

CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO POLIURETANO TERMOPLÁSTICO/MONTMORILONITA PREPARADO ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO POR PROCESSAMENTO REATIVO

Felipe G. Ornaghi^{1*}, Vinicius Pistor¹, Ricardo V. B. Oliveira¹.

¹Instituto de Química – UFRGS – RS (fgornagh@gmail.com)

Resumo– Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos contendo 0, 1, 2, 5 e 10% (m/m) de argila organofílica montmorilonita (OMMT) contendo terminações hidroxila (OH) na reação por processamento reativo entre um pré-polímero com terminações isocianato e o 1,4-butanodiol (BDO). As amostras foram analisadas por análise termogravimétrica (TGA), realizadas em quatro taxas diferentes de aquecimento, visando o modelo cinético de Flynn-Wall-Ozawa e o mecanismo de degradação térmica de Criado. Através do estudo cinético foi possível averiguar que a incorporação da argila aumentou os valores de energia aparente de ativação e o mecanismo de decomposição para todas as amostras seguiram uma tendência até uma taxa de conversão de 0,30 α e a partir de $\alpha = 0,45$ mudou-se o mecanismo de degradação.

Palavras-chave: nanocompósitos, montmorilonita, processamento reativo, Flynn-Wall-Ozawa, Criado.

Introdução

O poliuretano termoplástico (TPU) apresenta-se como um material polimérico muito atrativo devido a sua estrutura química apresentar alternância de segmentos rígidos e flexíveis, possuindo assim a processabilidade dos termoplásticos e a elasticidade dos elastômeros vulcanizados [1, 2]. Este material, entretanto apresenta uma baixa estabilidade de fluxo fundido devido as características das ligações uretano, onde sua decomposição térmica inicia-se na faixa de 150 – 200 °C, restringindo seu uso a algumas aplicações devido a acima desta temperatura as ligações uretano se dissociarem e re-associarem, o que ocasiona uma variação da massa molar do polímero após seu processamento por fusão [3].

Com a ascensão da nanotecnologia, muitas possibilidades podem ser testadas para contornar as deficiências como esta relacionada ao TPU e uma destas alternativas é o uso de argilas organofílicas. Estas argilas substituem cargas convencionais como talco ou fibra de vidro na proporção de 3:1, por exemplo, 5% de argila organofílica pode substituir 15-50% de uma carga como carbonato de cálcio [4].

Apesar do estudo da estabilidade térmica do TPU ter sido bastante relatado, os mecanismos que regem a degradação dos nanocompósitos de TPU-nanoargila são poucos explorados na literatura, e um melhor entendimento pode ser obtido através da cinética de degradação pelos métodos propostos por Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [5, 6] e Criado [7].

Este trabalho tem por finalidade o estudo da cinética de degradação através dos métodos de FWO e Criado do poliuretano termoplástico obtido pela polimerização por processamento reativo com a adição de diferentes teores de argila organofílica, processadas em um reômetro de torque.

Parte Experimental

Materiais

Os materiais utilizados foram o pré-polímero Urecon 185 (Coim, com 18% de NCO livre), o 1,4-butanodiol (BDO, MCassab) e a argila Cloisite 30B com terminações OH.

Preparação das Amostras

As sínteses dos TPUs foram realizadas em um reômetro de torque instrumentado utilizando rotores do tipo *roller*, com temperatura de 70°C, a 60 RPM por 60 minutos. A estequiometria foi mantida com razão molar de NCO/OH = 1/1, baseada nos equivalentes de isocianato (NCO) e hidroxila (OH) para o pré-polímero e BDO, respectivamente. A razão de NCO reagido foi mantida em 98% para todas as sínteses. Foram adicionadas 1, 2, 5 e 10% em massa (%m) de argila. Depois de retirados do reômetro, foram moldadas placas com pressão de ½ de tonelada em temperatura de 105°C por 5 minutos e pós-curados a 90°C por 24 horas.

Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) (QA 050 – TA Instrument) foram realizadas sob atmosfera N₂, de 25 °C até 750 °C. As amostras foram analisadas em quatro diferentes taxa de aquecimento (5, 10, 20 e 40°C min⁻¹). Os resultados obtidos foram usados para obtenção da energia aparente de ativação (Ea) de degradação pelo método de Flynn-Wall-Ozawa [5, 6] e mecanismo de degradação pelo método de Criado [7].

Resultados e Discussão

Energia de Ativação por FWO

A energia de ativação de uma determinada reação pode ser calculada através do método isoconversional de FWO a partir dos dados de perda de massa em função da temperatura. A taxa de uma reação, a uma determinada conversão (α) é função somente da temperatura. O método de FWO descreve o modelo onde a reação é independente das taxas de aquecimento utilizadas nos experimentos, podendo ser representado através de uma função integral de conversão ($g(\alpha)$) conforme a Eq. 1 [8, 9]:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\phi} \int_{T_i}^{T_f} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\phi R} p(x) \quad (1)$$

No qual da/dt é a taxa de conversão isotérmica, A é o fator de frequência, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, ϕ é a taxa de aquecimento constante (dT/dt).

O método isoconversional assume que a taxa de reação é função somente da temperatura, porém para diferentes taxas de aquecimento a diferentes graus de conversão ($\alpha(T)$), uma relação linear pode ser observada plotando $\log(\phi)$ versus T^{-1} , e a energia de ativação é obtida pelo declive das linhas retas [9, 10]. Com a aproximação de Doyle para um intervalo de $\log p(E_a/RT)$ entre $20 < E_a/RT < 60$, a integral $p(x)$ pode ser simplificada e expressa pela Eq. 2:

$$\log p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \cong -2,135 - 0,457 \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Por estas simplificações, a equação de FWO (Eq. 3) pode ser aplicada em estudos cinéticos de degradação térmica:

$$\log g(\alpha) \cong \log\left(\frac{E_a}{RT}\right) - \log \phi - 2,135 - 0,457 \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

Método de Criado

Criado e colaboradores propõem um método de determinação de mecanismo de degradação térmica [11] baseado em reações no estado sólido, utilizando uma curva mestra representada pela Eq. 4 [8, 12- 14]:

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \pi(x)T \quad (4)$$

Onde x é a E_a/RT e $\pi(x)$ é uma função obtida por aproximação integral em relação a temperatura. Através de aproximações integrais e combinações matemáticas, chega-se a Eq. 5, onde $x=E_a/RT$ e $Q(x)$ é uma aproximação integral que não pode ser expressa de uma forma analítica simples, uma equação rotacional foi proposta para $Q(x)$ para os valores de $x > 20$ resultarem em erros inferiores a $10^{-5}\%$, neste caso, a quarta expressão rotacional [8, 9]:

$$Q(x) = \frac{e^{-x}}{x} \left(\frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right) \quad (5)$$

A Fig. 1a ilustra a conversão (α) do processo de degradação em função da temperatura em diferentes taxas de aquecimento. Com o aumento da taxa de aquecimento, um deslocamento de α para maiores temperaturas foi observado devido a um fornecimento maior de calor em tempos menores. A Fig. 1b apresenta os resultados de $\log(\beta)$ vs $1/T$ em diferentes conversões para o TPU, os ajustes foram traçados pelo método de FWO. É possível perceber através dos valores de α duas regiões específicas de degradação, compreendendo as fases rígidas e flexíveis.

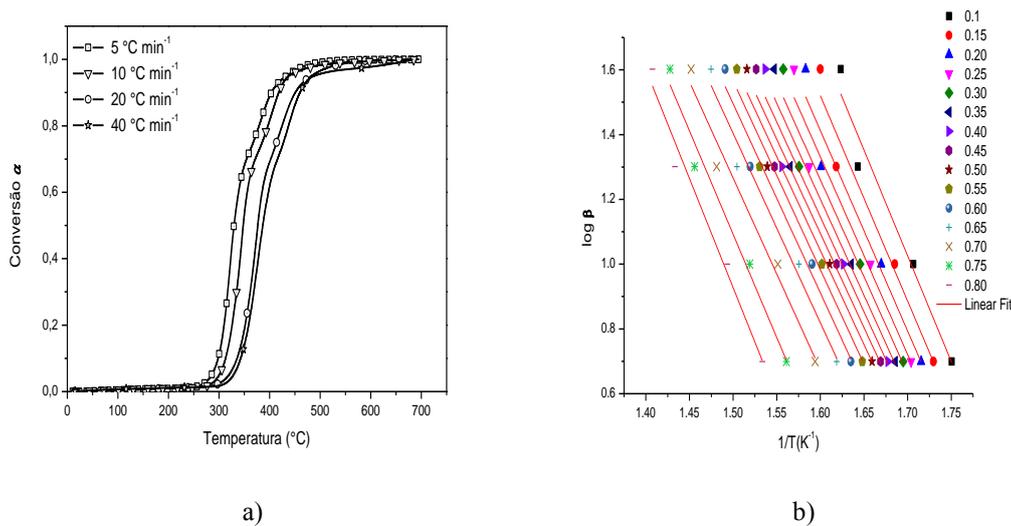


Figura 1: a) Conversão (α) do processo de degradação em função da temperatura em diferentes taxas de aquecimento (5,10,20 e 40°C.min⁻¹) referentes ao TPU puro. b) Ajuste traçado por FWO para o TPU.

Os valores de E_a obtidos pelo método de FWO estão ilustrados na Fig. 2.

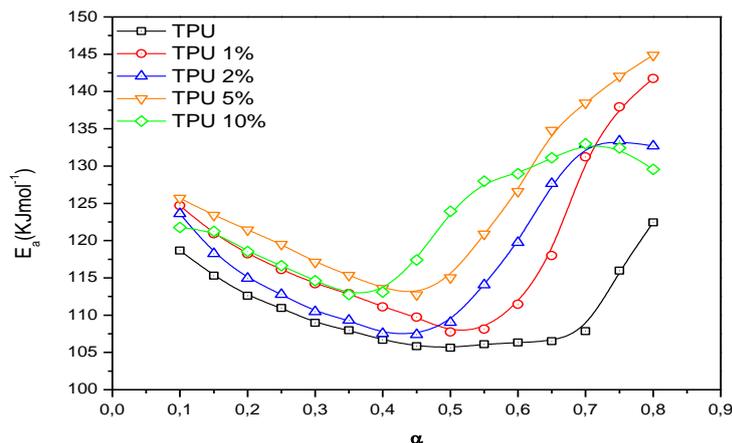


Figura 2: Valores de energia de ativação obtidas por FWO.

Foi observada uma tendência de aumento nos valores de E_a para as amostras contendo OMMT. Este comportamento pode estar ocorrendo devido possíveis aglomerações de argila ou a diminuição da mobilidade molecular. Os possíveis aglomerados formados podem modificar a cinética de polimerização aumentando os valores de energia de ativação de polimerização. A dispersão da argila pode levar a um aumento no valor de E_a pela restrição dos segmentos moleculares e/ou também devido as camadas de silicato servirem como barreira atrasando o processo de aquecimento do segmento rígido [15]. A incorporação da argila então pode ter levado a restrições que reduzem a concentração de cadeias elásticas, sendo necessária mais energia térmica para iniciar o processo de movimentação dos segmentos cooperativos. Todas as amostras apresentaram uma tendência de queda nos valores de E_a até aproximadamente $\alpha = 0.4$, isso pode ser explicado devido ao calor gerado pela reação em si, como também ao efeito catalítico dos grupos uretanos formados. Após este valor de conversão, as amostras tendem a um aumento devido à restrição de movimento e difusão de moléculas com o aumento da viscosidade no sistema [9].

A Fig. 3 ilustra o resultado de $Z(\alpha)$ das curvas mestres obtidas pelos resultados experimentais através do método de Criado.

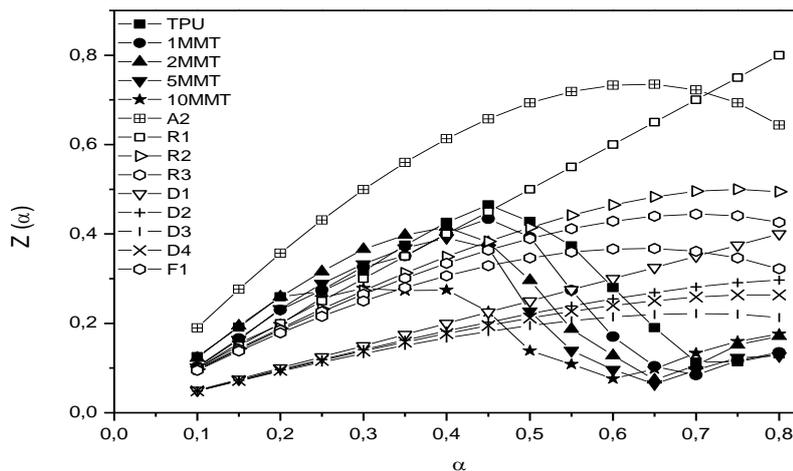


Figura 3: Curvas de $Z(\alpha)$ experimental em função de α .

Os mecanismos de decomposição observados até aproximadamente $0,30 \alpha$ são do tipo R_1 , R_2 , R_3 e F_1 , mecanismos estes que compreendem reações controladas na superfície nas três dimensões, correspondente ao do tipo R_n e nucleação aleatória com um núcleo de partícula individual, F_1 . A partir de $\alpha = 0,45$ as amostras tendem a um comportamento difusivo, do tipo D_n . Materiais poliméricos tendem a não apresentar somente um mecanismo de degradação devido a não apresentar homogeneidade ao longo de sua estrutura molecular e o modelo do tipo R_n compreende a contração geométrica, onde a taxa de degradação é controlada pela reação resultante da interface até o centro da amostra, isto é, a nucleação ocorre rapidamente na superfície da amostra, ocasionando uma redução de área/volume até remanescer somente a argila, as moléculas orgânicas são consumidas primeiramente, o que talvez explique o TPU a tender para os mecanismos difusivos D_n após uma taxa de conversão maior que os nanocompósitos, pois não há partículas inorgânicas em seu sistema. Após uma dada taxa de conversão, os materiais tendem a apresentar o modelo difusional, D_n , demonstrando que a degradação já não ocorre mais de forma heterogênea.

Conclusão

Nanocompósitos de TPU/argila organofílica foram fabricados através de um reômetro de torque. Foram incorporados 0, 1, 2, 5 e 10% (m/m) de nanoargila na reação de um pré-polímero com terminações isocianato e o 1,4-butanodiol, na polimerização por processamento reativo.

Pelo método de FWO, observou-se um aumento da energia de ativação sobre a incorporação da nanoargila. O método de Criado apresentou os mecanismos de degradação para todas as amostras tipo R_n (reações controladas na superfície nas três dimensões) e F_1 (nucleação aleatória com um núcleo de partícula individual) até uma taxa de conversão $\alpha = 0,30$ e comportamento difusivo (D_n) a partir de $\alpha=0,45$.

Agradecimentos

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), CAPES e CNPq.

Referências

1. D. K. Chattopadhyay; D. C. Webster *Polymer Science* 2009, 34, 1068-1133.
2. D. K. Chattopadhyay; K. V. S. N. Raju *Progress in Polymer Science* 2007, 32, 352-418.
3. C. Jung Tese de Doutorado, Faculty of The University of Akron, 2005.
4. L. B. Paiva; A. R. Morales; F. R. V. Díaz; *Cerâmica* 2008, 54, 213-226.
5. T. Ozawa *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1965, 38.
6. J. H. Flynn *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry* 1966, 70A.
7. J. M. Criado; J. Malek; A. Ortega *Thermochimica Acta* 1989, 147.
8. O. Bianchi; R. Oliveira; C. D. Castel; P. T. Bertuoli; E. Hilling *Polímeros* 2010, 20.
9. R. Fiorio; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
10. O. Bianchi; R. V. B. Fiorio; J. N. Martins; A. J. Zattera; L. B. Canto *Polymer Testing* 2008, 27, 722-729.
11. L. A. Maqueda; J. M. Criado *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2000, 60, 909-915.
12. S. Tiptipakorn; S. Damrongsakkul; S. Ando; K. Heimvichian; S. Rimdusit *Polymer Degradation and Stability* 2007, 92, 1265-1278.
13. L. Núñez; M. Villanueva; M. R. Núñez; B. Rial *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 92, 1199-1207.
14. M. Poletto; V. Pistor; M. Zeni; A. J. Zattera *Polymer Degradation and Stability* 2010, 1-7.
15. A. Barick; D. K. Tripathy *Polymers Advanced Technologies* 2010, 21, 835-847.