos ou contendo pequena quantidade de grupos uretano também são classificados como poliuretanos, desde que esses produtos sejam derivados de isocianatos bifuncionais ou polifuncionais [4, 5]. Como exemplos, citam-se as poli(éter-uréias), a poliuréia, o poliisocianurato e a polycarbodiimida.

Dentre as reações características dos isocianatos estão a formação dos grupos uretano, quando reagem com álcoois; uréias são formadas através da reação com aminas, assim como através da reação com a água, liberando dióxido de carbono como subproduto; grupos biureto são formados pela reação com grupos uréia ou seus respectivos derivados; e grupos alofanatos são formados através da reação com grupos uretano. As reações já mencionadas estão descritas na Figura 5 [15, 18].

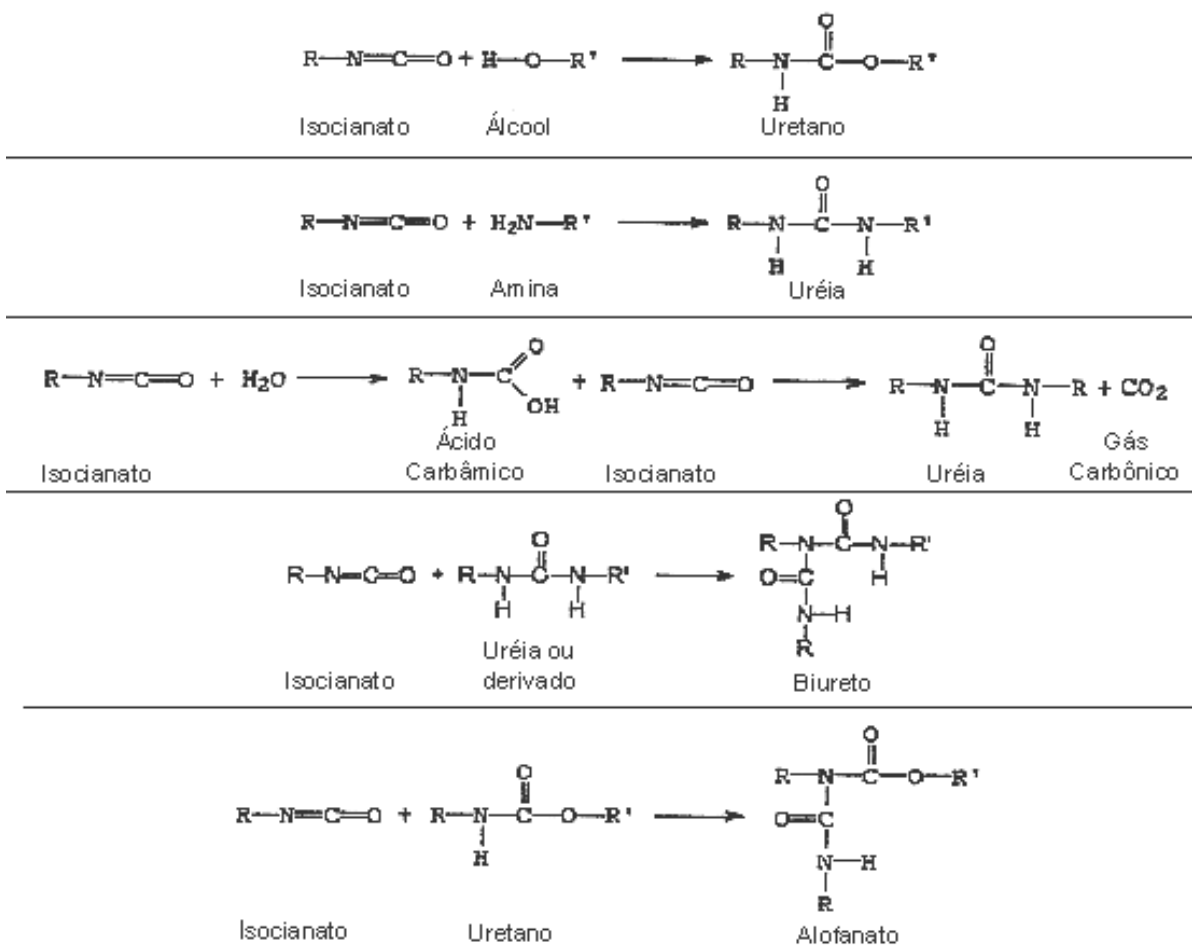
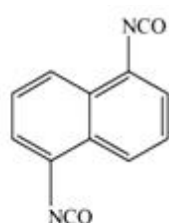
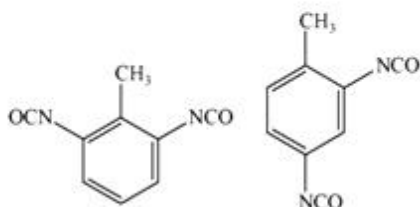


Figura 5: Reações características do grupo funcional isocianato [15, 18].

Para a formação de poliuretanos, são necessários compostos com dois ou mais grupos isocianato (NCO), além de componentes com duas ou mais funções hidroxila. Os isocianatos aromáticos são os mais importantes na indústria, sendo estes em sua maioria derivados do diisocianato de tolueno (TDI) e do diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI). Na Figura 6, apresentam-se outros exemplos de isocianatos amplamente utilizados para a síntese de poliuretanos [19].



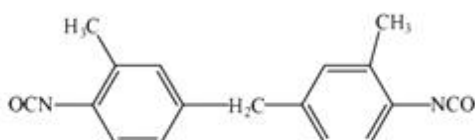
1,5-naftaleno diisocianato



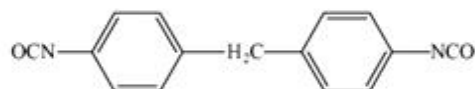
2,4, 2,6-tolueno-diisocianato (TDI)



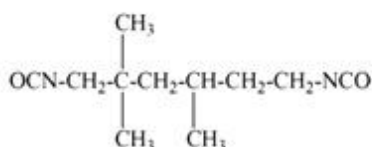
3,3'-tolideno-4,4'-diisocianato



3,3'-difenilmetano-dimetil-4,4'-diisocianato



4,4'-difenilmetileno diisocianato (MDI)



2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno diisocianato



1,6-hexametileno diisocianato

Figura 6: Exemplos de isocianatos utilizados na fabricação de poliuretanos [19].

Dentre os compostos com funções hidroxila, utilizam-se reagentes com baixa massa molar, tais como etilenoglicol, glicerina, butanodiol, trimetilolpropano e outros. Polióis de

elevadas massas molares (até 8.000 g.mol⁻¹) são amplamente utilizados na formação de poliuretanos, com sua estrutura contribuindo essencialmente para as propriedades dos produtos finais. Estes compostos são obtidos principalmente a partir de poliéteres e poliésteres. Na Figura 7 estão descritas as estruturas químicas de diversos polióis utilizados na fabricação de poliuretanos [19].

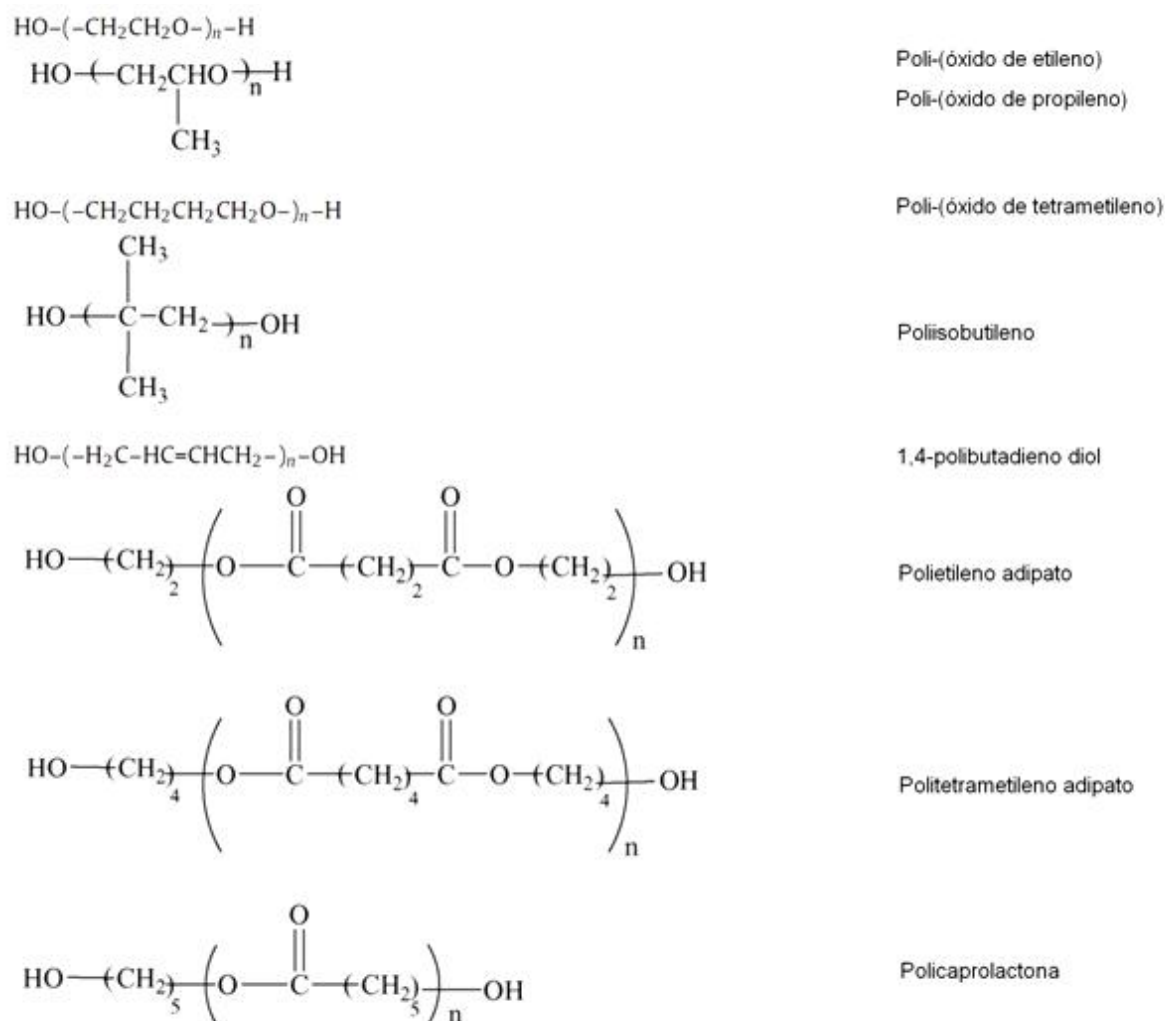


Figura 7: Exemplos de polióis utilizados na fabricação de poliuretanos [19].

Freqüentemente, compostos poli-hidroxilados e poli-aminados são utilizados simultaneamente, formando poliuretanos / poliuréias. Tais compostos poli-aminados são freqüentemente utilizados para aumentar a massa molar média dos poliuretanos, devido a maior reatividade do grupo amina com o grupo isocianato, independente do processo de produção a ser utilizado [1]. Utilizam-se, também, misturas de diferentes isocianatos, polióis e

poliaminas em uma mesma formulação, resultando nas mais diversas propriedades, escolhidas de acordo com as necessidades da aplicação [4].

2.2 Poliuretanos Termoplásticos (TPUs)

Os TPUs são extensivamente utilizados como elastômeros de alto desempenho e termoplásticos tenazes em uma ampla variedade de aplicações, apresentando elevada resistência ao impacto e à abrasão, resistência a óleos e solventes, propriedades de adesão e possibilidade de receber pinturas, entre outras [4].

Os TPUs são copolímeros lineares segmentados com cadeias não reticuladas, sendo sintetizados a partir de compostos com grupos isocianato bifuncionais, assim como álcoois e aminas bifuncionais, formando polímeros altamente lineares. Um dos principais isocianatos utilizados na fabricação dos TPUs é o MDI [17, 20].

A morfologia dos TPUs é caracterizada por micro-fases separadas, compostas de segmentos rígidos e flexíveis [2]. Os segmentos rígidos apresentam temperatura de transição vítrea (T_g) elevada e possuem estrutura parcialmente cristalina, enquanto os segmentos flexíveis são responsáveis pela flexibilidade e propriedades elastoméricas do TPU, sendo amorfos e possuindo uma T_g abaixo da temperatura ambiente [4, 5]. A Figura 8 demonstra a organização morfológica característica dos TPUs [2].

As propriedades dos TPUs são consequência da combinação da flexibilidade de segmentos de cadeias, rigidez das unidades aromáticas, da orientação de segmentos rígidos e flexíveis, das ligações de hidrogênio e outras interações intermoleculares [20].

Os TPUs são classificados elastômeros termoplásticos (TPE) [4], uma vez que a agregação dos segmentos rígidos leva a formação de ligações cruzadas físicas, que são termicamente lábeis, permitindo que tais materiais sejam conformados em artigos finais através das principais técnicas de produção utilizadas em termoplásticos (injeção, extrusão, entre outros) [3, 6, 7].

No entanto, os TPUs apresentam suscetibilidade a degradação térmica e termooxidativa na faixa de temperatura requerida para o processamento [21]. É característica a baixa estabilidade térmica dos poliuretanos devido a reação de dissociação reversível do

grupo uretano, que ocorre em temperaturas na faixa de 150 – 200°C. Esta reação é chamada de trans-uretização [22, 23]. A Figura 9 representa a reação geral mencionada [22, 23].

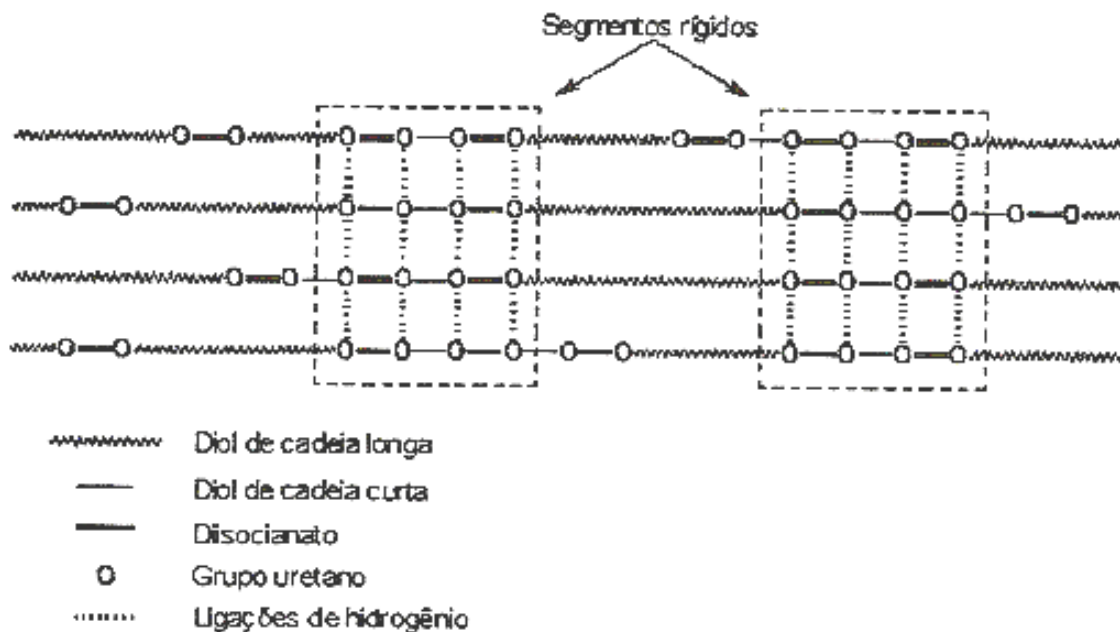


Figura 8: Morfologia dos poliuretanos termoplásticos [2].

A dissociação das ligações uretano causa uma rápida redução na massa molar do polímero, com a possibilidade da modificação da viscosidade, comportamento de cristalização e até mesmo propriedades mecânicas, durante a realização de ensaios e processamento no estado líquido [23].

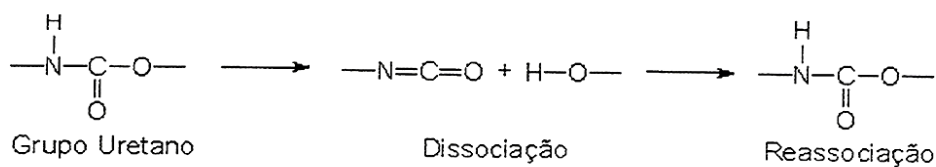


Figura 9: Reação de trans-uretização [22, 23].

A estabilidade térmica do grupo uretano depende da natureza da cadeia do poliol, do extensor de cadeia e do tipo de isocianato utilizado, tendo sido relatadas diversas tentativas de aumentar a estabilidade térmica dos poliuretanos através da introdução de isocianatos e extensores de cadeia com estabilidade térmica mais elevada [4]. Tais alterações na formulação

química do TPU modificam a processabilidade do sistema, e por vezes também as propriedades a baixas temperaturas.

Segundo Oertel [4], as peças moldadas em TPU alcançam as melhores propriedades após um tratamento térmico (pós-cura). De acordo com o material e a geometria da peça, uma pós-cura a uma temperatura variando entre 80 – 120°C e tempo entre 15 – 20 horas é geralmente suficiente.

2.3 Silsesquioxanos poliédricos oligoméricos (POSS)

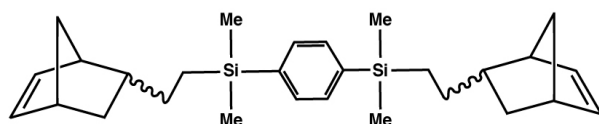
A síntese, estrutura, propriedades dos silsesquioxanos é discutida desde antes de 1940, porém os primeiros trabalhos definindo a estrutura específica característica do POSS foram publicados em 1946, por Scott [24] e Brown e Vogt [25].

O POSS é considerado uma nanocarga zero dimensional (0-D), devido a sua estrutura esférica de diâmetro médio de 1,5 nm. Esta encontra-se dentre as nanocargas mais promissoras para uso em diversos tipos de matrizes poliméricas. Outras cargas para aplicações similares são os silicatos lamelares, considerados bidimensionais (2-D) e nanotubos de carbono, sendo monodimensionais (1-D) [26].

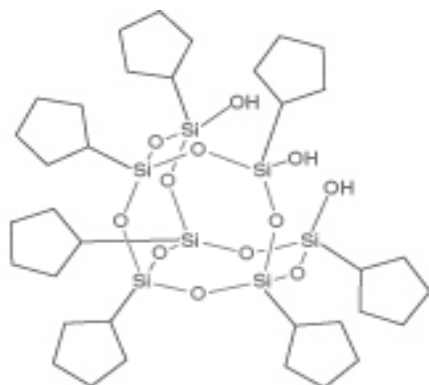
Destaca-se a capacidade do POSS de formar estruturas do tipo “andaime”, através da agregação ou cristalização dos núcleos, permitindo a formação de estruturas de uma a três dimensões. O POSS possui uma variedade de mais de 120 tipos de macrômeros disponíveis no mercado, torna-se também um reagente promissor em processos de síntese de polímeros híbridos ou inorgânicos [27, 28]. Tal variedade de reagentes da classe do POSS é consequência dos diversos tipos e tamanhos de núcleo, bem como os mais diferentes grupos funcionais que podem ser anexados ao mesmo [29]. A utilização de diferentes grupos funcionais permite a inserção do POSS na cadeia polimérica, formando polímeros híbridos com estruturas bem ordenadas e excelentes propriedades [30]. A Figura 10 ilustra algumas estruturas possíveis do POSS.

O tamanho nanométrico do núcleo do POSS permite um reforço efetivo das cadeias poliméricas e controle da mobilidade das cadeias em nível molecular, através da maximização da área superficial e das interações químicas com o polímero. Tais propriedades são análogas

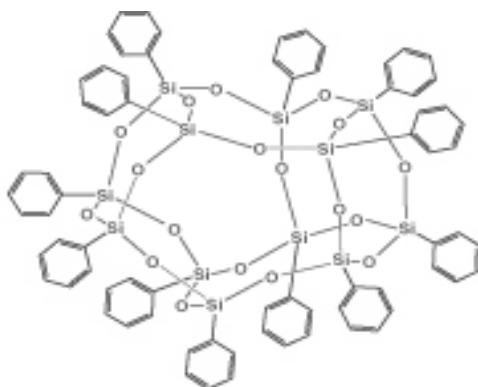
ao reforço macroscópico imposto por fibras em compósitos com estrutura de carga macroscópica [12].



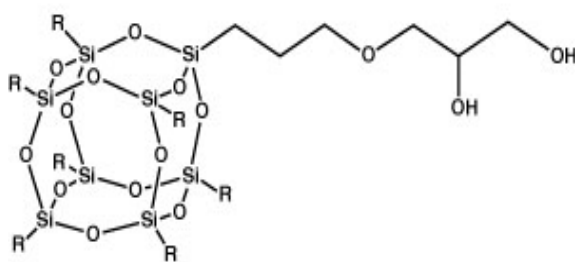
1,4-bis(etildimetilsililnorbornenil)benzeno



ciclopentiltrisilanol POSS



dodecafenil POSS



R = isobutil

1,2 isobutilpropanodiol POSS

Figura 10: Exemplos de macrômeros de POSS disponíveis no mercado [27, 28].

Em diversos trabalhos o POSS é utilizado para inúmeras modificações e aplicações de polímeros. Como exemplos, a substituição de agentes retardantes de chama halogenados no

TPU [12]; polímeros híbridos para construção de próteses microvasculares [31]; modificação de polímeros para uso em baixa órbita terrestre, com o intuito de aumentar a resistência ao oxigênio atômico e ultravioleta no vácuo [32]; aumento da T_g , permeabilidade ao oxigênio e modificações nas propriedades mecânicas [33], entre outros. Trabalhos na área de modificação de propriedades térmicas de polímeros com a utilização do POSS tornam esta classe de compostos promissora para este projeto, devido a possibilidade da produção de TPUs híbridos com melhores propriedades, dentre elas resistência térmica, e química; permeabilidade a gases; resistência mecânica a altas e baixas temperaturas, entre outras. [8, 11, 17].

2.4 Reologia

A reologia tem considerável importância para o controle de processamento de polímeros. Fluidos são divididos em duas classes: fluidos Newtonianos, onde a viscosidade independe da taxa e tensão de cisalhamento; e fluidos não-Newtonianos, onde a viscosidade varia com a taxa e tensão de cisalhamento. Subdividem-se em dois comportamentos distintos: dilatante e pseudoplástico [34, 35].

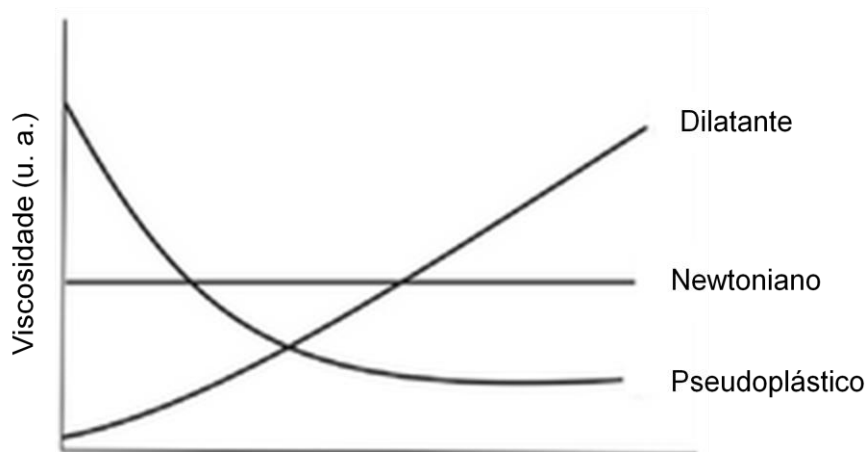


Figura 11: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento [34].

Nos fluidos dilatantes, o aumento da taxa de cisalhamento é acompanhado pelo aumento da viscosidade. Um exemplo de material que apresenta tal comportamento é o látex.

Nos fluidos pseudoplásticos, a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento, e tal comportamento é encontrado na maioria dos polímeros.

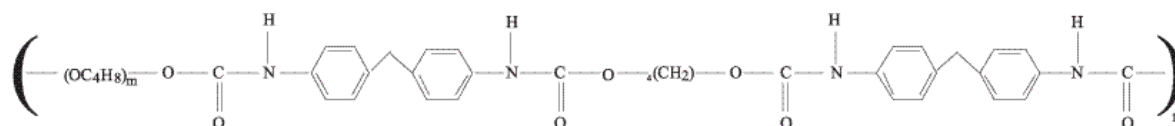
Existem diversos métodos para cálculos da viscosidade. Para a viscosidade em cisalhamento, utiliza-se com frequência a reometria capilar [34, 35]. São mensuradas a queda de pressão e a quantidade de polímero que flui por um capilar em uma dada unidade de tempo para o cálculo da viscosidade, sendo possível inferir alterações na massa molar de polímeros ensaiados. O comportamento de fluxo nas condições de um reômetro capilar se aproxima das condições encontradas nos processos de injeção e extrusão. No entanto, o fluxo e a taxa de cisalhamento variam no interior do capilar, o que torna-se uma desvantagem neste tipo de ensaio [34, 35]. Além disso, reações laterais e degradação do material em estudo podem alterar a medição da viscosidade em um reômetro capilar, dependendo da temperatura necessária para o ensaio, bem como pela presença de oxigênio no sistema.

A análise reológica foi utilizada neste trabalho para avaliar a influência do teor de POSS nos TPUs obtidos pela reação de polimerização via solução e via extrusão reativa.

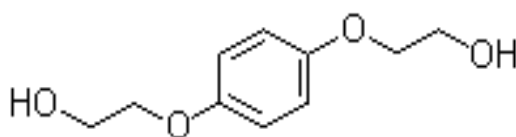
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

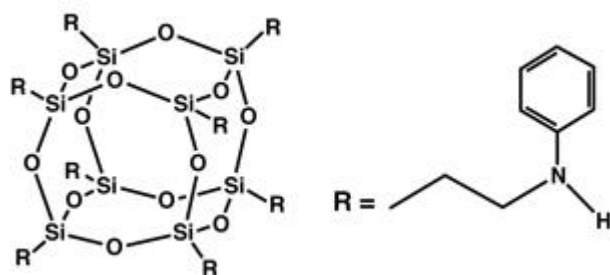
Para a síntese do TPU, tanto em polimerização em solução quanto via extrusão reativa, foi utilizado um pré-polímero baseado em MDI e poliol com funções orgânicas éter e éster (Urecon 185, Coim, com 18% de NCO livre); a hidroquinona bis-(2-hidróxiethyl)éter (HQEE, Sigma-Aldrich, 98%, Figura 12) como o extensor de cadeia curta; o oligômero poliédrico de silsesquioxano n-fenilaminopropil-POSS (POSS, Hybrid Plastics, Figura 12), como um segundo extensor de cadeia; e a metil etil cetona (MEK, Lafan Química Fina, P.A.), como o solvente para a síntese do TPU favorecendo a dissolução da HQEE em temperaturas abaixo do ponto de fusão da mesma.



Pré-polímero baseado em diisocianato de 4,4'-difenilmetano



hidroquinona bis-(2-hidróxiethyl) éter



n-fenilaminopropil POSS

Figura 12: Materiais utilizados neste projeto.

3.2 Métodos

3.2.1 Polimerização em solução

O processo de polimerização foi executado em solução de MEK, a uma proporção de 4:1 em massa relacionada à HQEE, em um balão de destilação de três bocas angular a 70°C [30]; o meio reacional foi mantido em movimento por um agitador mecânico Fisatom 713D, a 90 rpm, com fluxo constante de nitrogênio (N₂). A Figura 13 apresenta o processo de forma resumida.

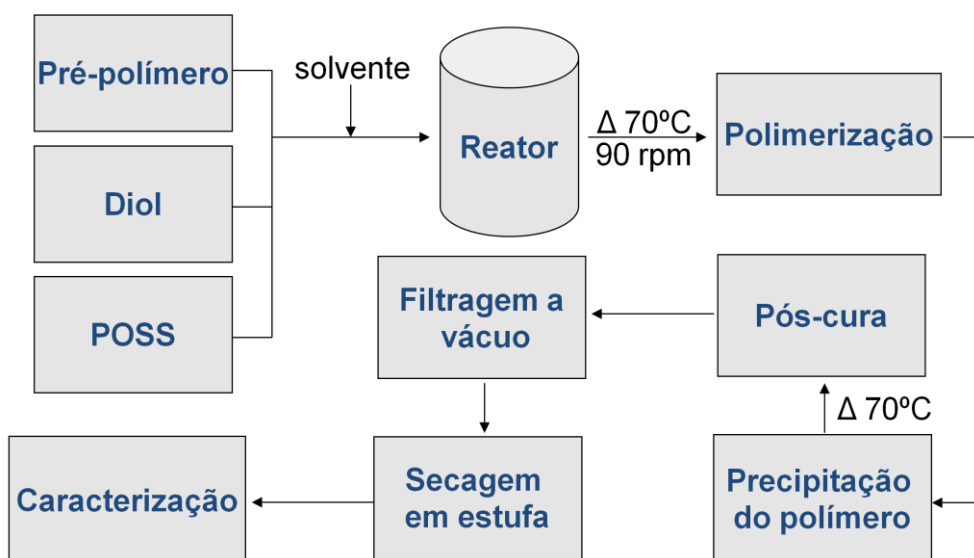


Figura 13: Fluxograma do processo de síntese do TPU em solução.

Anexado ao meio reacional, antes do reator, está um balão de 3 bocas, contendo 50mL de MEK, com a entrada de nitrogênio submersa no solvente. A passagem do nitrogênio pelo solvente provoca a saturação do gás com vapor de MEK, evitando o escape excessivo do mesmo durante a reação. A montagem desta parte do sistema é mostrada em detalhe na Figura 14.



Figura 14: Sistema de saturação de N₂ com vapor de MEK.

O sistema foi mantido sob refluxo constante através do acoplamento do reator a um condensador de Vigreux acoplado a um condensador reto, com água em contra-corrente para resfriamento. Na saída do sistema foi medida a vazão de escape de gases com o uso de um bolhômetro, onde foi medida a vazão média de saída de nitrogênio e voláteis ($47,310 \pm 7,373$ mL.min⁻¹). Tais medições foram feitas em tempos padronizados de 15, 30, 60, 90 e 105 min. A Figura 15 mostra a montagem completa do reator utilizado.

Os reagentes foram alimentados no balão obedecendo a estequiometria pretendida (conversão do índice de NCO de 95 a 98%, de acordo com a Equação 1).

$$\text{Índice de NCO} = \frac{Eq[NCO(\frac{g}{mol})]}{Eq[OH(\frac{g}{mol})]} \quad (1)$$

Determinou-se o conteúdo em massa de POSS nas formulações em escala logarítmica, resultando nas frações de 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%. As matérias-primas foram misturadas à temperatura ambiente, e então o sistema foi aquecido em um banho de água. O tempo de reação foi contabilizado após atingir a temperatura de 70°C, sendo a temperatura mantida

estável por um controlador de temperatura Hollnet CT 10, acoplado a manta elétrica utilizada em conjunto com o banho de água. O aquecimento foi mantido por 120 minutos.

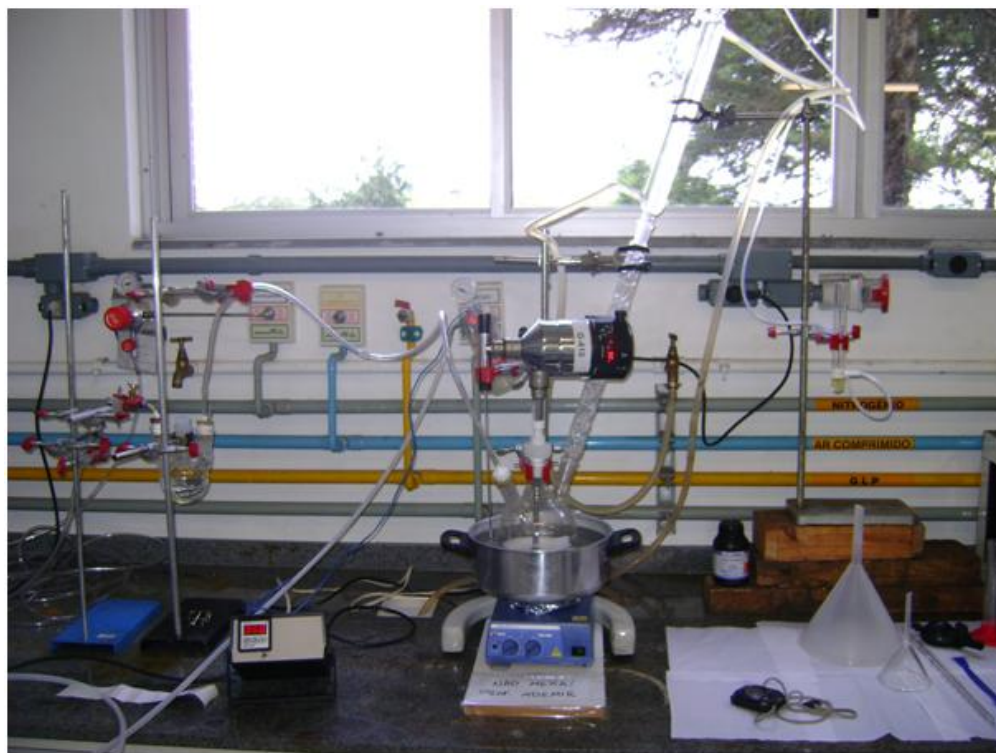


Figura 15: Montagem do reator para síntese do TPU.

Com a evolução da reação, observa-se gradualmente uma mudança do aspecto visual da amostra, iniciando com uma coloração esbranquiçada, fornecida pela HQEE ainda não solubilizada, passando a uma solução amarelada transparente e tornando-se, por fim, branca opaca. A mudança de aparência do meio reacional deve-se a precipitação de partículas do polímero. Exemplifica-se na Figura 16 a evolução do meio reacional.

Após a etapa de aquecimento, as amostras de TPU com solvente foram transferidas para um balão de 1 boca com junta esmerilhada, acoplado a um condensador em espiral, e o balão é parcialmente imerso em um banho de óleo (Ipitherm ANP 2125, Ipiranga) a 70 °C por 22 horas, para a finalização da reação (pós-cura) [4]. As Figuras 17 e 18 mostram o sistema de aquecimento em óleo utilizado.

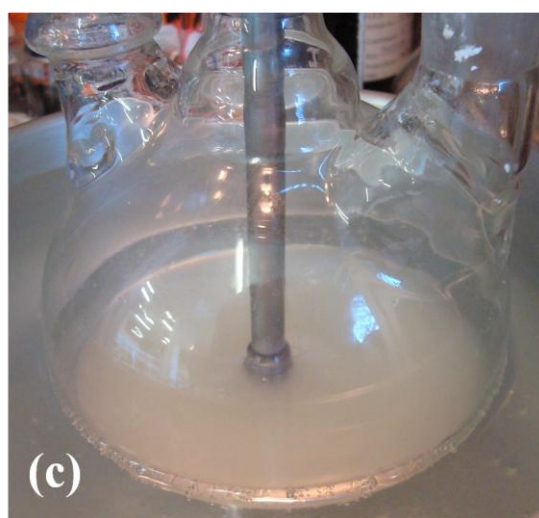
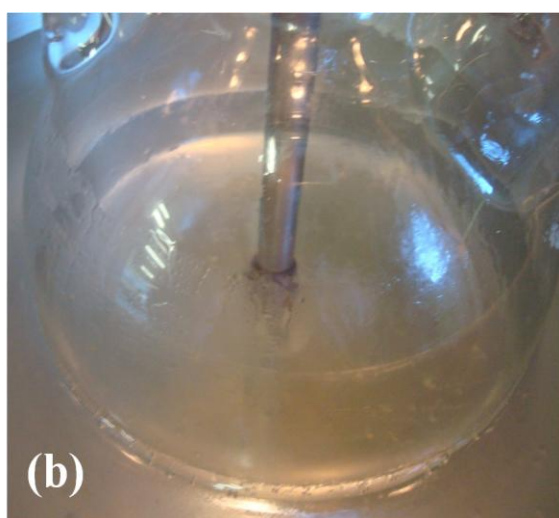
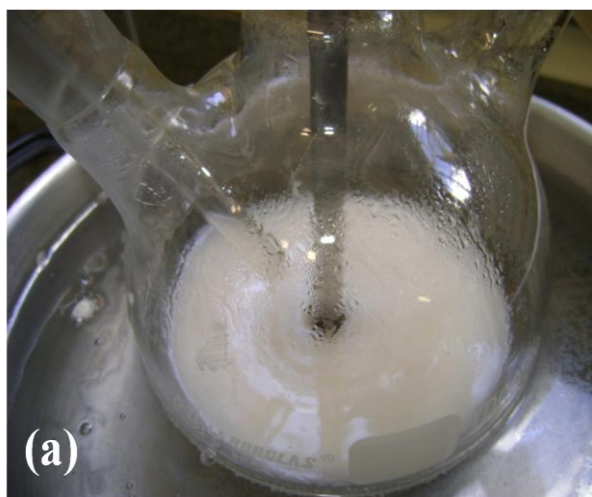


Figura 16: (a) meio reacional antes de 70 °C, com HQEE em suspensão; (b) meio reacional a 70 °C, antes da precipitação do TPU; e (c) meio reacional a 70 °C, após iniciada a precipitação do TPU.



Figura 17: Sistema de banho de óleo para pós-cura do TPU.



Figura 18: Detalhe do sistema de pós-cura do TPU.

Após a pós-cura, as amostras foram filtradas a vácuo e lavadas com 50 mL de MEK, utilizando-se de um kitassato e funil de Büchner, como mostrado na Figura 19.



Figura 19: Filtragem a vácuo do TPU sintetizado.

As amostras filtradas foram transferidas para placas de Petry com 20 cm de diâmetro e mantidas em um dessecador com sílica gel por 24 horas, e passaram pela secagem final em estufa a vácuo (Nüve, EV 018) por 72 horas a 70 °C [4], sob uma pressão de 560 mmHg, conforme a Figura 20.



Figura 20: Secagem das amostras de TPU em estufa a vácuo.

O polímero resultante apresentou-se na forma de flocos quebradiços de cor branca, como mostrado na Figura 21.



Figura 21: Amostra de TPU sintetizado após remoção do solvente.

As amostras foram então trituradas manualmente, com o uso de almofariz e pistilo, para a posterior caracterização por DSC, TGA, FTIR e reometria capilar.

3.2.2 Polimerização por extrusão reativa

Na extrusão reativa, foi utilizada uma extrusora modular dupla rosca co-rotante (M. H. Equipamentos Ltda., MH-COR-20-32-LAB), utilizando-se roscas componíveis configuradas para obtenção de uma mistura adequada. As roscas foram compostas com seis elementos de transporte, seguidos de dez elementos de mistura antes da zona de degasagem. A Figura 22 mostra os equipamentos utilizados.

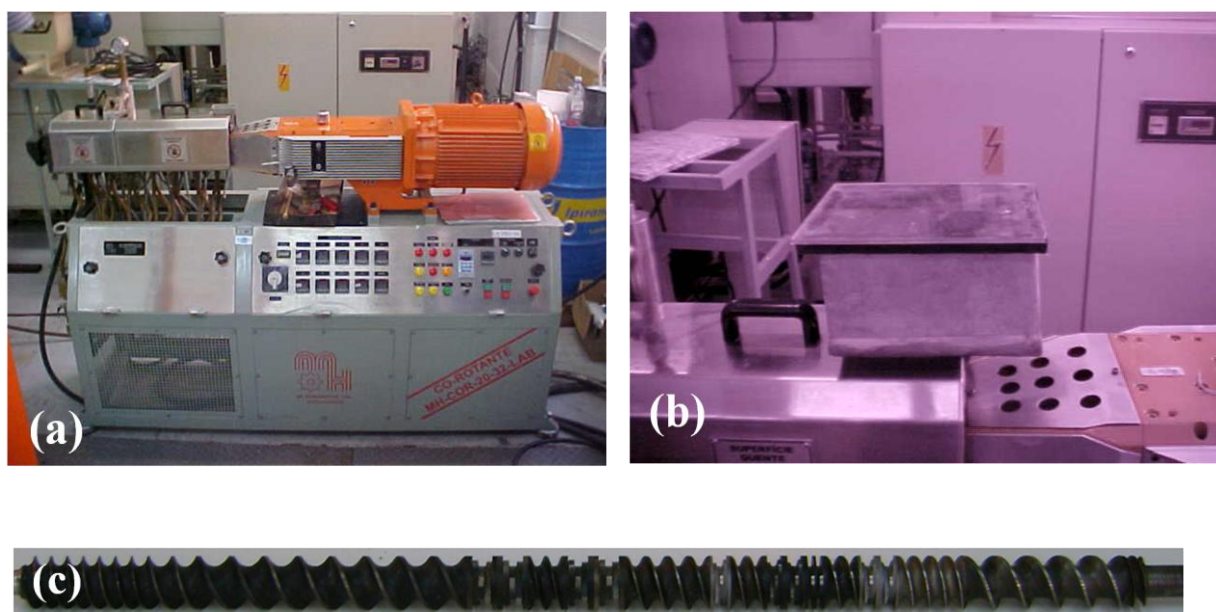


Figura 22: Equipamentos utilizados na extrusão reativa, onde: (a) vista lateral da extrusora; (b) capela de nitrogênio; (c) conjunto de roscas.

A extrusora foi alimentada através de duas bombas de engrenagem. Para a inserção do pré-polímero, cuja viscosidade é consideravelmente alta, foi utilizada uma bomba automotiva acoplada a um motor de 0,16 CV, com uma caixa de redução de 30:1 e controlado por um inversor de frequência (Figura 23a). A solução de HQEE em MEK e POSS foi alimentada com uma bomba de óleo utilizada em motosserras (Still, modelo 038, Figura 23b).

Os reagentes foram pré-aquecidos a 80 °C em um banho termostático, com a dosagem efetuada em uma capela com atmosfera de nitrogênio (N₂). As sínteses foram executadas em temperaturas de 80 e 90 °C em toda a extensão do canhão, e com velocidade de rotação da rosca em 90 rpm. Foi utilizada uma baixa rotação e temperaturas superiores ao método via solução, com o intuito de compensar o menor tempo de residência das matérias-primas na extrusora, devido a natureza contínua do processo.

Os teores de POSS utilizados foram de 0,0 e 0,2% em massa, com o teor de 0,0% sendo o controle comparativo, e a fração de 0,2% apresentou as melhores propriedades térmicas dentre os TPUs sintetizados via solução.

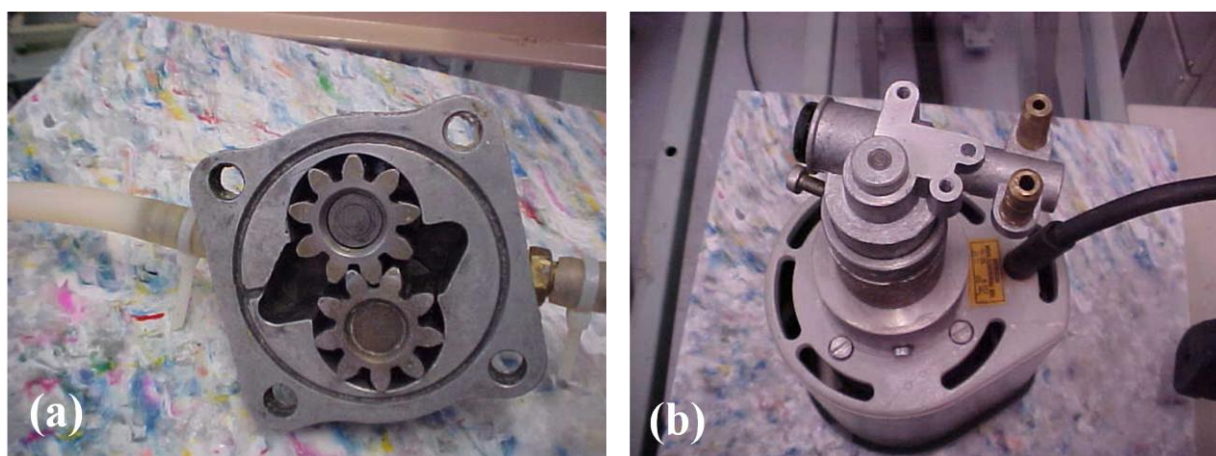


Figura 23: Bombas dosadoras para alimentação dos reagentes na extrusão reativa, onde: (a) bomba automotiva e (b) bomba de óleo.

As amostras obtidas foram pós-curadas em estufa a vácuo (Nüve, EV 018) por 24 horas a 80 °C [4], sob uma pressão de 560 mmHg.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Termogravimetria (TGA)

As análises de TGA (Shimadzu, TGA50) foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, a uma vazão de 50 mL.min⁻¹, com amostras de aproximadamente 10 mg.

Os ensaios de estabilidade térmica foram executados com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, e a faixa de temperatura utilizada foi de 25 a 810°C , e o *onset* da degradação é calculado na temperatura correspondente a perda de 5% de massa da amostra.

Nos ensaios de resistência térmica, as amostras foram rapidamente aquecidas, a uma taxa de $40^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, e mantidas por 60 minutos nas temperaturas de 210, 230, 260 e 280°C .

3.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC (Shimadzu, DSC60) foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, a uma vazão de $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$, com amostras de aproximadamente 10 mg. A taxa de aquecimento utilizada foi de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, e a faixa de temperatura analisada foi de -50 a 270°C , com uma isoterma mantida por 5 minutos a -50°C .

3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectrofotometria de infravermelho com Transformada de Fourier (Nicolet iS10 – Thermo Scientific), foram realizadas a partir de uma média de 32 varreduras, com uma resolução de 4 cm^{-1} . Foi utilizado o módulo de Refletância Total Atenuada (ATR) para a coleta dos espectros. As amostras foram previamente secas em um forno com circulação de ar a 70°C por 48 horas. As varreduras dos TPUs foram executadas na forma de pó quando estes foram sintetizados via solução, e em forma de placa para as amostras obtidas por extrusão reativa. As mesmas foram posicionadas sobre um cristal de seleneto de zinco (ZnSe), e o polímero foi comprimido para obter o máximo contato, gerando espectros de superfície.

3.3.4 Reometria Capilar

As análises de reometria capilar (Galaxy III 9052, Kayeness) foram realizadas de acordo com a norma ASTM D 3895 – 96 [36], a uma temperatura de 230 °C e utilizando um capilar de $L/D = 20$. As taxas de cisalhamento pré-determinadas foram de aproximadamente 100, 200, 300, 500 e 700 s^{-1} . Os valores especificados foram corrigidos através da equação de Rabinowitsch [34]. Os ensaios das amostras sintetizadas via extrusão reativa foram realizados a 240 °C, obtendo-se a viscosidade aparente do material.

$$\dot{\gamma}_{w, \text{ corrigida}} = \left(\frac{4Q}{\pi R_c^3} \right) \left(\frac{3+b}{4} \right) \quad (2)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos TPUs

4.1.1 Polimerização via Solução

A reação de polimerização para obtenção do TPU em solução, como descrito nas páginas 20-26, demonstra que o meio reacional mostrou-se branco inicialmente (Figura 16a), devido a presença de HQEE em suspensão em MEK. À medida que a temperatura se elevava, visualizava-se o pré-polímero no fundo do balão, e o meio reacional torna-se amarelado e transparente (Figuras 16b). A 70°C, a HQEE torna-se completamente solúvel em MEK. Com a evolução da reação, observou-se uma mudança visual do meio reacional, que se torna novamente opaco (Figura 16c). Pressupõe-se que tais alterações ocorrem quando as partículas de polímero alcançam um diâmetro crítico, onde estas se tornam insolúveis no meio reacional, precipitando no meio líquido do reator.

4.1.2 Polimerização via Extrusão Reativa

Na extrusão reativa dos TPUs foram utilizadas temperaturas mais elevadas (80 e 90 °C) comparadas ao método em solução, uma vez que o tempo de residência dos reagentes

na extrusora dupla-rosca foi inferior, em comparação com a metodologia utilizada para o processo de batelada. O material extrusado se apresentou sólido, sem sinal de porosidade, indicando escape da maior parte do solvente na zona de degasagem. Este fenômeno é esperado, uma vez que a temperatura de ebulição da MEK é de 80 °C, estando dentro da faixa dos experimentos.

4.2 Caracterização

4.2.1 Termogravimetria (TGA)

4.2.1.1 Estabilidade Térmica

A Figuras 24 a 26 mostram as curvas termogravimétricas dos reagentes utilizados para a síntese dos TPUs.

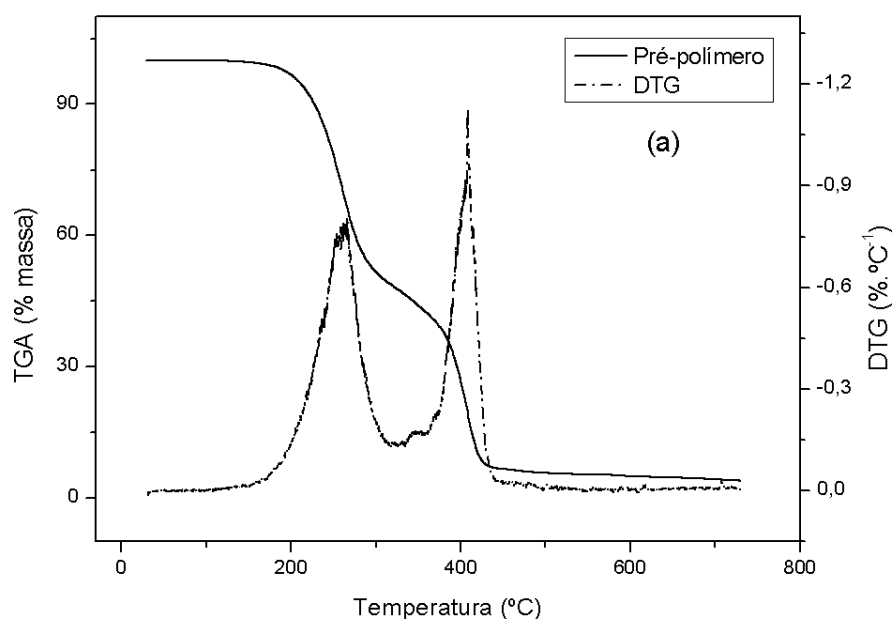


Figura 24: Termogramas de TGA dos pré-polímero utilizados na síntese do TPU.

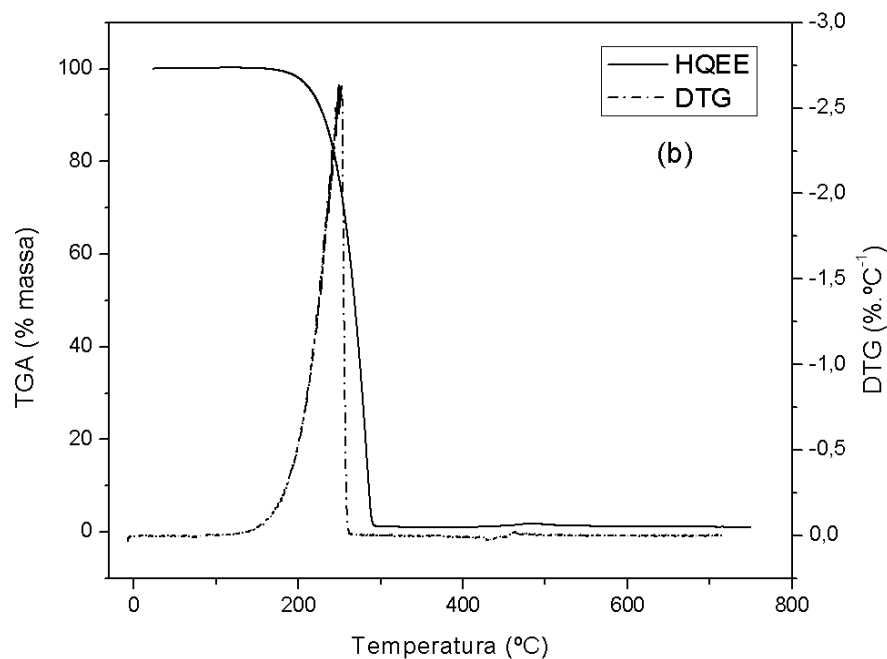


Figura 25: Termogramas de TGA da HQEE.

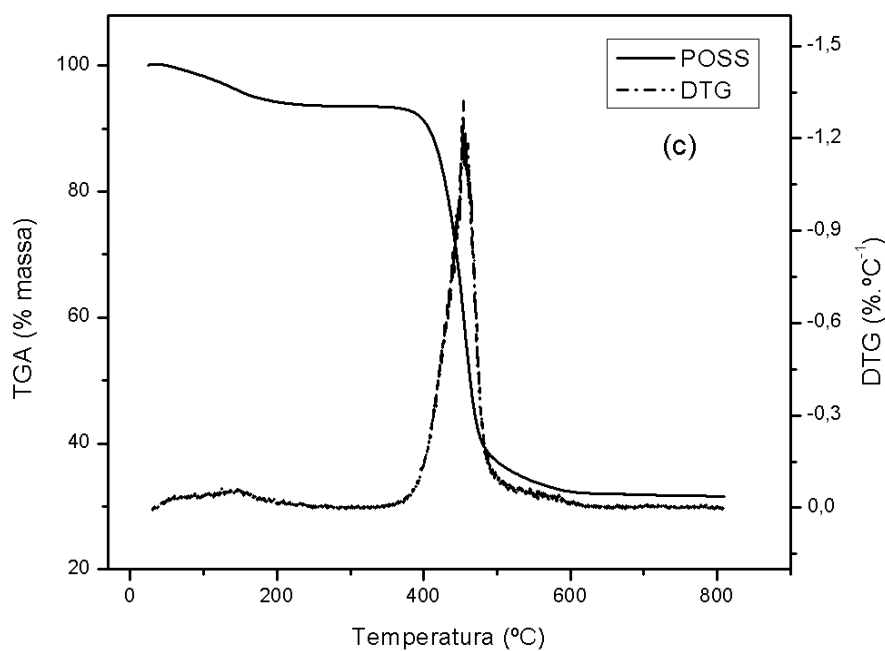


Figura 26: Termogramas de TGA do n-fenilaminopropil-POSS.

No termograma correspondente ao pré-polímero (Figura 24) são observadas as etapas de degradação dos grupos uretano, geralmente já formados na primeira perda de massa, e as cadeias longas correspondendo aos polióis de alta massa molar na segunda perda de massa. Tal comportamento é correspondente as curvas de degradação característica do TPU [37, 38].

O termograma da HQEE (Figura 25) mostra uma degradação em uma etapa, iniciando o processo em torno de 150 °C. Como visto nas Figuras 27 a 30, perdas de massa significativas não ocorrem em temperaturas abaixo de 300 °C no polímero, sugerindo que a inserção da HQEE na cadeia polimérica torna o material sintetizado mais estável, ou se há cisão das cadeias no mesmo, não há liberação de uma quantidade mensurável de voláteis em sua temperatura de degradação usual.

O termograma correspondente ao POSS (Figura 26) mostra duas etapas de degradação. A etapa inicial deve estar relacionada à perda de parte dos grupos orgânicos, possivelmente iniciando pelos grupos amina. Tal degradação, porém ocorre em temperaturas relativamente baixas, considerando-se que o ensaio é executado em atmosfera inerte (N₂). A segunda perda de massa refere-se à degradação do núcleo do POSS e do restante dos segmentos orgânicos ligados ao núcleo. A perda de massa que inicia em torno de 380 °C é resultado de uma maior quantidade de energia necessária para a cisão das ligações Si–O e Si–C (calculadas em aproximadamente 443,7 e 326,5 kJ.mol⁻¹, respectivamente) [39]. Tais cálculos não consideram efeitos indutivos e de estabilização do composto devido às outras ligações no átomo de silício. Evidencia-se a presença de cerca de 30% de cinzas, sendo estas provavelmente compostas por dióxido de silício (SiO₂).

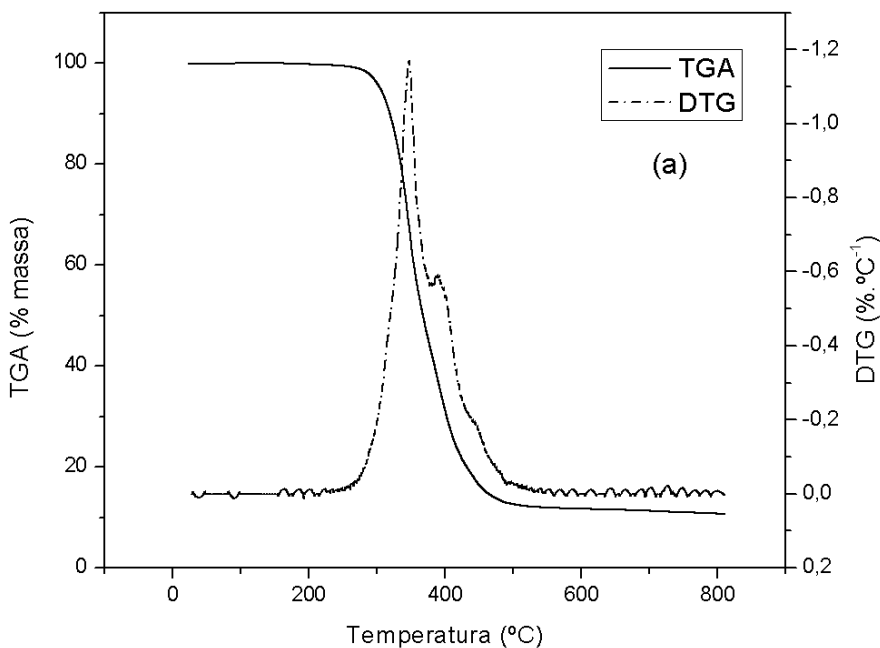


Figura 27: Termogramas de TGA do TPU sintetizado via solução contendo 0,0% em massa de POSS.

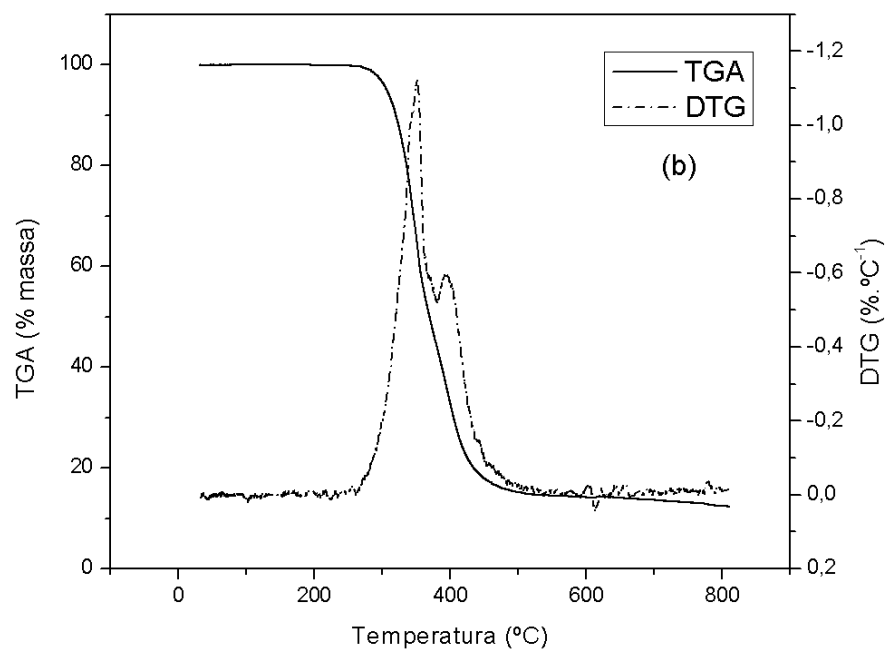


Figura 28: Termogramas de TGA do TPU sintetizado via solução contendo 0,2% em massa de POSS.

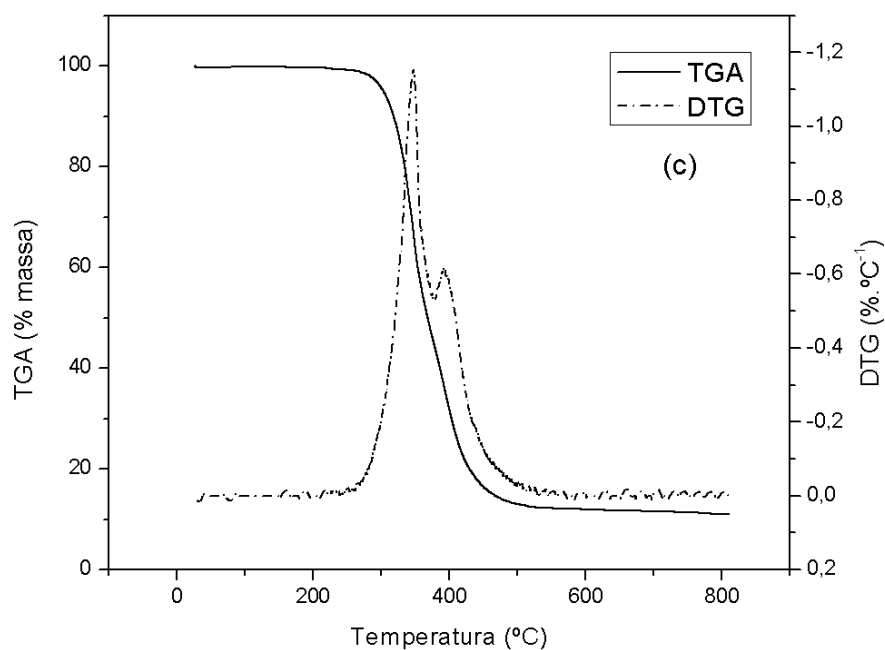


Figura 29: Termogramas de TGA do TPU sintetizado via solução contendo 0,4% em massa de POSS.

As Figuras 27 a 30 apresentam as curvas de degradação dos TPUs das quatro amostras preparadas, e a Tabela 3 mostra os valores das temperaturas de degradação do polímero obtido através da síntese via solução. A curva de degradação característica do TPU mostra

dois fenômenos distintos, sendo o primeiro referente à etapa de degradação dos domínios rígidos, seguido do estágio de degradação dos domínios flexíveis [37, 38]. Todas as temperaturas de degradação foram obtidas a partir da derivada primeira da curva de degradação, em que é possível identificar se um ponto localizado no interior do domínio da função é ponto extremo (máximo ou mínimo) local. Observa-se o início da perda de massa do TPU, em baixa velocidade, a aproximadamente 250 °C em atmosfera inerte (N₂).

Tabela 3: Estabilidade térmica dos TPUS sintetizados via solução

Fração de POSS (%)	Onset_{d-r} (°C)	T_{d-r} (°C)	Onset_{d-f} (°C)	T_{d-f} (°C)
0,0	321,85	350,61	356,49	390,61
0,2	322,69	354,19	362,09	394,70
0,4	321,55	347,62	356,59	392,95
0,6	323,50	350,72	365,29	396,12

Notas: O 'f' subscrito refere-se ao domínio flexível e 'r' ao domínio rígido do polímero.

A adição do POSS não altera significativamente a temperatura onde se inicia a decomposição dos domínios rígidos do TPU sintetizado, mostrando diferenças na temperatura onde o valor da derivada primeira tende ao máximo, porém com comportamento sem uma tendência aparente. No entanto, as variações de temperatura correspondentes ao ponto de máximo local da derivada primeira (T_{d-f}) e ao ponto de sela no início da degradação dos domínios flexíveis (Onset_{d-f}), definido pelo valor mínimo da derivada primeira entre os picos de degradação de cada domínio, mostraram alterações mais proeminentes [19, 28]. Os valores mais elevados se apresentaram nas amostras contendo 0,2 e 0,6 % em massa de POSS.

Diversos fatores podem contribuir para a mudança da estabilidade térmica do TPU modificado com POSS. Dentre elas estão: a presença de grupos uréia; uma possível distribuição larga das massas molares dos polímeros sintetizados; o grande volume do núcleo do POSS e possíveis reações secundárias com qualquer grau de umidade remanescente no sistema.

As Figuras 30 a 33 e a Tabela 4 referem-se aos termogramas das amostras polimerizadas via extrusão reativa.

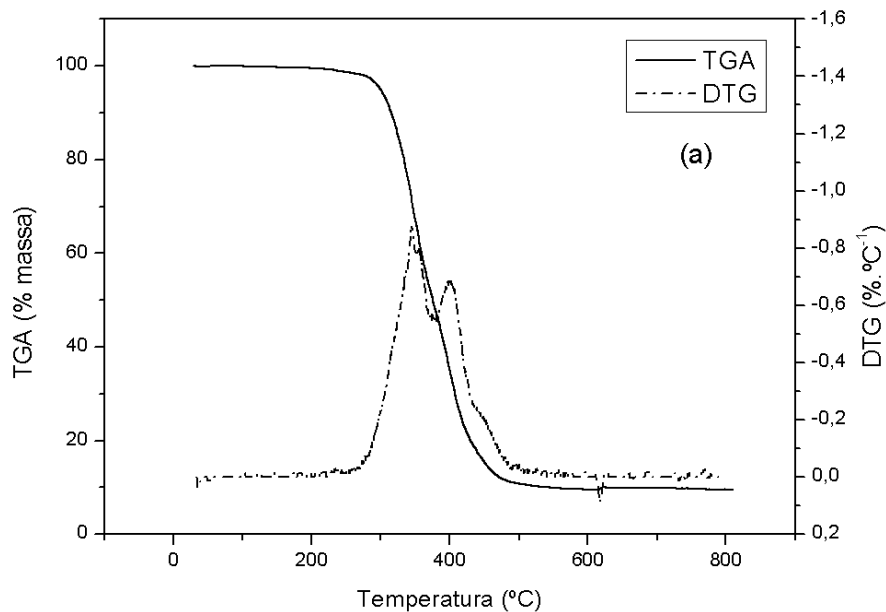


Figura 30: Termograma de TGA do TPU sintetizado via extrusão reativa a 80 °C, contendo 0,0% em massa de POSS.

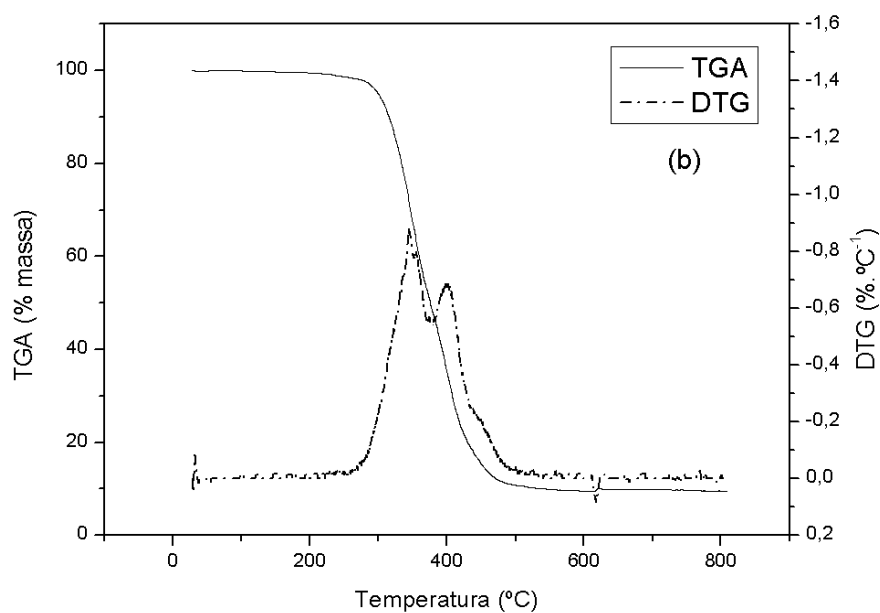


Figura 31: Termograma de TGA do TPU sintetizado via extrusão reativa a 90 °C, contendo 0,0% em massa de POSS.

Nas amostras obtidas por extrusão reativa, o início da degradação (*Onset*) dos domínios rígidos do TPU possui valores inferiores nas amostras polimerizadas a 90 °C. Em contrapartida, a temperatura efetiva de degradação, calculada pela derivada primeira (DTG), mostrou-se mais elevada nas amostras a 90 °C. De acordo com os dados obtidos pela análise de TGA, a temperatura de polimerização utilizada tem um efeito predominante sobre os

mecanismos de degradação, porém não foram observadas modificações impostas pela inserção do POSS na cadeia.

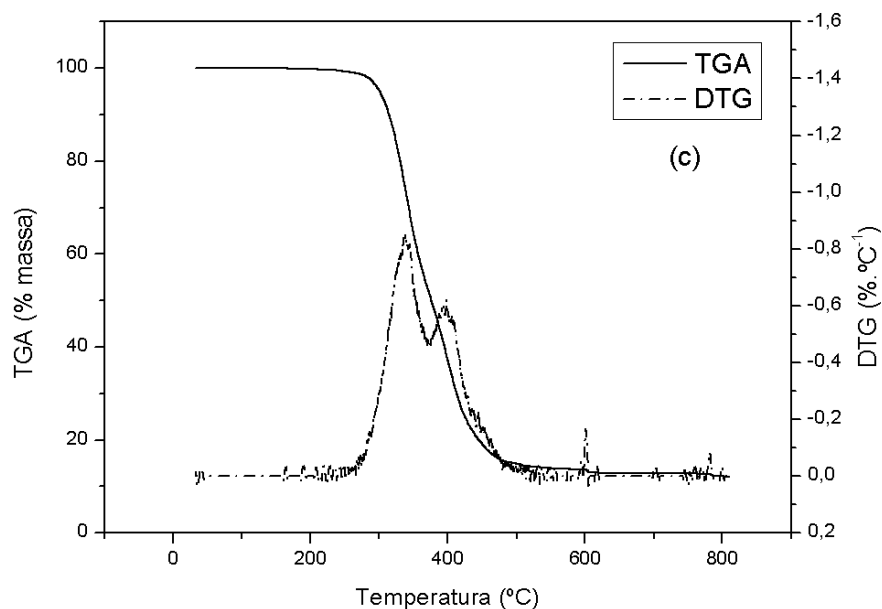


Figura 32: Termograma de TGA do TPU sintetizado via extrusão reativa a 80 °C, contendo 0,2% em massa de POSS.

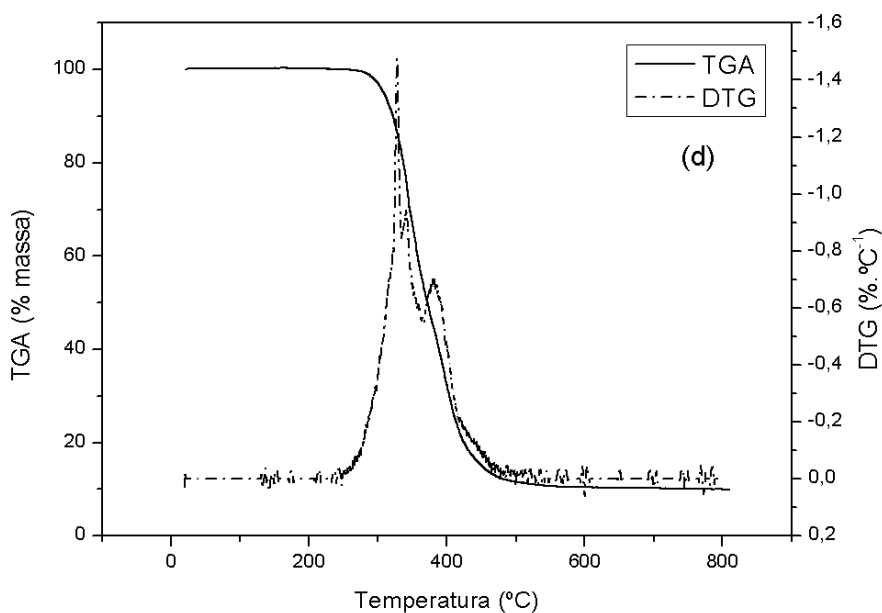


Figura 33: Termograma de TGA do TPU sintetizado via extrusão reativa a 90 °C, contendo 0,2% em massa de POSS.

Tabela 4: Estabilidade térmica dos TPUs sintetizados por extrusão reativa

Fração de POSS (%)	Onset _{d-r} (°C)	T _{d-r} (°C)	Onset _{d-f} (°C)	T _{d-f} (°C)
0,0 (80 °C)	271,93	346,59	375,17	398,19
0,0 (90 °C)	255,17	347,91	377,00	399,90
0,2 (80 °C)	273,90	340,98	374,89	402,41
0,2 (90 °C)	267,61	349,45	378,51	394,36

Notas: O 'f' subscrito refere-se ao domínio flexível e 'r' ao domínio rígido do polímero.

Quando comparados os dois métodos, através da Tabela 5 e Figura 34 e 35, observa-se que o início da degradação (*Onset*) dos domínios rígidos do TPU obtido por extrusão reativa ocorre em temperaturas inferiores às amostras sintetizadas via solução.

Analisando o fenômeno de degradação dos domínios flexíveis, dentre as amostras mencionadas na Tabela 5, não houve alteração significativa na temperatura inicial de degradação, seja pela influência da alteração de temperatura de síntese ou pela presença do POSS. Os valores de *Onset* mostraram-se superiores em comparação às amostras sintetizadas em batelada. No entanto, as temperaturas de degradação em ambos os casos permaneceram com valores muito similares dentre as amostras polimerizadas via extrusão reativa. Permanece a hipótese sobre a separação de fases sendo induzida pelo POSS, modificando o comportamento da degradação dos domínios flexíveis do TPU. A temperatura utilizada para a polimerização via extrusão reativa não gerou alterações significativas nos fenômenos observados referentes à fase flexível das amostras.

Tabela 5: Comparativo entre os teores testados.

	Fração de POSS (%)	Onset _{d-r} (°C)	T _{d-r} (°C)	Onset _{d-f} (°C)	T _{d-f} (°C)
Solução 70 °C	0,0	321,85	350,61	356,49	390,61
	0,2	322,69	354,19	362,09	394,70
Extrusão 90 °C	0,0	255,17	347,91	377,00	399,90
	0,2	267,61	349,45	378,51	394,36

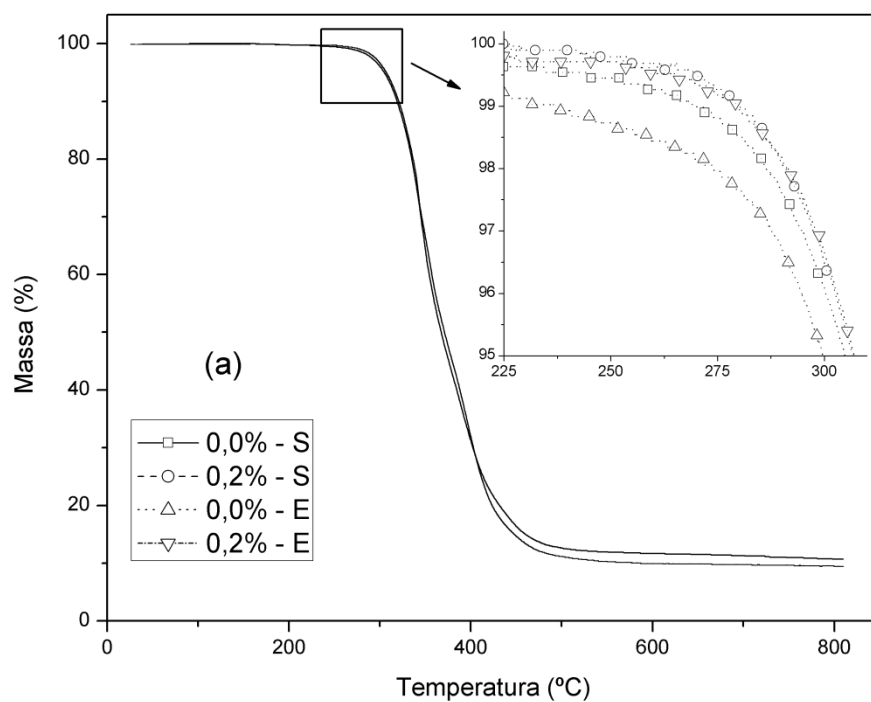


Figura 34: Comparativo dos Termogramas de TGA do TPU sintetizado via extrusão reativa.

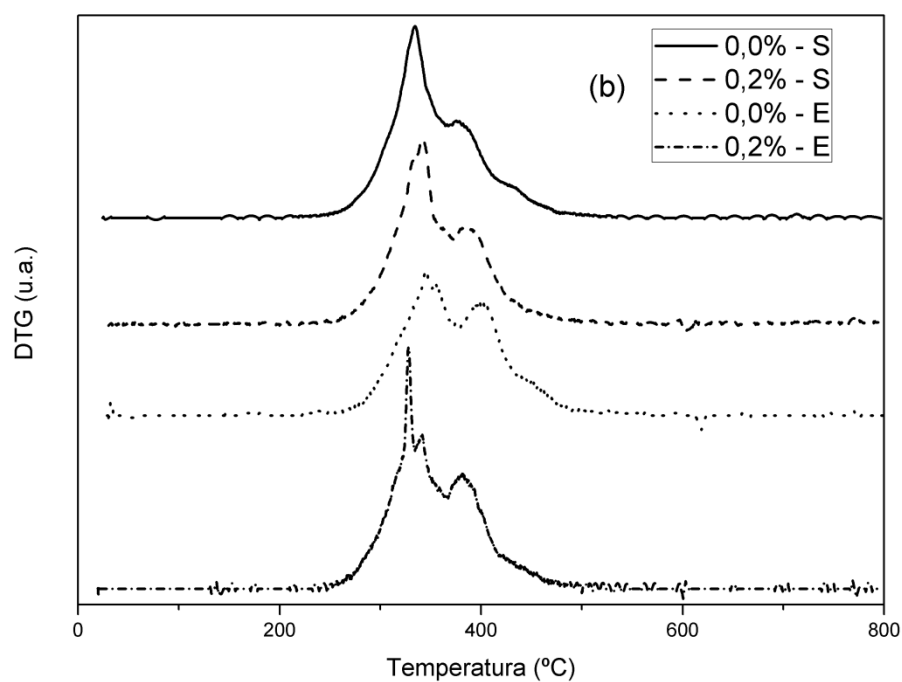


Figura 35: Comparativo das DTGs dos TPUs sintetizados via solução a 70 °C e via extrusão reativa a 90 °C; ambos nos teores de 0,0% e 0,2% de POSS.

4.2.1.2 Resistência Térmica

A Figura 36 a 39 e Tabela 6 ilustram os termogramas em isoterma dos TPUs sintetizados via solução.

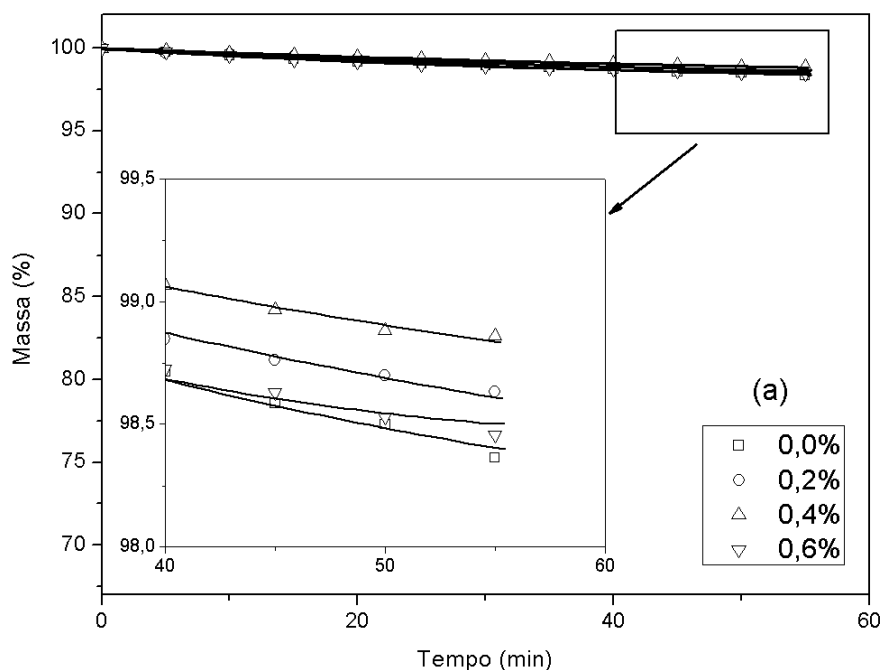


Figura 36: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via solução em isoterma de 60 min a 210°C.

Observando-se os dados obtidos, nota-se uma tendência para menores perdas de massa nos TPUs com a adição de POSS. A mudança no comportamento referente à perda de massa do TPU sintetizado em solução pode ser explicada pela presença de grupos uréia na formulação, através da reação entre isocianatos, provenientes do pré-polímero, e aminas, presentes nas terminações orgânicas do POSS. Grupos uréia são termicamente mais estáveis que os grupos uretano, tornando o TPU sintetizado potencialmente mais resistente termicamente [40].

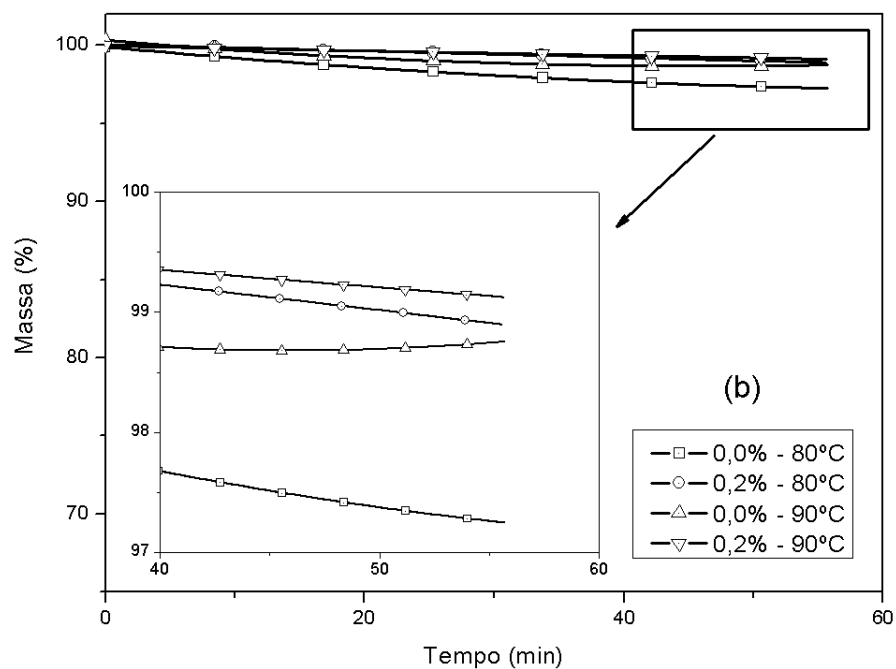


Figura 37: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via extrusão reativa em isoterma de 60 min a 230°C.

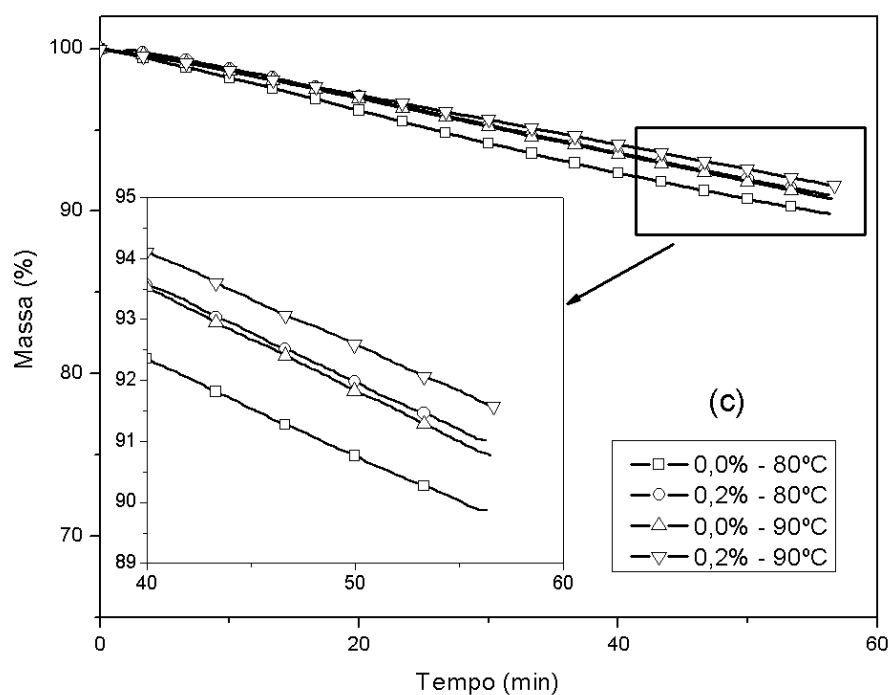


Figura 38: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via extrusão reativa em isoterma de 60 min a 260°C.

Considera-se também o efeito da massa molar média e distribuição da massa molar na resistência e estabilidade térmica do TPU polimerizado em solução, cujas modificações foram

inferidas pela alteração da viscosidade do polímero. As oscilações no comportamento podem ser causadas por obtenção de polímeros com larga distribuição de massa molar, onde tal efeito pode ser causado pela inibição do crescimento da cadeia principal do polímero, à medida que a mobilidade das cadeias poliméricas diminui enquanto as partículas de TPU tornam-se insolúveis em MEK. No estado sólido, a velocidade de reação diminui progressivamente, e a disponibilidade de grupos isocianato ou grupos contendo hidrogênio lábil na superfície da partícula definem a capacidade da continuidade de crescimento da cadeia.

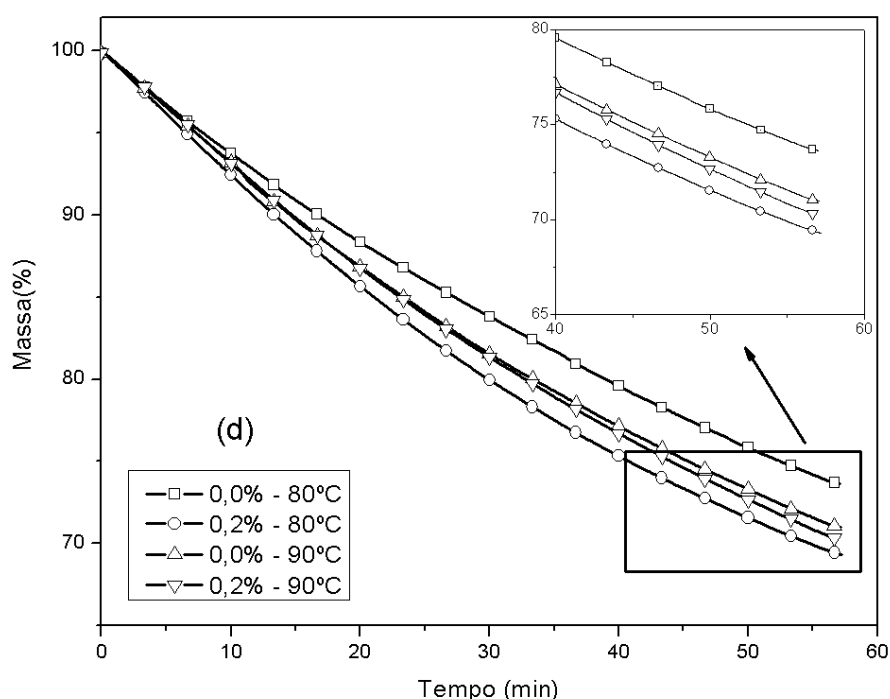


Figura 39: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via extrusão reativa em isoterma de 60 min a 280°C.

Tabela 6: Perda de massa do TPU sintetizado via solução				
Fração de POSS (%)	Perda de Massa (%)			
	210 °C	230 °C	260 °C	280 °C
0,0	1,62	2,19	9,42	28,57
0,2	1,37	1,53	9,24	28,05
0,4	1,20	1,51	10,61	27,55
0,6	1,54	1,77	10,06	29,78

As Figuras 40 a 43 e Tabela 7 mostram os resultados dos ensaios de isoterma para os TPUs sintetizados via extrusão reativa.

Tabela 7: Perda de massa do TPU sintetizado em extrusão reativa.

Fração de POSS (%)	Perda de Massa (%)			
	210 °C	230 °C	260 °C	280 °C
0,0 (80 °C)	1,91	2,79	10,17	25,69
0,0 (90 °C)	0,91	1,38	9,27	28,65
0,2 (80 °C)	0,78	1,13	9,06	30,05
0,2 (90 °C)	0,26	0,80	8,44	29,31

Comparando-se os resultados obtidos com a mesma metodologia aplicada as amostras de TPU sintetizadas por extrusão reativa, apesar da reação de polimerização incompleta (vide seção 4.4), nas temperaturas de 210, 230 e 260 °C tanto o aumento da temperatura de síntese quanto a adição de POSS contribuíram para melhorar a resistência térmica do TPU. Propõe-se que em tais temperaturas, a reação de polimerização é favorecida, porém levando a formação de grupos funcionais distintos dos grupos uréia e uretano, devido as condições mais severas de temperatura. A mudança das condições de polimerização levaria a formação de grupos termicamente mais resistentes, como o isocianurato [27], reduzindo a perda de massa nas temperaturas mencionadas. Somente a 280 °C foi observado um comportamento oposto, sugerindo um favorecimento das reações de degradação do TPU, com a temperatura de síntese e teor de POSS causando perdas de massa progressivamente mais altas, de acordo com a Tabela 7.

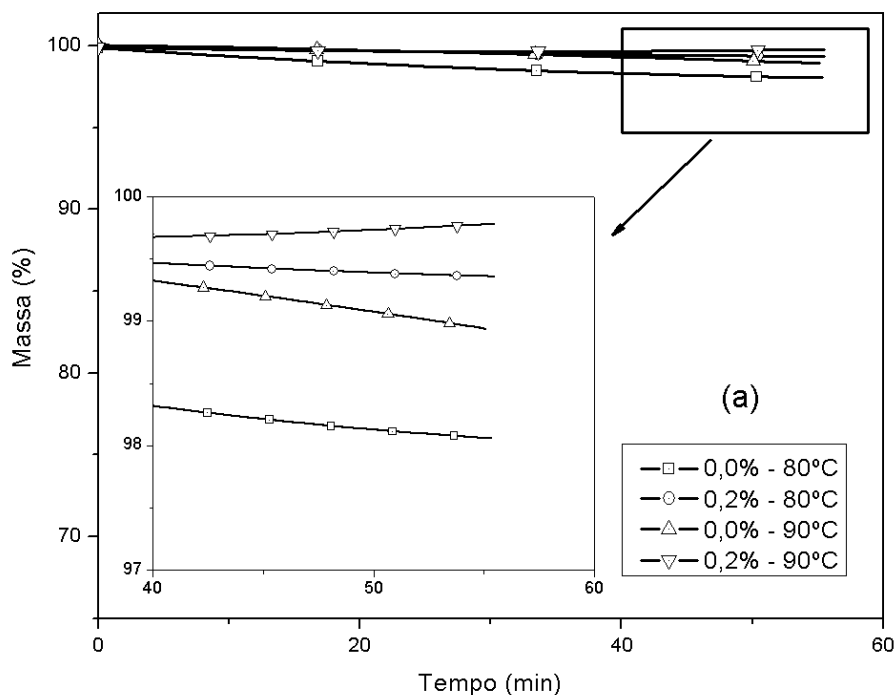


Figura 40: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via extrusão reativa em isoterma de 60 min a 210°C.

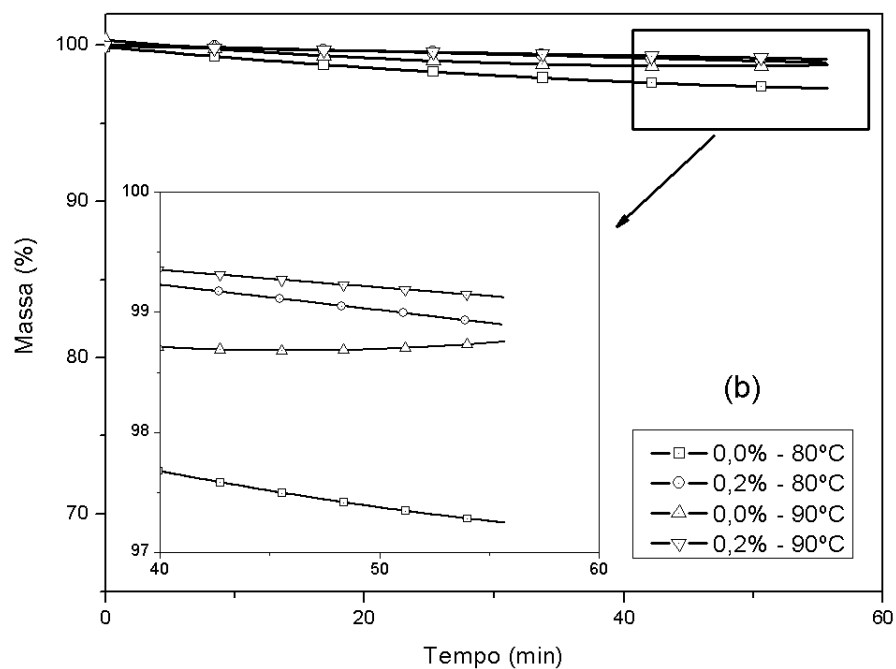


Figura 41: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via extrusão reativa em isoterma de 60 min a 230°C.

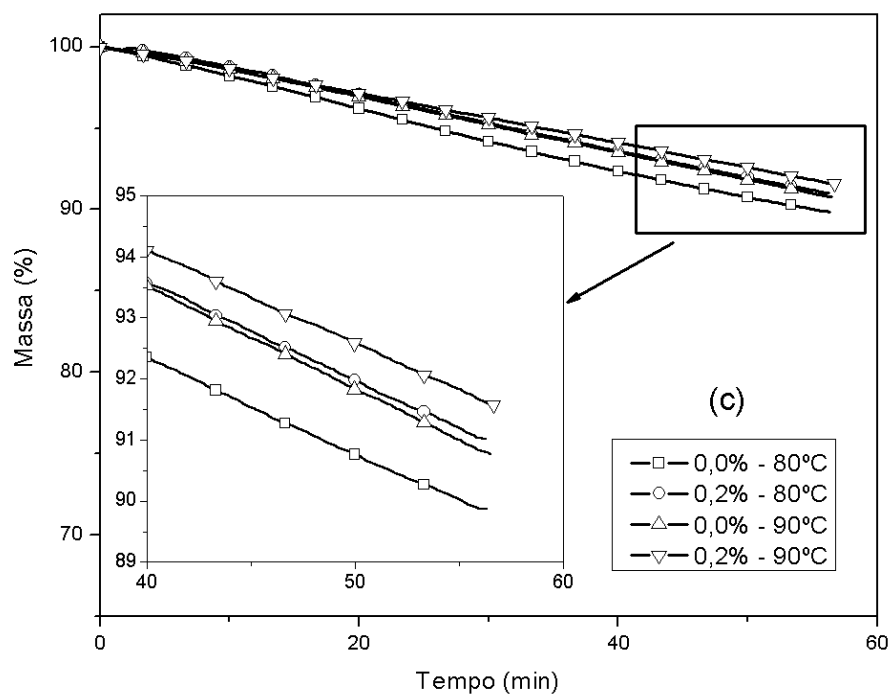


Figura 42: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via extrusão reativa em isoterma de 60 min a 260°C.

Evidências adicionais de confirmação da polimerização durante o ensaio de TGA em isoterma podem ser observadas na Tabela 8, quando comparamos os dados obtidos entre as

Tabelas 6 e 7. Nas temperaturas de 210 e 230 °C, as perdas de massa do TPU sintetizado por extrusão reativa são inferiores as do TPU sintetizado em solução, mostrando um comportamento compatível com a formação de grupamentos termicamente mais resistentes [27]. As Figuras 44 a 47 ilustram a comparação entre os teores de 0,0% e 0,2% via solução e via extrusão reativa.

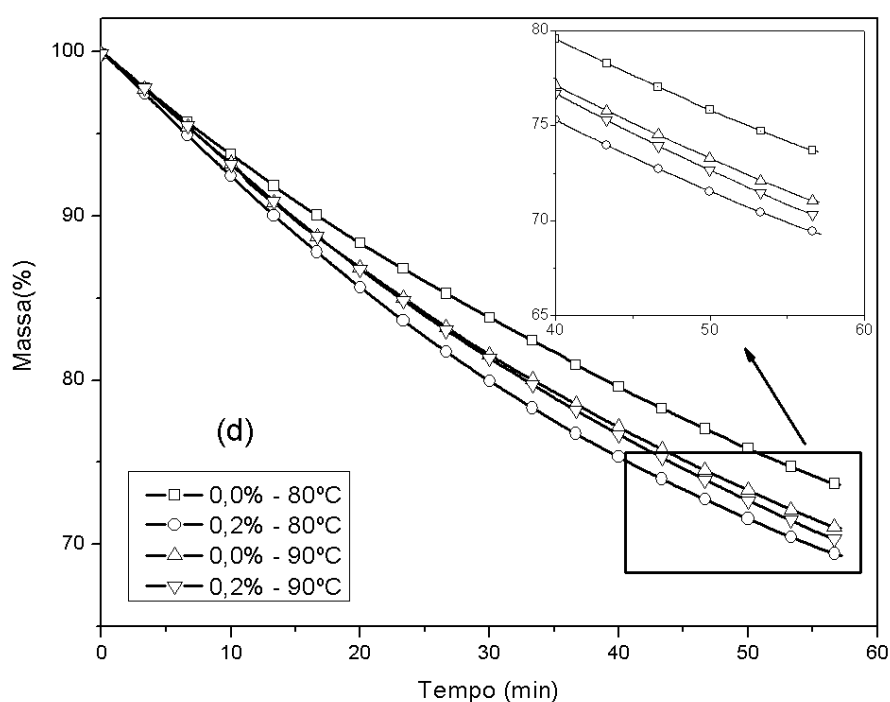


Figura 43: Termograma de TGA dos TPUs sintetizados via extrusão reativa em isoterma de 60 min a 280°C.

Tabela 8: Comparativo entre os teores testados.

	Fração de POSS (%)	Perda de Massa (%)			
		210 °C	230 °C	260 °C	280 °C
Solução 70 °C	0,0	1,62	2,19	9,42	28,57
	0,2	1,37	1,53	9,24	28,05
Extrusão 90 °C	0,0	0,91	1,38	9,27	28,65
	0,2	0,26	0,80	8,44	29,31

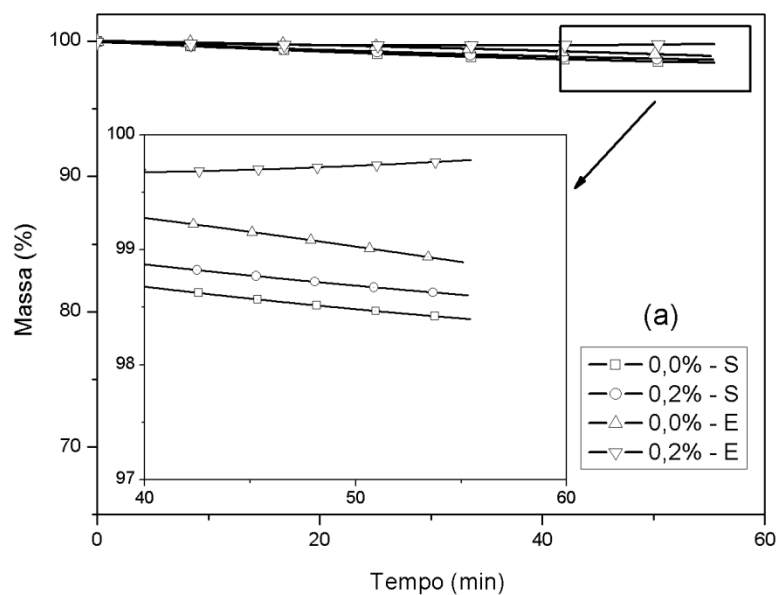


Figura 44: Comparativo dos Termogramas de TGA do TPU sintetizados via solução a 70 °C e via extrusão reativa a 90 °C, em isoterma de 60 min a 210°C.

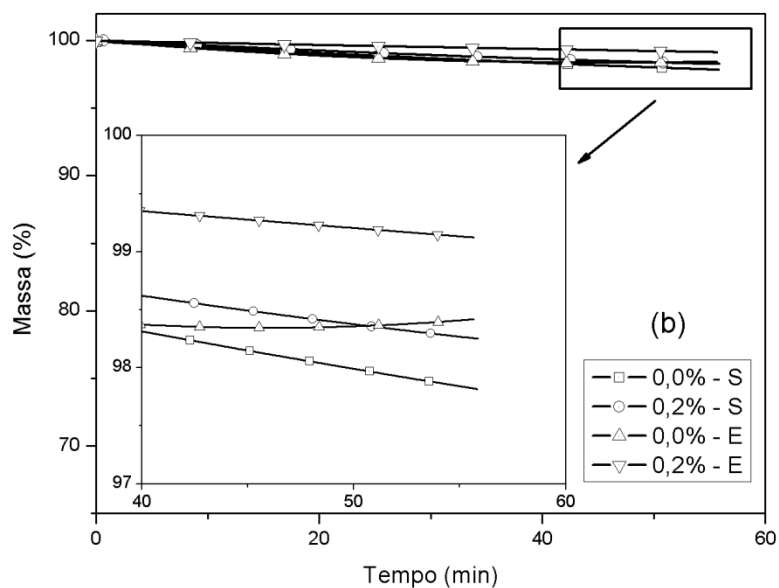


Figura 45: Comparativo dos Termogramas de TGA do TPU sintetizados via solução a 70 °C e via extrusão reativa a 90 °C, em isoterma de 60 min a 230°C.

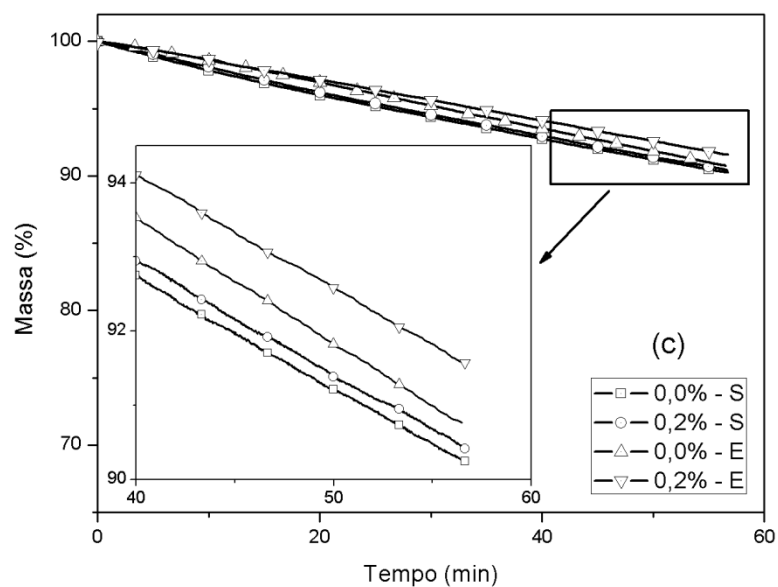


Figura 46: Comparativo dos Termogramas de TGA do TPU sintetizados via solução a 70 °C e via extrusão reativa a 90 °C, em isoterma de 60 min a 260°C.

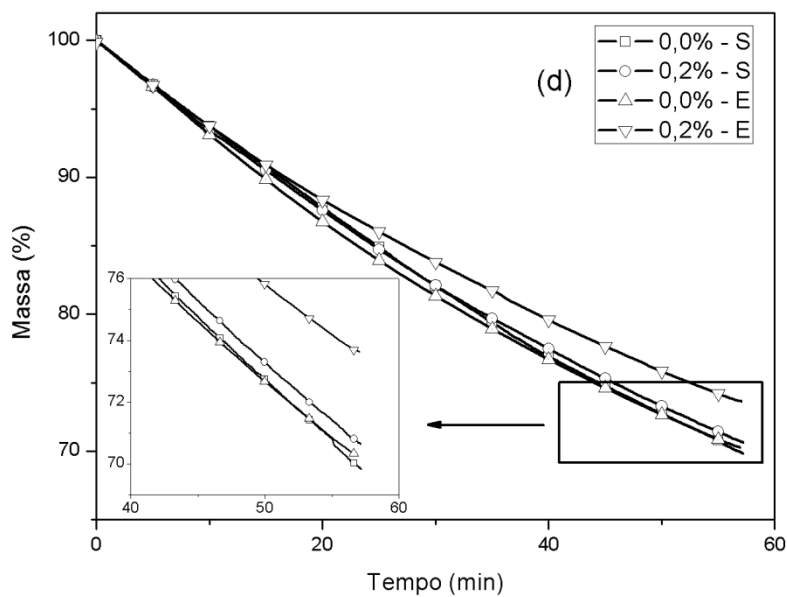


Figura 47: Comparativo dos Termogramas de TGA do TPU sintetizados via solução a 70 °C e via extrusão reativa a 90 °C, em isoterma de 60 min a 280°C.

4.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 48 e a Tabela 9 referem-se aos termogramas de DSC das amostras dos TPUs sintetizados via solução com diferentes frações de POSS.

Tabela 9: Dados de DSC dos TPUs sintetizados em solução

Fração de POSS (%)	T_m (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	T_{g-f} (°C)	T_{g-r} (°C)
0,0	242,36	38,28	-13,45	97,69
0,2	242,37	37,84	-17,63	102,4
0,4	243,65	44,45	-12,66	98,86
0,6	240,07	33,78	-21,20	102,0

Notas: O “f” subscrito refere-se ao domínio flexível e “r” ao domínio rígido do polímero.

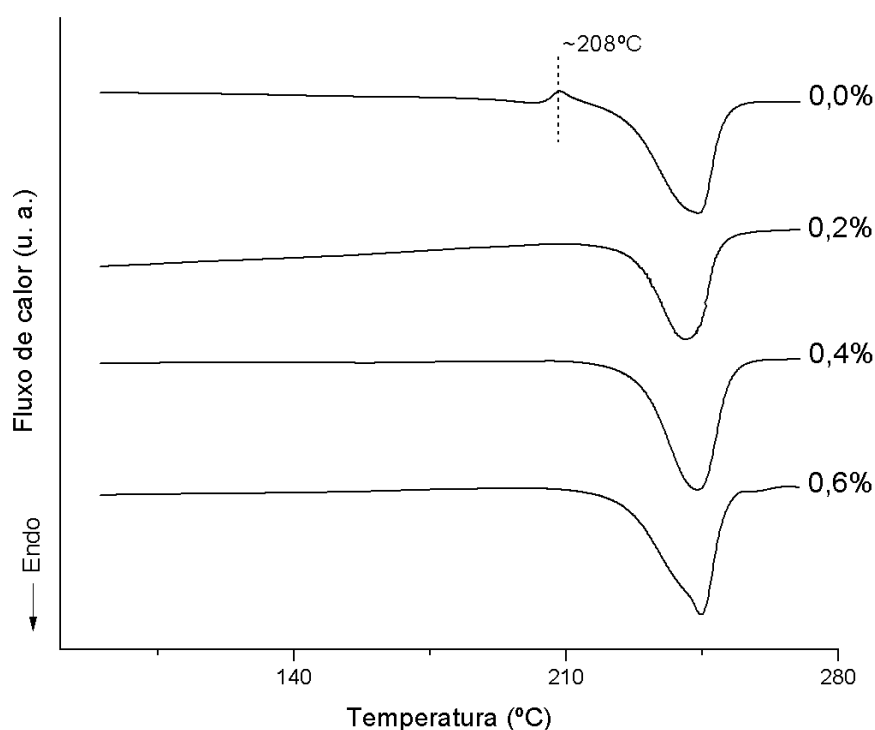


Figura 48: Termograma de DSC das amostras de TPU sintetizadas em solução com diferentes frações em massa de POSS.

As amostras estudadas apresentaram temperaturas de fusão (T_m) em torno de 240 °C, consideravelmente mais altas que a T_m dos TPUs processados com 1,4-butanodiol (BDO) como extensor de cadeia [37, 38]. Comparando os dados obtidos, não foi possível observar variações significativas da T_m nos TPUs sintetizados.

As variações de entalpia de fusão (ΔH_m) tampouco demonstram alterações, excetuando-se nas amostras contendo 0,4% em massa de POSS, indicando um maior grau de cristalinidade na amostra citada. Os cristais, como consequência, diminuem a mobilidade das

cadeias do polímero, assim elevando a temperatura de transição vítrea da fase flexível (T_{g-f}). O aumento da entalpia de fusão, acompanhado da ausência de alterações significativas na T_m , indica um maior grau de cristalinidade nas amostras contendo POSS. Tais resultados indicam que quantidades relativamente pequenas de POSS podem interferir na interação entre as cadeias do polímero, podendo o POSS atuar como agente nucleante, favorecendo a formação de cristais e explicando o aumento da ΔH_m .

O comportamento não linear observado pelas oscilações dos dados na Tabela 9 pode ser explicado por múltiplos fatores: eventos de degradação durante a análise de DSC, devido à sensibilidade do polímero às temperaturas necessárias para a visualização das transições de primeira ordem. Como observado nas análises de TGA, temperaturas acima de 250 °C causam perdas de massa na ordem de aproximadamente 3%, mesmo sob atmosfera inerte. Tais perdas consequentemente modificam os termogramas das amostras estudadas. No entanto, devido à alta temperatura de fusão apresentada pelos TPUs sintetizados, experimentalmente observou-se a necessidade da utilização de temperaturas elevadas, visto que os eventos térmicos de primeira ordem ocorrem em uma faixa de temperatura sobreposta a temperatura de degradação.

A presença de algum grau de reticulação ou ramificações nas cadeias afetaria diretamente o resultado das análises, apresentando-se através de um aumento da T_g acompanhada da diminuição da entalpia de fusão, ambos os fenômenos originados pela diminuição da mobilidade das cadeias causada pelas ligações cruzadas. Tais ligações podem ser formadas pela reação dos grupos isocianato com quantidades remanescentes de água durante a síntese, formando grupos uréia e liberando dióxido de carbono (CO_2). Em circunstâncias específicas, grupos isocianato podem reagir entre si ou com outros grupos funcionais, formando grupos alofanato e biureto, entre outros. Os grupos funcionais citados, como demonstrados pelas suas estruturas na Figura 5, atuam como sítios para ramificação e reticulação do polímero [15, 18]. O POSS, por sua vez, também pode atuar como um sítio para reticulação do TPU, visto que o mesmo possui oito grupos amina secundário anexados ao núcleo inorgânico.

Foi observado um aumento da entalpia de fusão na amostra contendo 0,4% de POSS. A mesma apresentou uma T_g da fase flexível inferior às demais amostras sintetizadas via solução, sem uma alteração apreciável da T_m . Os dados obtidos sugerem que a quantidade de ramificações e ligações cruzadas foi desprezível, e a diferença no resultado da amostra, em

particular, deve-se a formação de um número menor de cristais. Não foi observada evidência de efeitos que indiquem influência significativa do grau de reticulação através do uso da técnica de DSC.

Em adição as observações prévias, podem-se observar eventos térmicos particulares em amostras isoladas, citados adiante. No TPU sem a adição de POSS, observa-se um pico exotérmico ocorrendo a 208 °C, supostamente correspondendo a um fenômeno de cristalização durante o aquecimento. Esta transição não ocorreu nas análises de DSC dos TPUs com a adição de POSS, sugerindo uma configuração cristalina específica do polímero com a utilização da HQEE como o único extensor de cadeia. A velocidade de cristalização do TPU isenta da adição de POSS pode ser menor e, na taxa de resfriamento utilizada, seja talvez incompleta, permitindo que o processo de cristalização prossiga durante o segundo aquecimento. Outra possibilidade da natureza do evento observado seria a continuidade da reação, através da polimerização ou reticulação do polímero. No entanto, a probabilidade de reações adicionais é reduzida, uma vez que o processo de polimerização e pós-cura foi executado da mesma forma em todas as amostras.

Com a adição de 0,6% em massa de POSS, observa-se um ombro no pico de fusão do TPU (Figura 48), indicando a possível presença de dois domínios cristalinos distintos. A separação de domínios cristalinos poderia ser causada por um princípio de incompatibilização dos cristais por interferência do POSS.

A Figura 49 e a Tabela 10 correspondem aos termogramas de DSC obtidos na caracterização das amostras de TPU sintetizadas via extrusão reativa.

Tabela 10: Dados de DSC dos TPUs sintetizados via extrusão reativa.

Fração de POSS (%)	T_m (°C)	ΔH_m (J.g⁻¹)	T_{g-f} (°C)
0,0 (80 °C)	233,18	31,24	-43,39
0,0 (90 °C)	241,40	26,98	-36,93
0,2 (80 °C)	238,28	38,32	-42,37
0,2 (90 °C)	243,51	16,34	-43,51

Notas: O “f” subscrito refere-se ao domínio flexível do polímero.

As amostras sintetizadas a 80 °C possuem menores valores de T_m e maiores valores de ΔH_m quando comparadas com o material sintetizado a 90 °C. Os dados obtidos sugerem que as amostras previamente mencionadas possuem um número significativamente maior de

cristais. No entanto, o valor médio do tamanho de cristal, relacionado à T_m do polímero, indica uma redução deste tamanho médio, uma vez que é necessária uma menor quantidade de energia para obter-se a maior velocidade de dissociação das estruturas cristalinas.

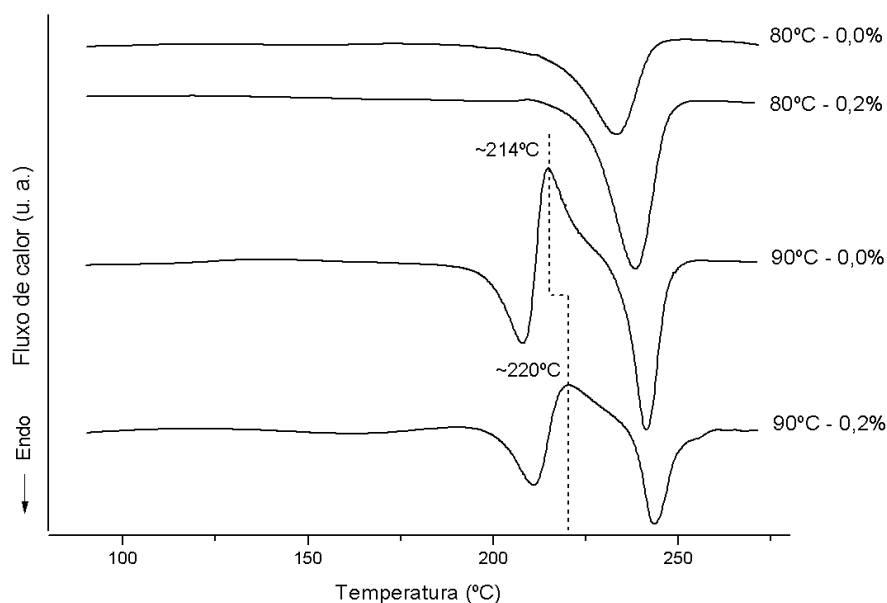


Figura 49: Termograma de DSC das amostras de TPU sintetizadas em extrusão reativa.

Podem ser observados eventos exotérmicos presentes nas amostras sintetizadas a 90°C, a 214 e 220 °C para as amostras contendo 0,0 e 0,2% em massa de POSS, respectivamente. A ocorrência destes fenômenos exotérmicos indicam uma possível reação de grupos isocianato ainda remanescentes nas amostras mencionadas.

As temperaturas de transição vítrea das amostras polimerizadas via extrusão reativa, em ambas as frações de POSS e temperaturas de síntese, apresentam valores inferiores as T_{g-f} do TPU sintetizado em batelada. Tais resultados indicam uma maior mobilidade das cadeias, inferindo a formação de um polímero com menor massa molar média, quando comparada as amostras sintetizadas em extrusão reativa. Não foi possível identificar a T_g correspondente a fase rígida nos TPUs sintetizados em extrusão reativa, visto que o início dos eventos térmicos correspondentes a fusões iniciais e reações incompletas se sobrepõe aos valores esperados (em torno de 100°C). Considera-se também que, uma vez que a reação é aparentemente incompleta, os domínios rígidos não estão completamente formados, dificultando sobremaneira a detecção da transição vítrea por DSC.

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 50 a 52 mostram os espectros de infravermelho dos reagentes utilizados em ambos os processos de síntese dos TPUs, e a Figura 53 das amostras polimerizadas via solução, respectivamente.

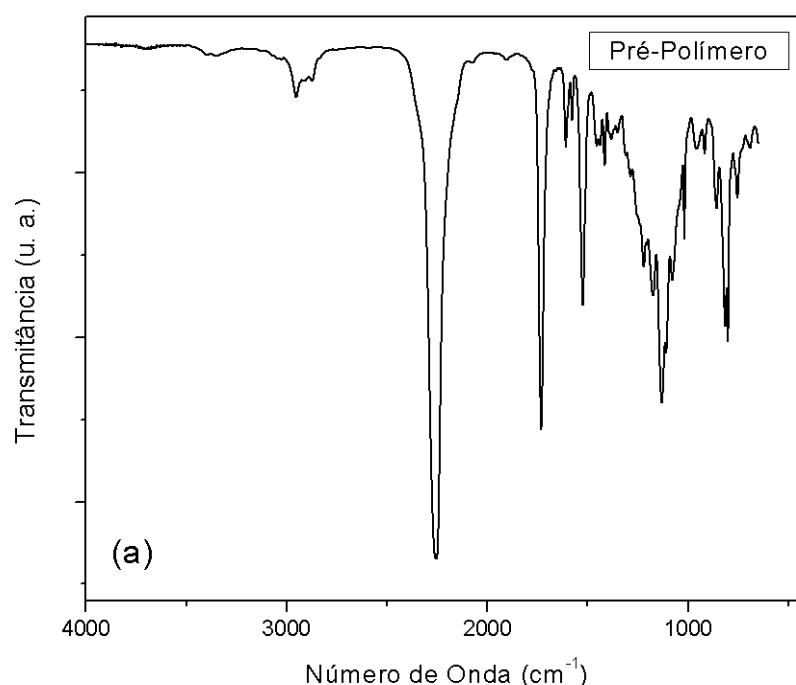


Figura 50: Espectro de FTIR do pré-polímero utilizado na síntese do TPU.

Os diferentes TPUs, independentes da quantidade de POSS adicionado a formulação, mostraram espectros semelhantes.

Os grupos N–H que estão presentes na região de $\sim 3410\text{ cm}^{-1}$ correspondem a grupos não associados em ligações de hidrogênio [41, 42] nas terminações de cadeia do polímero, pelo fechamento da mesma com a HQEE ou núcleo de POSS. Consequentemente, os grupos hidroxila e amina que não reagiram, assim como os grupos N–H presentes nas funções orgânicas uretano e uréia, apresentaram uma única banda em $3312\text{--}3308\text{ cm}^{-1}$ [37, 41–43]. Bandas de absorção na região de $1532\text{--}1508\text{ cm}^{-1}$, reforçando a possível formação de grupos

uretano e uréia [42], assim como a presença de amins secundárias associadas, presente nos grupos funcionais orgânicos do POSS.

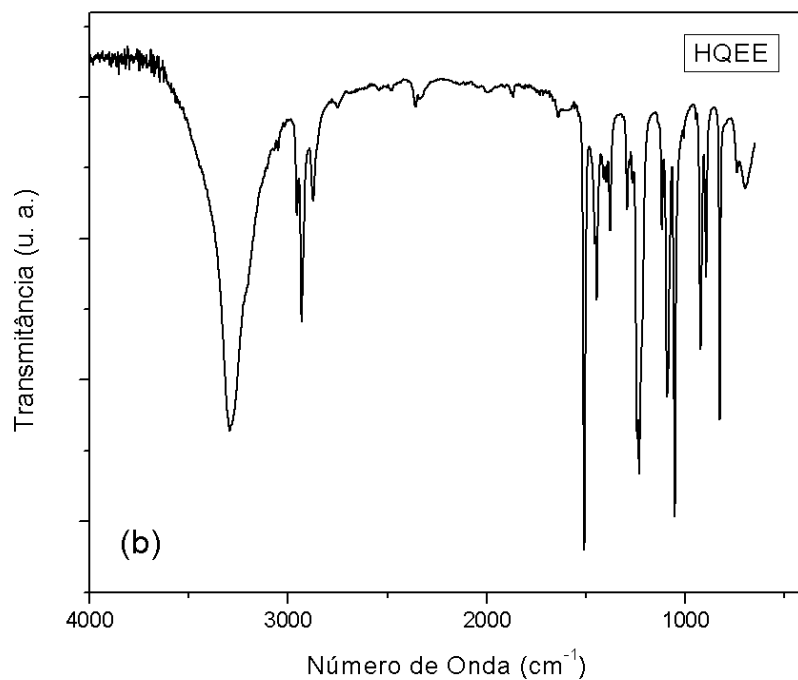


Figura 51: Espectro de FTIR da HQEE.

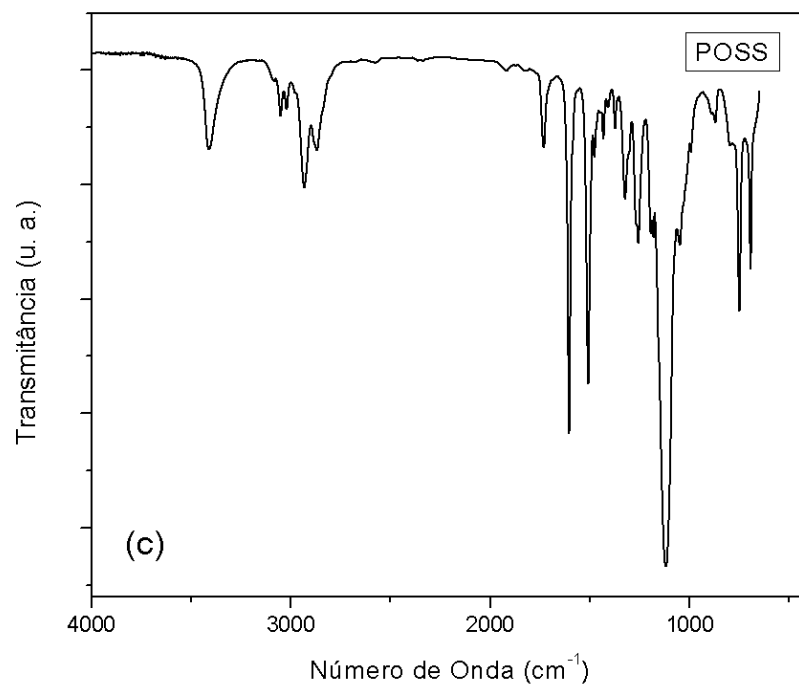


Figura 52: Espectros de FTIR do POSS.

A banda de estiramento $\text{C-H}_{(\text{Ar})}$ observada entre $3043\text{-}3041\text{cm}^{-1}$ é associada à presença de anéis aromáticos provenientes do MDI, HQEE e das terminações orgânicas do POSS. Absorções em 1595cm^{-1} também são características de grupamentos $\text{C}=\text{C}$ aromáticos.

Bandas logo abaixo da região de 3000 cm^{-1} , situadas em $2931\text{-}2868\text{ cm}^{-1}$ mostram a presença de ligações $\text{C-H}_{(\text{CH}_2)}$, confirmadas na região de $1455\text{-}1414\text{ cm}^{-1}$ [44, 45].

A banda característica do grupo isocianato livre ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), detectada aproximadamente a 2253cm^{-1} no pré-polímero (Figura 50), não está presente nos espectros do TPU (Figura 53), sugerindo uma conversão completa do mesmo em grupos uretano e uréia.

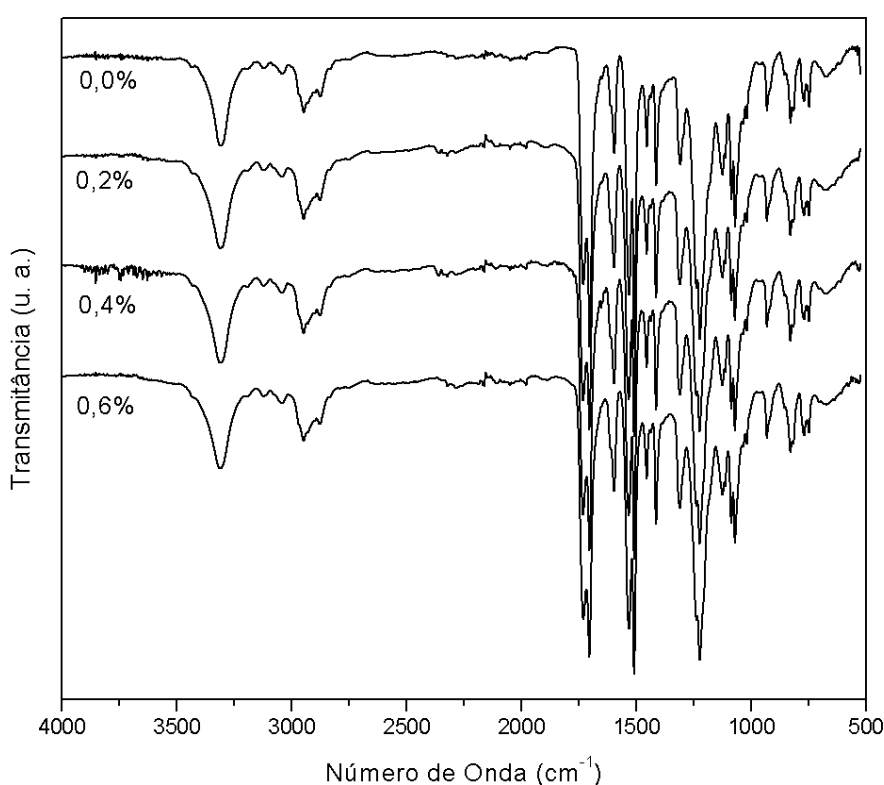


Figura 53: Espectro de FTIR dos TPUs sintetizados via solução a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ com diferentes teores em massa de POSS.

A absorção entre $1732\text{-}1703\text{cm}^{-1}$ está associada aos grupos $\text{C}=\text{O}$ em uretanos livres e também presentes nos grupos éster contidos nas cadeias longas do poliol advindo do pré-polímero [37, 46, 47, 48].

Há bandas situadas na região de $1310\text{-}1308\text{cm}^{-1}$ que correspondem ao grupo C-O , presente nas funções éster, e a faixa entre $1238\text{-}1223\text{cm}^{-1}$ está relacionada a dois diferentes grupos, sendo estes C-N alifático e C-O em éteres. Ambos os grupos estão presentes na formulação, e a sobreposição das bandas mencionadas é, portanto, provável [45, 49].

Em função da baixa concentração de POSS utilizada na síntese, fica prejudicada a caracterização das bandas relacionadas ao grupamento C–O. Tais grupos estão presentes no segmento flexível do pré-polímero, bem como na HQEE. Devido à sobreposição das bandas dos grupos éter e éster, o estiramento da ligação C–O não pode ser conclusivo em 1124-1070 cm^{-1} .

Sobrepondo-se ao estiramento C–O, supõe-se a deformação de banda 1100-1000 cm^{-1} da presença dos grupos Si–O–Si e Si–O–R constituintes do núcleo do POSS [45], como também, a banda de $\sim 867 \text{ cm}^{-1}$ da deformação de grupos Si–CH.

As deformações C–H_(Ar) absorvidas abaixo de 1000 cm^{-1} são usadas para caracterizar a posição dos anéis aromáticos substituídos, dispersos na cadeia polimérica dos TPUs sintetizados. A banda aproximadamente a 829 cm^{-1} confirma a presença de anéis aromáticos para-substituídos, provenientes do MDI e HQEE, e as bandas a 770-747 cm^{-1} são características de anéis aromáticos mono-substituídos, correspondentes aos grupos n-fenil presentes no POSS.

Comparativamente, a Figura 54 mostra os espectros obtidos das amostras polimerizadas via extrusão reativa.

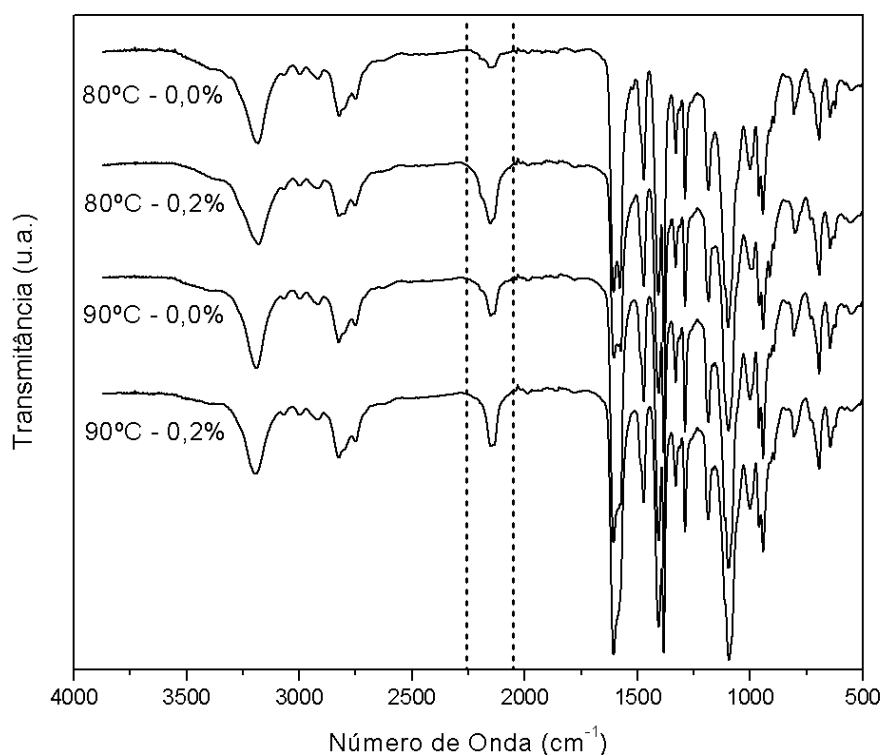


Figura 54: Espectro de FTIR dos TPUs sintetizados via extrusão reativa.

Comparando-se com os espectros analisados anteriormente, observou-se que os mesmos são semelhantes. Salienta-se, no entanto, a presença de uma banda característica na região de $2398\text{--}2185\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao grupo isocianato livre (--N=C=O), com intensidades variadas, dependendo da amostra. A mesma não se apresentou nos espectros correspondentes aos TPUs polymerizados em solução, como comentado anteriormente. Este resultado indica uma reação incompleta na síntese via extrusão reativa, reforçando a hipótese da reação de polimerização durante a análise de DSC. Estes eventos exotérmicos estão presentes nas amostras sintetizadas a 90°C , nas temperaturas de 214 e 220°C , conforme Figura 49.

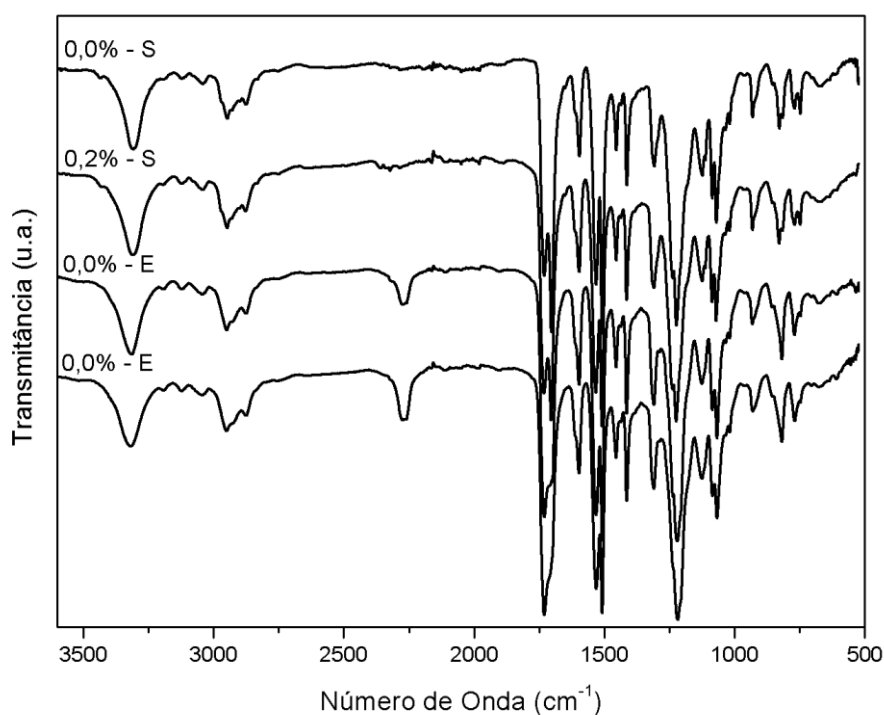


Figura 55: Espectro de FTIR dos TPUs sintetizados via solução 70°C e via extrusão reativa a 90°C , nos teores de $0,0\%$ e $0,2\%$ em massa de POSS.

4.2.4 Reometria Capilar

A Figura 56 corresponde às curvas obtidas das amostras de TPU sintetizados em solução, analisadas em reômetro capilar, após a utilização da equação de Rabinowitsch [34], apresentada na Equação 2 (página 27).

Analisando os gráficos de reometria capilar, foi possível visualizar que a adição do POSS mostrou uma clara tendência ao aumento da viscosidade intrínseca do polímero sintetizado via solução. O aumento da quantidade de POSS resultou em viscosidades maiores em todas as taxas de cisalhamento utilizadas. As amostras tendem a um comportamento pseudoplástico linear, e a exceção corresponde somente à amostra contendo 0,6% em massa de POSS.

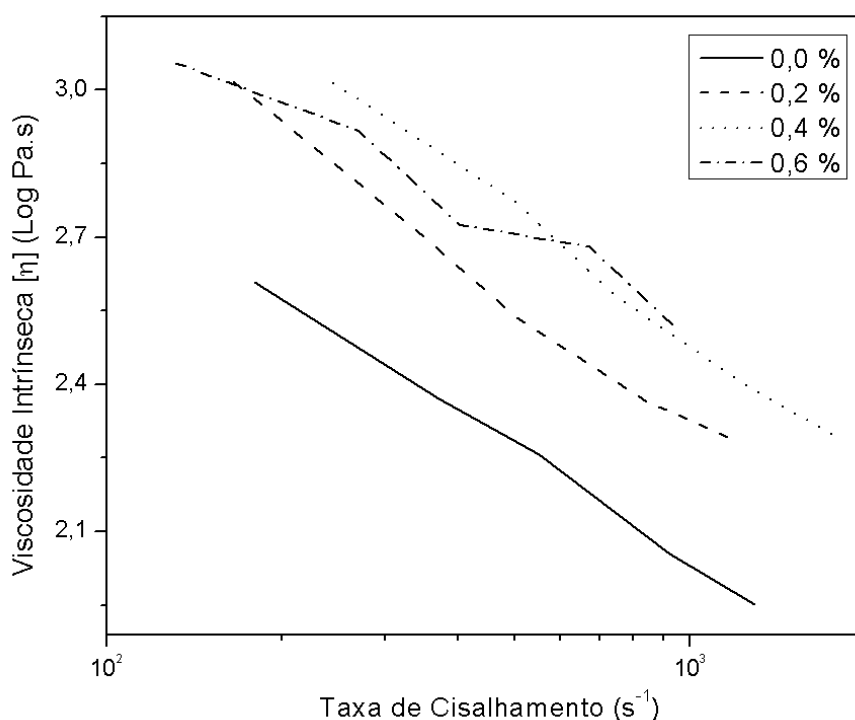


Figura 56: Viscosidade intrínseca a 240 °C em função da taxa de cisalhamento para os TPUs sintetizados em solução.

Uma vez que os domínios rígidos do polímero são altamente polares, de acordo com a energia de ativação de fluxo deduzida da equação de Arrhenius, os resultados sugerem que a viscosidade do TPU é pouco sensível a taxa de cisalhamento, sendo controlada principalmente pela temperatura [50].

Viscosidades mais altas também sugerem um aumento na massa molar média dos TPUs sintetizados com a adição de POSS, uma vez que a adição de amins secundárias induzidas pelos grupos fenila apresentam uma reatividade maior que a dos grupos hidroxila, causando um aumento da massa molar média do polímero obtido [1].

Outros grupos funcionais podem ser formados a partir da reação de isocianatos, como o grupo isocianurato, que apresenta uma estabilidade térmica mais elevada que a dos grupos

uretano [27]. No entanto, tais grupos podem levar a formação de ramificações e uma possível reticulação das cadeias poliméricas. A análise de DSC não mostra evidências de tal comportamento, considerando que a T_m permaneceu relativamente inalterada para todas as amostras, e não houve decréscimo significativo da entalpia de fusão. Algum grau de ramificação e reticulação são esperados, devido à quantidade de grupos funcionais anexados ao núcleo do POSS, disponíveis reagir com isocianatos remanescentes.

A análise reológica das amostras obtidas via extrusão reativa é mostrada na Figura 57.

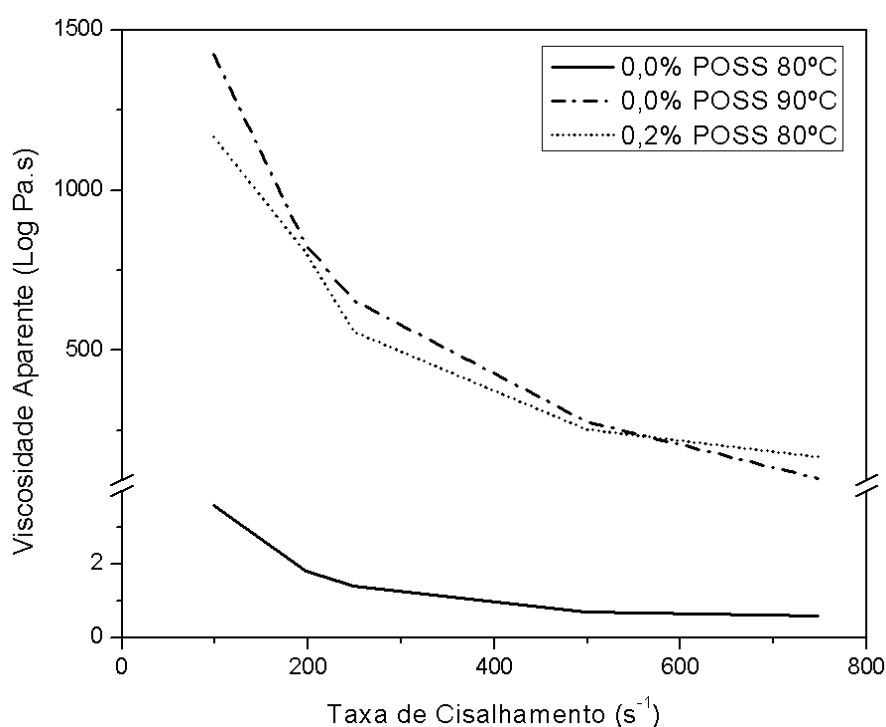


Figura 57: Viscosidade aparente a 240 °C em função da taxa de cisalhamento para os TPUs sintetizados via extrusão reativa.

Nos ensaios preliminares, realizados a uma temperatura de 230 °C, não houve fluxo de nenhuma das amostras pelo capilar, excetuando-se o TPU sem a adição de POSS sintetizado a 80 °C. Foi necessária a utilização de uma temperatura mais elevada (240 °C), diminuindo a viscosidade da amostra contendo 0% de POSS e sintetizada a 80 °C quando comparada com as demais amostras extrusadas. A amostra de TPU contendo 0,2% em massa de POSS e sintetizada a 90 °C, excedeu a capacidade de carga do equipamento, sem fluir pelo capilar mesmo em um teste realizado a 250 °C.

Observou-se que os polímeros alimentados na célula de carga do reômetro capilar se expandem rapidamente, provavelmente pela liberação de voláteis, provenientes da degradação termo-oxidativa do polímero e de reações previamente mencionadas. Reações devido à presença de grupos isocianato livres nas amostras são prováveis, uma vez que a presença de tais grupos foi detectada pela técnica de FTIR. Visto que a célula de carga não possui fluxo de gás inerte, a presença de oxigênio conduz a uma degradação acentuada do material em temperaturas inferiores aos ensaios sob atmosfera inerte (TGA e DSC), e a presença de umidade leva a formação de grupos uréia e a liberação de dióxido de carbono (CO₂).

A expansão do material alimentado na célula de carga durante os ensaios de reometria capilar pode explicar a oscilação dos valores de tensão de cisalhamento, desestabilizando o fluxo de material fundido, exercendo força contrária ao movimento do pistão e impedindo a leitura do comportamento reológico do TPU sintetizado por extrusão reativa.

As amostras sintetizadas a 90 °C possuem viscosidades consideravelmente mais elevadas, tendo seu efeito máximo na amostra de TPU contendo 0% em massa de POSS. A Figura 38 não mostra alterações significativas na viscosidade entre as amostras de TPU contendo 0% de POSS sintetizada a 90 °C e a amostra com 0,2% de POSS a 80 °C. Sugere-se que a temperatura de síntese tem um efeito significativo no crescimento da cadeia, porém é difícil determinar a influência do POSS nas condições de processamento executadas neste estudo.

5 CONCLUSÕES

Os TPUs foram sintetizados com a partir dos reagentes propostos, tanto pelo método de polimerização via solução quanto através da extrusão reativa. O POSS interagiu com a cadeia principal do polímero. No entanto, a reação de polimerização pela extrusão reativa foi incompleta. A causa provável está relacionada a um menor tempo de residência do material sob as condições necessárias para a reação. Sugere-se a utilização de um catalisador para a conversão completa dos grupos isocianato.

Nas amostras sintetizadas em solução, a inserção do POSS aumentou levemente a estabilidade térmica do domínio flexível do TPU, com o resultado mais satisfatório nas amostras contendo 0,2% em massa de POSS. Nas amostras polimerizadas em extrusão reativa, foram observados valores superiores relacionados à degradação de domínios rígidos, especificamente nas amostras polimerizadas a 80 °C. A quantidade de POSS não causou alterações apreciáveis na degradação dos domínios rígidos do TPU.

Nos TPUs sintetizados em solução, a resistência térmica melhorou com a adição do POSS, resultando em perda de massa comparativamente menor durante ensaios de TGA em isoterma. Nestes ensaios, as amostras contendo 0,4% em massa de POSS mostraram os melhores resultados. Nas amostras polimerizadas via extrusão reativa, as amostras ensaiadas em isothermas de 210, 230 e 260 °C (ensaio de resistência térmica), o aumento da temperatura de síntese e da fração de POSS resultou em uma menor perda de massa, implicando em um aumento da resistência térmica dos polímeros obtidos.

A adição do POSS afetou o comportamento reológico das amostras estudadas, tanto nas amostras sintetizadas via solução quanto via extrusão reativa. Os resultados demonstraram um aumento da massa molar média, observado pelo aumento da viscosidade das amostras ensaiadas. Evidencia-se também o aumento da estabilidade térmica dos domínios rígidos, como consequência da formação de grupos uréia. Tais grupos possuem maior resistência a reação de dissociação em comparação aos grupos uretano. Também é possível que a presença do POSS estabilize os grupos uretano e uréia. Nas amostras sintetizadas por extrusão reativa,

o aumento da temperatura de síntese e do teor de POSS elevou consideravelmente a viscosidade aparente do TPU, porém processos de degradação impedem o cálculo da viscosidade intrínseca, devido a oscilações sem tendência aparente na viscosidade do polímero.

Por fim, modificações nas propriedades térmicas do TPU podem também ser influenciadas por um aumento na separação de fases, imposto pelo volume do núcleo do POSS, bem como restrições na mobilidade das cadeias, e a presença de possíveis ramificações e reticulações. Os ensaios de DSC, no entanto, sugerem que tais efeitos são aparentemente desprezíveis.

Consideradas todas as propriedades estudadas dos TPUs sintetizados, conclui-se que as amostras contendo 0,2% em massa de POSS apresentam as melhores propriedades térmicas e reológicas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HOLDEN, G.; LEGGE, N. R.; QUIRK, R.; SCHROEDER, H. E. **Thermoplastic Elastomers 2nd Edition**. Hanser, Munich, 1996.
- [2] LU, Q. W.; HERNANDEZ-HERNANDEZ, M. E.; MACOSKO, C. W. Explaining the abnormally high flow activation of thermoplastic polyurethanes. **Polymer**, v. 44, p. 3309-3318, 2003.
- [3] POMPE, G.; POHLERS, A.; PÖTSCHKE, P.; PIONTEK, J. Influence of processing conditions on the multiphase structure of segmented polyurethane. **Polymer**, v. 39, p. 5147-5153, 1998.
- [4] OERTEL, G. **Polyurethane Handbook**. Hanser. New York, 1993.
- [5] HOWARD, G. T. Biodegradation of polyurethane: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 49, p. 245-252, 2002.
- [6] LU, Q. W.; MACOSKO, C. W. Comparing the compatibility of various functionalized polypropylenes with thermoplastic polyurethanes. **Polymer**, v. 45, p. 1981-1991, 2004.
- [7] LI, S.; TANG, X.; LUO, Y.; XU, X. The study of a thermoplastic polyurethane ionomer system. **European Polymer Journal**, v. 34, p. 1899-1902, 1998.
- [8] LAI, Y.S.; TSAI, C.W.; YANG, H.W.; WANG, G.P.; WUA, K.H. Structural and electrochemical properties of polyurethanes/polyhedral oligomeric silsesquioxanes (PU/POSS) hybrid coatings on aluminum alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 117, p. 91-98, 2009.
- [9] LIU, L.; TIAN, M.; ZHANG, W.; ZHANG, L.; MARK, J. E. Crystallization and morphology study of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polysiloxane elastomer composites prepared by melt blending. **Polymer**, v. 48, p. 3201-3212, 2007.
- [10] BIZET, S.; GALY, J.; GERARD, J-F.. Molecular dynamics simulation of organic-inorganic copolymers based on methacryl-POSS and methyl methacrylate. **Polymer**, v. 47, p. 8219-8227, 2006.

- [11] JANOWSKI, B.; PIELICHOWSKI, K. Thermo(oxidative) stability of novel polyurethane/POSS nanohybrid elastomers. **Thermochimica Acta**, v. 478, p. 51-53, 2008.
- [12] BOURBIGOT, S.; TURF, T.; BELLAYER, S.; DUQUESNE, S. Polyhedral oligomeric silsesquioxane as flame retardant for thermoplastic polyurethane. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 1230-1237, 2009.
- [13] XANTHOS, M. **Reactive Extrusion – principles and practice**. Hanser. Munich, 1992.
- [14] PUAUX, J-P.; CASSAGNAU, P.; BOZGA, G.; NAGY, I. Modeling of polyurethane synthesis by reactive extrusion. **Chemical Engineering and Processing**, v. 45, p. 481-487, 2006.
- [15] VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Vilar Consultoria. São Paulo, 2004.
- [16] Química e Tecnologia dos Poliuretanos, *Mercado dos Poliuretanos*, capturado online de <http://www.poliuretanos.com.br/Cap1/11mercado.htm> em outubro de 2010.
- [17] SPONTAK, R. J.; PATEL, N. P. Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 5, 334-341, 2000.
- [18] MADBOULY, S. A.; OTAIGBE, J. U. Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1283-1332, 2009.
- [19] YEGANEH, H.; SHAMEKHI, M. A. Poly(urethane-imide-imide), a new generation of thermoplastic polyurethane elastomers with enhanced thermal stability **Polymer**, v. 45, p. 359-365, 2004.
- [20] FINNIGAN, B.; MARTIN, D.; HALLEY, P.; TRUSS, R.; CAMPBELL, K. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates. **Polymer**, v. 45, p. 2249-2260, 2004.
- [21] NAIR, P. R.; NAIR, C. P. R.; FRANCIS, D. J. Phosphazene-modified polyurethanes: synthesis, mechanical and thermal characteristics. **European Polymer Journal**, v. 32, p. 1415-1420, 1996.
- [22] HENTSCHELL, T.; MÜNSTER, H. Kinetics of the molar mass decrease in a thermoplastic polyurethane melt: a rheological study. **Polymer**, v. 42, p. 3195-3203, 2001.

- [23] SEYMOUR, R. W.; COOPER, S. L. Thermal analysis of polyurethane block copolymers. **Macromolecules**, v. 6, p. 48-53, 1973.
- [24] SCOTT, D. W. Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes. **Journal of American Chemistry Society**, v. 68, p. 356-358, 1946.
- [25] BROWN, J. F.; VOGT, L. H. The polycondensation of cyclohexylsilanetriol. **Journal of American Chemistry Society**, v. 87, 4313-4317, 1965.
- [26] PHILLIPS, S. H.; HADDAD, T. S.; TOMCZAK, S. J. Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, p. 21-29, 2008.
- [27] CHATTOPADHYAY, D.K.; WEBSTER, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1068-1133, 2009.
- [28] KOBERSTEIN, J. T.; GALAMBOS, A. F. Multiple melting in segmented polyurethane block polymers. **Macromolecules**, v. 25, p. 5618-5624, 1992.
- [29] HERRERA, M.; MATUSCHEK, G.; KETTRUP, A. Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, p. 323-331, 2002.
- [30] KANNAN, R. Y.; SALACINSKI, H. J.; EDIRINSINGHE, M. J.; HAMILTON, G.; SEIFALIAN, A. M. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-polyurethane nanocomposite microvessels for an artificial capillary bed. **Biomaterials**, p. 27, v. 4618-4626, 2006.
- [31] GONZALEZ, R. I.; PHILLIPS, S. H.; HOFLUND, G. B. In Situ Oxygen-Atom Erosion Study of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Siloxane Copolymer. **Journal of Spacecraft Rockets**, v. 37, p. 463-467, 2000.
- [32] LEE, B. S.; CHUN, B. C.; CHUNG, Y-C.; SUL, K. I.; CHO, J.W. Structure and thermomechanical properties of polyurethane block copolymers with shape memory effect. **Macromolecules**, v. 34, p. 6431-6437, 2001.
- [33] YEN, F-S; HONG, J-L. Hydrogen-bond interactions between ester and urethane linkages in small model compounds and polyurethanes. **Macromolecules**. v. 30, p. 7927-7938, 1997.
- [34] BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. Editora da UFSCar. São Carlos, 2000.
- [35] NIELSEN, L. E. **Polymer Rheology**, Marcel Dekker, New York, 1977.

- [36] ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for determination of properties of polymeric materials by means of a capillary rheometer. ASTM D 3895, 1996.
- [37] SCHUUR, M.; NOORDOVER, B.; GAYMANS, R. J. Polyurethane elastomers with amide chain extenders of uniform length. **Polymer**, v. 47, p. 1091-1100, 2006.
- [38] WANG, X.; LUO, X. A polymer network based on thermoplastic polyurethane and ethylene-propylene-diene elastomer via melt blending: morphology, mechanical properties, and rheology. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2391-2399, 2004.
- [39] DVORNIC, P.R; LENZ, R.W. **High Temperature Siloxane Elastomers**, Hutig & Wepf, New York, 1990.
- [40] CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 352-418, 2007.
- [41] SILVERSTEIN, M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Guanabara. Rio de Janeiro, 1979.
- [42] SEYMOUR, R. W.; ESTES, G. M.; COOPER, S. L. Infrared studies of segmented polyurethane elastomers. I. Hydrogen Bonding. **Macromolecules**, v. 5, p. 579-583, 1973.
- [43] CORISH, P. J. Identification and analysis of polyurethane rubbers by infrared spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 1298-1306, 1959.
- [44] VAN KREVELEN, D. W. **Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group distributions**. Elsevier. New York, 1990.
- [45] PERRIN, F. X.; BRUZAUD, S.; GROHENS, Y. Structure and thermal behaviour of polyhedral oligomeric silsesquioxane modified montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 49, p. 113-119, 2010.
- [46] LEWICKI, J. P.; PIELICHOWSKI, K.; DE LA CROIX, P. T.; JANOWSKI, B.; TODD, D.; LIGGAT, J. J. Thermal degradation studies of polyurethane/POSS nanohybrid elastomers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 1099-1105, 2010.
- [47] OATEN, M.; CHOUDHURY, N. R. Silsesquioxane-Urethane Hybrid for Thin Film Applications. **Macromolecules**, v. 38, v. 6392-6401, 2005.

- [48] NEUMANN, D.; FISHER, M.; TRAN, L.; MATISONS, J. G. Synthesis and characterization of an isocyanate functionalized polyhedral oligosilsesquioxane and the subsequent formation of an organic-inorganic hybrid polyurethane. **JACS Communications**, publicado na web em 31/10/2002.
- [49] FU, B. X.; HSIAO, B. S.; PAGOLA, S.; STEPHENS, P.; WHITE, H.; RAFAILOVICH, M.; SOKOLOV, J.; MATHER, P. T.; JEON, H. G.; PHILLIPS, S.; LICHTENHAN, J.; SCHWAB, J. Structural development during deformation of polyurethane containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) molecules. **Polymer**, v. 42, p. 599-611, 2001.
- [50] BARICK, A. K.; TRIPATHY, D. K. Thermal and dynamic mechanical characterization of thermoplastic polyurethane/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 812-823, 2010.