

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO
TERMOPLÁSTICO CONTENDO POSS VIA EXTRUSÃO
REATIVA**

Rudinei Fiorio

Tese de Doutorado
Porto Alegre, Maio de 2011

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO
TERMOPLÁSTICO CONTENDO POSS VIA EXTRUSÃO
REATIVA**

Rudinei Fiorio

Tese de Doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold e co-orientação do Prof. Dr. Ademir José Zattera, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2011

I

Dedicatória

Dedico esta tese aos meus pais, Mário e Amélia.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold pela orientação desta tese e ensinamentos passados durante minha pós-graduação na UFRGS.

Ao Prof. Dr. Ademir José Zattera pela co-orientação desta tese e colaboração durante toda a minha formação acadêmica.

Ao amigo Otávio Bianchi, pela amizade, companheirismo e sugestões dadas ao longo dos últimos anos.

Ao bolsista Vinícios Pistor, pelo auxílio na realização do trabalho desta tese.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, em especial ao amigo Alexandre Bolner, pelo auxílio nas sínteses dos poliuretanos na extrusora, e ao Ms. Heitor Ornaghi Jr., pela amizade.

Aos colegas e amigos dos laboratórios do Instituto de Química da UFRGS, em especial ao Ms. Johnny De Nardi Martins, pela amizade de muitos anos.

Ao amigo Ms. Marcos Pacheco e às empresas Autotravi Borrachas e Plásticos Ltda. e MCassab Comércio e Indústria Ltda., pela doação de parte do material utilizado durante este trabalho.

Ao amigo Dr. Júlio Vaghetti pelo auxílio na realização das análises de SDT.

A todos os professores da UCS e da UFRGS, que me auxiliaram com seus conhecimentos.

À Franciele, pelo amor, carinho e amizade.

Aos meus pais, por sempre me apoiarem.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA TESE

Partes deste trabalho foram publicadas, ou enviadas para publicação, em periódicos internacionais e/ou em congressos.

Trabalhos submetidos para publicação:

FIORIO, R.; PISTOR, V.; ZATTERA, A. J.; PETZHOLD, C. L. “Thermoplastic polyurethane (TPU) prepared by torque rheometer: 1. Influence of synthesis temperature on thermal properties”. *Polymer Engineering & Science*.

Trabalhos encaminhados para publicação:

FIORIO, R.; PISTOR, V.; ZATTERA, A. J.; PETZHOLD, C. L. “Polymerization kinetics of polyurethanes containing trisilanol isooctyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)”.

FIORIO, R.; PISTOR, V.; BOLNER, A.S.; ZATTERA, A. J.; PETZHOLD, C. L. “Synthesis and thermal degradation of thermoplastic polyurethanes containing trisilanol isooctyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)”.

FIORIO, R.; PISTOR, V.; ZATTERA, A. J.; PETZHOLD, C. L. “Evaluation of morphology, thermal and dynamic-mechanical properties of polyurethanes containing trisilanol isooctyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)”.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

FIORIO, R.; PISTOR, V.; ZATTERA, A. J.; PETZHOLD, C. L. “Cinética de Cristalização de Poliuretano Termoplástico Sintetizado por Extrusão Reativa”. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão.

FIORIO, R.; PISTOR, V.; BOLNER, A. S.; ZATTERA, A. J.; PETZHOLD, C. L. “Caracterização Térmica de Poliuretano Termoplástico (TPU) Obtido por Extrusão Reativa. 1. Influência do Teor de POSS”. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009, Foz do Iguaçu.

FIORIO, R.; PISTOR, V.; ZATTERA, A. J.; PETZHOLD, C. L. “Propriedades Térmicas e Reológicas de Poliuretanos Termoplásticos. 1. Efeito da Temperatura de Síntese”. 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas.

Resumos publicados em anais de congressos:

PISTOR, V.; FIORIO, R.; PETZHOLD, C. L.; ZATERA, A. J. “Cinética de Cristalização do Poliuretano Termoplástico Sintetizado por Extrusão Reativa com Diferentes Teores de Oligômero Poliédrico de Silsesquioxano (POSS)”. XVIII Encontro de Jovens Pesquisadores da UCS, 2010, Caxias do Sul.

PISTOR, V.; BOLNER, A. S.; FIORIO, R.; PETZHOLD, Cesar L.; ZATTERA, A. J. “Influência do Teor de POSS nas propriedades Térmicas do Poliuretano Termoplástico Obtido por Extrusão Reativa”. XVII Encontro de Jovens Pesquisadores da UCS, 2009, Caxias do Sul.

BOLNER, A. S.; PISTOR, V.; FIORIO, R.; PETZHOLD, C. L.; ZATTERA, A. J. “Síntese de Poliuretano Termoplástico (TPU) por Extrusão Reativa – Controle da Síntese e Caracterização via Espectrometria na Região do Infravermelho Médio”. XVII Encontro de Jovens Pesquisadores da UCS, 2009, Caxias do Sul.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XIV
ABREVIATURAS	XV
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XIX
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 GERAIS.....	3
2.2 ESPECÍFICOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 POLIURETANOS	4
3.1.1 <i>Química do Poliuretano</i>	6
3.1.2 <i>Cinética de Formação do Poliuretano</i>	9
3.2 OLIGÔMEROS POLIÉDRICOS DE SILSESQUIOXANO	10
3.3 EXTRUSÃO	13
3.3.1 <i>Extrusão Reativa</i>	14
3.3.1.1 <i>Extrusora dupla-rosca co-rotante interpenetrante</i>	15
3.4 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS ATRAVÉS DE ANÁLISE TÉRMICA	17
3.4.1 <i>Modelo de Avrami</i>	17
3.4.2 <i>Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)</i>	18
3.4.3 <i>Método de Criado et. al.</i>	19
3.5 HISTÓRICO	20
3.5.1 <i>Características dos Poliuretanos</i>	20
3.5.2 <i>Polímeros Contendo POSS</i>	22
4. MATERIAIS	24
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DE TPU EM BATELADA ..	24
4.2 MATERIAIS UTILIZADOS PARA AVALIAR A REAÇÃO DO BDO E DO POSS COM O MDI	25

4.3 MATERIAIS UTILIZADOS PARA A AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO E PARA A SÍNTESE DE TPU CONTENDO POSS EM PROCESSO CONTÍNUO	25
5. MÉTODOS.....	27
5.1 MÉTODOS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DE TPU EM BATELADA.....	27
5.2 MÉTODOS UTILIZADOS PARA AVALIAR A REAÇÃO DO BDO E DO POSS COM O MDI	27
5.3 MÉTODOS UTILIZADOS PARA A AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO	28
5.4 MÉTODOS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DE TPU CONTENDO POSS EM PROCESSO CONTÍNUO	28
5.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	29
5.5.1 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	29
5.5.2 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	30
5.5.3 <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	30
5.5.4 <i>Avaliação da Cinética de Polimerização de TPU Contendo POSS em DSC</i>	31
5.5.5 <i>Avaliação da Cinética de Polimerização de TPU Contendo POSS em Reômetro Oscilatório</i>	31
5.5.6 <i>Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)</i>	31
5.5.7 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	32
5.5.8 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	32
5.5.9 <i>Análise Térmica Simultânea Acoplada a FTIR (SDT)</i>	33
5.5.10 <i>Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMA)</i>	33
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
6.1 SÍNTESE DE TPU EM PROCESSO EM BATELADA.....	34
6.1.1 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial das Amostras de TPU Sintetizadas em Batelada</i>	35
6.1.2 <i>Termogravimetria das Amostras de TPU Sintetizadas em Batelada</i>	45
6.1.3 <i>Cinética de Degradação das Amostras de TPU Sintetizadas em Batelada</i>	49
6.2 AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DO POSS E DO BDO COM O MDI.....	55
6.3 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DE TPU CONTENDO POSS EM DSC.....	58

6.4 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DE TPU CONTENDO POSS EM REÔMETRO OSCILATÓRIO	62
6.5 SÍNTESE DE TPU CONTENDO POSS EM PROCESSO CONTÍNUO	65
6.5.1 <i>Processo de Extrusão Reativa</i>	65
6.5.2 <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo</i>	65
6.5.3 <i>Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo</i>	68
6.5.4 <i>Difração de Raios-X (DRX) dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo</i>	69
6.5.6 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo</i>	73
6.5.5 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo</i>	76
6.5.6 <i>Termogravimetria dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo</i>	86
6.5.7 <i>Cinética de Degradação dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo</i>	88
6.5.8 <i>Resultados das Análises Térmicas Simultâneas (SDT) Acoplado ao FTIR dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo</i>	92
6.5.8.1 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial</i>	92
6.5.8.2 <i>Análise Termogravimétrica</i>	93
6.5.8.3 <i>Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	96
6.5.10 <i>Análise Termo-dinâmico-mecânica (DMA) dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo</i>	104
7. CONCLUSÕES	108
8. REFERÊNCIAS	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Equação química de formação do grupo uretano.....	4
Figura 2. Obtenção de um poliuretano linear a partir de dióis e diisocianatos	5
Figura 3. Reações mais comuns envolvendo grupos isocianato	7
Figura 4. Mecanismo de formação de poliuretano com catálise por base de Lewis	9
Figura 5. Comparação entre polímeros, materiais híbridos e cerâmicos	10
Figura 6. Representação esquemática de diferentes materiais poliméricos híbridos	11
Figura 7. Estrutura geral dos oligômeros poliédricos de silsesquioxano	12
Figura 8. Diferentes tipos de extrusoras; A) rosca única, B) extrusora tangencial, ênfase em mistura, C) extrusora tangencial, ênfase em transporte, D) contra-rotante interpenetrante, E) contra-rotante interpenetrante cônica, F) co-rotante interpenetrante	14
Figura 9. Duas roscas co-rotantes interpenetrantes.....	15
Figura 10. Representação de canais paralelos encontrados em extrusoras co-rotantes interpenetrantes	16
Figura 11. Elementos de malaxagem para extrusoras de rosca dupla interpenetrantes	16
Figura 12. Dissociação e reassociação do grupo uretano.....	21
Figura 13. Estrutura do oligômero poliédrico de silsesquioxano trisilanol de isooctila (POSS) utilizado (os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono foram omitidos).	26
Figura 14. Geometria das roscas utilizadas no processo de extrusão reativa.....	29
Figura 15. Termogramas de DSC do primeiro aquecimento das amostras com 45% de fase rígida obtidas em batelada ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)	35
Figura 16. Termogramas de DSC do resfriamento das amostras com 45% de fase rígida obtidas em batelada ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2).....	37
Figura 17. Termogramas de DSC do segundo aquecimento das amostras com 45% de fase rígida obtidas em batelada ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)	38
Figura 18. Termogramas de DSC do primeiro aquecimento das amostras com 65% de fase rígida obtidas em batelada ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)	39
Figura 19. Termogramas de DSC do resfriamento das amostras com 65% de fase rígida obtidas em batelada ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2).....	40
Figura 20. Termogramas de DSC do segundo aquecimento das amostras com 65% de fase rígida obtidas em batelada ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)	41

Figura 21. Gráfico de Avrami para a cristalização das amostras com 45% de fase rígida obtidas em batelada	42
Figura 22. Gráfico de Avrami para a cristalização das amostras com 65% de fase rígida obtidas em batelada	43
Figura 23. Perda de massa das amostras 45% de fase rígida sintetizadas em batelada em diferentes temperaturas ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2).....	46
Figura 24. Derivada da perda de massa (DTG) das amostras com 45% de fase rígida sintetizadas em batelada em diferentes temperaturas (DTG: linhas contínuas; Desconvoluções: linhas tracejadas) ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2).....	47
Figura 25. Perda de massa em função da temperatura para as amostras com 65% de fase rígida sintetizadas em batelada em diferentes temperaturas ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2).....	48
Figura 26. Derivada da perda de massa (DTG) das amostras com 65% de fase rígida sintetizadas em batelada em diferentes temperaturas (DTG: linhas contínuas; Desconvoluções: linhas tracejadas) ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2).....	49
Figura 27. Conversão (α) do processo de degradação em função da temperatura para diferentes taxas de aquecimento para o TPU com 45% de fase rígida sintetizado em batelada a 70°C	50
Figura 28. $\text{Log}\Phi$ versus $1T$ para a amostra de TPU com 45% de fase rígida sintetizado em batelada a 70°C , em diferentes conversões	50
Figura 29. Energia de ativação de degradação em função da conversão para as amostras de TPU com diferentes teores de fase rígida sintetizadas em batelada.....	51
Figura 30. Curvas de $Z(\alpha)$ teóricos e experimentais em função de α para as amostras de TPU obtidas em batelada	54
Figura 31. Espectros de infravermelho das amostras MDI+BDO e MDI+POSS	56
Figura 32. Perda de massa em função da temperatura para os extensores de cadeia e os polímeros de referência ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2).....	57
Figura 33. Derivada da perda de massa (DTG) dos extensores de cadeia e dos polímeros de referência ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)	58
Figura 34. Termogramas de DSC das amostras sintetizadas no calorímetro exploratório diferencial (DSC) ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2).....	59
Figura 35. Conversão (α) do processo de polimerização em função da temperatura para a amostra TPU-BDO estudada em DSC	60

Figura 36. Log Φ vs. $1/T$ em diferentes valores de α para a amostra de TPU-BDO estudada em DSC	60
Figura 37. Energia de ativação (E_a) de polimerização em função da conversão para os TPUs contendo POSS estudados em DSC	61
Figura 38. G' e G'' em função do tempo de síntese no reômetro oscilatório para a amostra TPU-BDO (1 Hz, 1 Pa, N ₂)	63
Figura 39. $\ln t_{G' = G''}$ vs. $1/T$ para as amostras de TPU contendo POSS estudadas em reômetro oscilatório	64
Figura 40. Espectros de infravermelho do 1,4-butanodiol, do pré-polímero e do TPU-BDO sintetizado em processo contínuo	66
Figura 41. Espectro de infravermelho do trisilanol de isooctila (POSS)	67
Figura 42. Espectros de infravermelho dos TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo, antes e após o processo de pós-cura	67
Figura 43. Difratoograma dos TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo, na forma de pó	70
Figura 44. Difratoograma dos TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo, na forma de filmes	70
Figura 45. Projeção da estrutura proposta para o plano estendido ac dos segmentos rígidos compostos de MDI e BDO (adaptado de ¹²⁰)	71
Figura 46. Micrografias dos TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo; 5000x; a) TPU-BDO; b) 0,23% POSS; c) 0,57% POSS; d) 1,14% POSS; e) 2,28% POSS	74
Figura 47. Micrografias da amostra 2,28% POSS em diferentes ampliações: a) 500 x; b) 1000 x; c) 2000 x; d) 15000 x	75
Figura 48. Distribuição de silício na amostra 2,28% POSS, obtido por EDS	75
Figura 49. Termogramas de DSC da amostra de TPU-BDO 1 obtida em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento em DSC (10 °C min ⁻¹ , N ₂)	77
Figura 50. Termogramas de DSC das amostras de TPU-BDO 1 e 2 obtidas em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento em DSC (10 °C min ⁻¹ , N ₂)	77
Figura 51. Termograma de DSC da amostra 0,23% POSS obtida em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento em DSC (10 °C min ⁻¹ , N ₂)	78
Figura 52. Termograma de DSC da amostra 0,57% POSS obtida em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento em DSC (10 °C min ⁻¹ , N ₂)	78

Figura 53. Termogramas de DSC das amostras de 1,14% POSS 1 e 2 obtidas em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento em DSC ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)	79
Figura 54. Termograma de DSC da amostra 2,28% POSS obtida em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento em DSC ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2).....	79
Figura 55. Resultados de DSC das amostras de TPU contendo POSS obtidas em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de aquecimento em DSC: a) T_{g1} ; b) T_{g2} ; c) T_m ; d) ΔH_m .	81
Figura 56. Resultados de DSC das amostras de TPU contendo POSS obtidas em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de resfriamento em DSC: a) T_c ; b) ΔH_c	83
Figura 57. Gráficos de Avrami para a cristalização dos TPUs com diferentes teores de POSS obtidas em processo contínuo: a) TPU-BDO 1; b) 0,23% POSS; c) 0,57% POSS; d) 1,14% POSS 1; e) 2,28% POSS	85
Figura 58. Perda de massa em função da temperatura para o pré-polímero comercial e para os TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)	86
Figura 59. Derivada da perda de massa (DTG) do pré-polímero comercial e para os TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)	87
Figura 60. Energia de ativação em função da conversão para o pré-polímero comercial e para os TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo	89
Figura 61. Curvas de $Z(\alpha)$ teóricas e experimentais em função de α para o pré-polímero e para os TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo	91
Figura 62. Termogramas de DSC dos TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo, analisados por SDT ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2).....	93
Figura 63. Perda de massa em função da temperatura para os TPUs contendo POSS e obtidos em processo contínuo, analisados por SDT ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2).....	94
Figura 64. Derivada da perda de massa (DTG) dos TPUs contendo POSS e obtidos em processo contínuo, analisados por SDT ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2).....	95
Figura 65. Variação da altura dos picos (Δh) de DTG relacionados com a fase rígida das amostras contendo POSS, observados por SDT.....	96
Figura 66. Mapa do espectro de infravermelho dos voláteis da amostra TPU-BDO em função da temperatura (regiões mais escuras indicam maior absorvância).	97
Figura 67. Mapa do espectro de infravermelho dos voláteis da amostra 0,23% POSS em função da temperatura (regiões mais escuras indicam maior absorvância).	97

Figura 68. Mapa do espectro de infravermelho dos voláteis da amostra 0,57% POSS em função da temperatura (regiões mais escuras indicam maior absorvância).	98
Figura 69. Mapa do espectro de infravermelho dos voláteis da amostra 1,14% POSS em função da temperatura (regiões mais escuras indicam maior absorvância).	98
Figura 70. Mapa do espectro de infravermelho dos voláteis da amostra 2,28% POSS em função da temperatura (regiões mais escuras indicam maior absorvância).	99
Figura 71. Espectros de infravermelho dos voláteis da amostra TPU-BDO em diferentes temperaturas de degradação	101
Figura 72. Espectros de infravermelho dos voláteis da amostra 0,23% POSS em diferentes temperaturas de degradação	101
Figura 73. Espectros de infravermelho dos voláteis da amostra 0,57% POSS em diferentes temperaturas de degradação	102
Figura 74. Espectros de infravermelho dos voláteis da amostra 1,14% POSS em diferentes temperaturas de degradação	102
Figura 75. Espectros de infravermelho dos voláteis da amostra 2,28% POSS em diferentes temperaturas de degradação	103
Figura 76. Módulo de armazenamento (G') em função da temperatura para as amostras extrusadas ($3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 1Hz, 0,1%, N_2)	105
Figura 77. Módulo de perda (G'') em função da temperatura para as amostras extrusadas ($3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 1Hz, 0,1%, N_2)	106
Figura 78. Fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para as amostras extrusadas ($3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 1Hz, 0,1%, N_2)	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Expressões algébricas de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ para os mecanismos mais encontrados em processos ocorridos no estado sólido	20
Tabela 2. Amostras utilizadas para a avaliação da cinética de polimerização e síntese em processo contínuo	28
Tabela 3. Resultados de DSC das amostras obtidas em batelada.....	38
Tabela 4. Parâmetros cinéticos da cristalização não isotérmica das amostras obtidas em batelada.....	43
Tabela 5. Energia de ativação de degradação em função da conversão para as amostras de TPU com diferentes teores de fase rígida sintetizadas em batelada.....	53
Tabela 6. Energia de ativação de polimerização para os TPUs contendo POSS estudados em DSC	61
Tabela 7. Resultados de energia de ativação de polimerização para os polímeros sintetizados em reômetro oscilatório.....	64
Tabela 8. Calibração das bombas dosadoras utilizadas no processo de extrusão reativa e índice de NCO teóricos	65
Tabela 9. M_n , M_w e polidispersão das amostras obtidas em extrusora.....	68
Tabela 10. Resultados de DSC dos ciclos de aquecimento das amostras de TPU com diferentes teores de POSS, obtidas em processo contínuo.....	76
Tabela 11. Resultados de DSC dos ciclos de resfriamento das amostras de TPU contendo diferentes teores de POSS obtidas em processo contínuo.....	80
Tabela 12. Parâmetros cinéticos da cristalização não isotérmica das amostras de TPU contendo diferentes teores de POSS, obtidas em processo contínuo	84
Tabela 13. Temperatura dos picos observados nas curvas de DTG da Figura 59.....	88
Tabela 14. Energia de ativação em função da conversão para o pré-polímero comercial e para os TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo	90
Tabela 15. Resultados de DSC dos TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo, analisados por SDT	92
Tabela 16. Temperatura dos picos de DTG observados pelas análises de SDT	95

ABREVIATURAS

Δh	-	Varição da altura do pico
ΔH_c	-	Entalpia de cristalização
ΔH_m	-	Entalpia de fusão
α	-	Conversão; transição primária
β	-	Transição secundária
θ	-	Ângulo de incidência
λ	-	Comprimento de onda
ϑ	-	Tempo onde $G' = G''$
Φ	-	Taxa de aquecimento/resfriamento
φ	-	Número inteiro utilizado na equação de Bragg
A_2	-	Nucleação e crescimento (Equação de Avrami (1))
A_3	-	Nucleação e crescimento (Equação de Avrami (2))
A_4	-	Nucleação e crescimento (Equação de Avrami (3))
ATR	-	Reflexão total atenuada
BDO	-	1,4-butanodiol
D	-	Diâmetro da rosca
d	-	Espaçamento interplanar
D_1	-	Difusão unidimensional
D_2	-	Difusão bidimensional (Equação de Valensi)
D_3	-	Difusão tridimensional (Equação de Jander)
D_4	-	Difusão tridimensional (Equação de Ginstling-Brounshtein)
DMA	-	Análise termo-dinâmico-mecânica
DMF	-	Dimetilformamida
DOP	-	Ftalato de dioctila
DRX	-	Difração de raios-X
DSC	-	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	-	Primeira derivada da curva termogravimétrica
E_a	-	Energia de ativação
EDS	-	Espectrômetro de energia dispersiva
$f(\alpha)$	-	Função diferencial

F_1	- Nucleação aleatória com um núcleo na partícula individual
F_2	- Nucleação aleatória com dois núcleos na partícula individual
F_3	- Nucleação aleatória com três núcleos na partícula individual
FR	- Fase rígida
FTIR	- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
<i>FWO</i>	- Flynn-Wall-Ozawa
G'	- Módulo de armazenamento
G''	- Módulo de perda
$g(\alpha(T))$	- Relação em função da conversão
$g(\alpha)$	- Função integral
HDI	- Diisocianato de hexametileno
k	- Constante de Avrami
k'	- Constante de Avrami corrigida
L	- Comprimento da rosca
L/D	- Razão entre comprimento e diâmetro da rosca
MDI	- Diisocianato de 4,4'-difenilmetano
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
M_n	- Massa molecular numérica média
M_w	- Massa molecular ponderal média
n	- Expoente de Avrami
NCO	- Isocianato
N_2	- Nitrogênio
OH	- Hidroxila
PD	- Polidispersão
POSS	- Oligômero poliédrico de silsesquioxano
PU	- Poliuretano
PVC	- Poli(cloreto de vinila)
$Q(x)$	- Função matemática
R	- Constante dos gases
r	- Coeficiente de correlação
R_1	- Reação controlada pela fronteira da fase (movimento unidimensional)
r^2	- Coeficiente de determinação

R_2	-	Reação controlada pela fronteira da fase (contração de área)
R_3	-	Reação controlada pela fronteira da fase (contração de volume)
RI	-	Índice de refração
SDT	-	Análise térmica simultânea
SEC	-	Cromatografia por exclusão de tamanho
T	-	Temperatura absoluta
t	-	Tempo
$t_{(1/2)}$	-	Tempo onde há 50% de conversão de fase
Tan δ	-	Fator de perda
T_c	-	Temperatura de cristalização
TDI	-	Diisocianato de tolueno
T_g	-	Transição vítrea
TGA	-	Análise termogravimétrica
T_m	-	Temperatura de fusão
TPE	-	Elastômero termoplástico
TPU	-	Poliuretano termoplástico
u. a.	-	Unidade arbitrária
UV	-	Ultra-violeta
x	-	E_a/RT
$Z(\alpha)$	-	Aproximação integral

RESUMO

Poliuretanos termoplásticos (TPU) foram sintetizados em batelada, utilizando-se um misturador fechado (reômetro de torque), em três diferentes temperaturas (70, 80 e 90°C), a partir de dois pré-polímeros com diferentes teores de isocianato (NCO) (10,5 e 18% em massa), obtendo-se dois TPU com diferentes quantidades de fase rígida (45 e 65% em massa). Também foi avaliada a reação entre o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) e o 1,4-butanodiol (BDO), bem como a reação do MDI com o oligômero poliédrico de silsesquioxano trisilanol de isooctila (POSS). A cinética de polimerização de TPUs contendo 0, 0,23, 0,57, 1,14 e 2,28% em massa de POSS foi estudada a partir de ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de reometria oscilatória. Por fim, foram sintetizados TPUs contendo POSS através de um processo contínuo, utilizando-se uma extrusora dupla-rosca co-rotante interpenetrante, a uma temperatura de 70°C. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), DSC, análise termogravimétrica (TGA), análise térmica simultânea (SDT) acoplada a espectrômetro de infravermelho e análise termo-dinâmico-mecânica (DMA). Os resultados das amostras sintetizadas em batelada mostraram que o aumento na quantidade de fase rígida promoveu um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) da fase flexível do TPU. Com a modificação das variáveis nas sínteses em batelada, houve modificações nos comportamentos de cristalização, perda de massa, e no mecanismo de degradação, indicando a ocorrência de reações laterais. O polímero obtido a partir de MDI e POSS apresentou maior estabilidade térmica. Houve uma tendência de aumento nos valores de energia de ativação de síntese com o aumento da quantidade de POSS. A adição de POSS nos TPUs obtidos via extrusão reativa não afetou a massa molecular dos poliuretanos, mas ocasionou a formação de domínios ricos em POSS, observados nas análises de DRX e MEV. A incorporação de POSS aumentou a estabilidade térmica do poliuretano, tornando este material menos propenso a mudanças nos processos de fusão e cristalização em função da exposição a temperaturas elevadas. A incorporação de até 1,14% em massa promoveu um aumento na energia de ativação de degradação. A adição de POSS modificou o mecanismo de degradação do poliuretano, bem como alterou a mobilidade dos segmentos flexíveis, conforme observado nas análises de DMA.

ABSTRACT

Thermoplastic polyurethanes (TPU) were synthesized in an instrumented batch mixer (torque rheometer) at three different temperatures (70, 80 and 90°C) from two pre-polymers with different amounts of isocyanate (NCO) (10.5 and 18% by weight), yielding two TPU with different rigid phase contents (45 and 65% by weight). Also, the reactions between 4,4'-diphenylmethane (MDI) and 1,4-butanediol (BDO), or MDI and polyhedral oligomeric silsesquioxane of isooctyl-trisilanol (POSS) were studied. The polymerization kinetics TPUs containing 0, 0.23, 0.57, 1.14 and 2.28 wt% of POSS were studied from differential scanning calorimetry (DSC) and oscillatory rheometry analysis. Later, TPUs containing POSS were synthesized in a continuous process, by a co-rotating interpenetrating twin-screw extruder at 70°C. The samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), size exclusion chromatography (SEC), DSC, thermogravimetric analysis (TGA), simultaneous thermal analysis coupled to an infrared spectrometer (SDT) and thermo-dynamic mechanical analysis (DMA). The samples synthesized in the batch mixer showed that the increase in the rigid phase content promoted an increase in glass transition temperature (T_g) of the rubber phase. Changing the variables of the synthesis promoted changes in crystallization behavior, weight loss, and degradation mechanism, indicating the occurrence of side reactions. The polymer obtained from MDI and POSS showed higher thermal stability. There was an increase trend in activation energy values with increasing in POSS content. The addition of POSS in the TPUs obtained by reactive extrusion did not affect the molecular weight of polyurethanes, but led to the formation of POSS-rich domains, observed in the XRD and SEM analysis. The incorporation of POSS increased the thermal stability of polyurethane, making the melting and crystallization processes less sensitive of exposure to high temperatures. The incorporation of up to 1.14 wt% caused an increase in the activation energy of degradation. The addition of POSS modified the degradation mechanism of polyurethane, as well changed the soft segments mobility, as observed in the DMA analysis.

1. INTRODUÇÃO

Poliuretanos (PU) são amplamente conhecidos pela sua aplicação na fabricação de espumas. Porém, estes materiais possuem áreas de aplicação muito mais amplas, pois apresentam uma extensa faixa de propriedades devido à grande quantidade de matérias-primas disponíveis para a sua síntese. PU são, geralmente, copolímeros em bloco, cujos blocos apresentam diferentes características físico-químicas, e comumente são imiscíveis, sendo que um deles apresenta flexibilidade à temperatura ambiente (bloco flexível) e o outro é rígido até temperaturas relativamente elevadas (próxima de 100°C). Estas características estão relacionadas com as estruturas químicas de cada segmento que constituem os blocos.

PU podem ser termorrígidos ou termoplásticos, ou seja, podem ou não apresentar reticulações. Os poliuretanos termoplásticos (TPU) se caracterizam por possuírem cadeias lineares e não apresentarem reticulações. Nestes polímeros, os blocos flexíveis permitem que o material apresente elasticidade, enquanto o bloco rígido atua como pontos de reticulações físicas, devido às ligações de hidrogênio realizadas pelos grupos uretano. Assim, os TPU apresentam como uma das principais vantagens a combinação de elasticidade, típica dos elastômeros vulcanizados, com a processabilidade dos polímeros termoplásticos. Os TPU são utilizados em itens eletrônicos, automotivos, calçados e em automação, entre outros, destacando-se devido suas propriedades como resistência a óleos, elevadas resistência à abrasão, ao rasgamento e à tração, bem como flexibilidade em baixas temperaturas.

Um método usual de obtenção do TPU é a sua polimerização em processo contínuo, via extrusão reativa. Neste método, os monômeros são alimentados em uma extrusora, utilizando-se um sistema de dosagem preciso, e a polimerização ocorre ao longo do cilindro da máquina. Uma etapa posterior, denominada “pós-cura”, geralmente é utilizada para garantir a obtenção de polímeros de elevada massa molar. A extrusão reativa apresenta como vantagens, comparada aos processos de polimerização clássicos (reatores fechados, em batelada), maior rendimento, capacidade de transporte e mistura de materiais altamente viscosos. A extrusora também apresenta controle adequado de tempo e temperatura para diversas reações químicas que são realizadas em seu interior.

Os oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) são moléculas híbridas orgânico-inorgânicas que apresentam estruturas bem definidas, geralmente na forma de gaiolas, e podem ser utilizados na obtenção de nanocompósitos, polímeros enxertados, em bloco ou reticulados, dependendo da funcionalidade do POSS utilizado. A incorporação de POSS em

polímeros pode promover modificações drásticas nas propriedades físicas, térmicas e reológicas dos materiais. A magnitude dessas mudanças está relacionada com a quantidade de moléculas e dispersão dessas no sistema.

A síntese de poliuretanos termoplásticos contendo moléculas de POSS, obtidos via extrusão reativa, pode fornecer TPUs com maior estabilidade térmica do que os TPUs convencionais. De forma complementar, a introdução de moléculas híbridas geralmente ocasiona modificações das propriedades viscoelásticas e morfológicas. Além disso, estes polímeros podem ser sintetizados sem a necessidade de uso de solventes, e em tempos de síntese relativamente curtos (minutos), pelo processo de extrusão reativa.

Neste trabalho, foram sintetizados poliuretanos termoplásticos em misturador fechado e em extrusora, contendo um oligômero poliédrico de silsesquioxano, sendo avaliada influência do POSS na cinética de polimerização, na morfologia e nas propriedades térmicas dos materiais obtidos.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAIS

Sintetizar poliuretanos termoplásticos (TPU) por um processo em batelada, utilizando um misturador fechado, e em processo contínuo, através de uma extrusora dupla-rosca com a adição de um oligômero poliédrico de silsesquioxano (POSS) contendo grupos funcionais silanol.

2.2 ESPECÍFICOS

Avaliar a influência da temperatura e da quantidade de fase rígida nas propriedades térmicas do TPU.

Analisar os efeitos da incorporação de POSS na cinética de polimerização do TPU.

Estudar a influência do POSS na massa molecular, na estrutura cristalina, na morfologia, nas propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos TPUs obtidos em extrusora.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLIURETANOS

Os poliuretanos (PU) representam uma classe de polímeros que tem encontrado aplicações em áreas distintas, como medicina, setores automobilísticos e industriais ^{1,2}. Os poliuretanos são uma importante classe de polímeros termoplásticos e termorrígidos devido a suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas, que podem ser definidas através da seleção adequada de uma ampla variedade de matérias-primas ³.

Poliuretanos podem ser encontrados em produtos como móveis, revestimentos, adesivos, colchões, travesseiros, materiais de construção, fibras, estofados, tintas, elastômeros, base para carpetes, embalagens, couro sintético e calçados ^{1,3-6}. Dentre essas aplicações, a maior demanda é para produção de espumas; sua produção é de aproximadamente 2 – 3% da quantidade total de polímeros produzidos no mundo ⁵.

Segundo Oertel ⁷, o termo geral “poliuretano” se tornou conhecido por designar diversos polímeros preparados a partir da reação em etapas ocorrida com isocianatos polifuncionais. Outros autores definem os poliuretanos como sendo o termo geral utilizado para denominar um polímero derivado de poliisocianatos e polióis contendo ligações uretano intramoleculares ^{1,5}.

O elemento estrutural característico de praticamente todos os poliuretanos é o grupo uretano. As ligações uretano resultam principalmente da reação de um isocianato (-N=C=O) com um álcool (-OH). O átomo de hidrogênio do grupo hidroxila é transferido ao nitrogênio do isocianato, conforme a Figura 1 ^{1,8}.

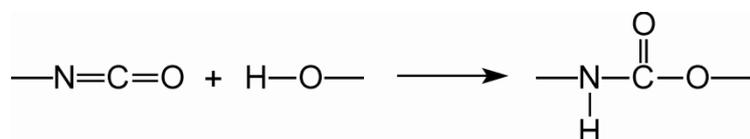


Figura 1. Equação química de formação do grupo uretano

Para a formação de poliuretanos, são necessários isocianatos com dois ou mais grupos isocianato (NCO) por molécula. Diisocianatos e poliisocianatos aromáticos, bem como alifáticos e cicloalifáticos, podem ser utilizados na química do poliuretano. Os isocianatos aromáticos são os mais importantes em volume de consumo. Cerca de 95% de todos os

sendo que os segmentos rígidos possuem forte interação física devido à presença de ligações de hidrogênio entre eles ⁹. Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análises termo-dinâmico-mecânica (DMA) normalmente mostram pelo menos duas transições bem definidas para os poliuretanos, uma abaixo da temperatura ambiente, relacionada aos movimentos de segmentos de cadeia formados pelo polioliol, e outra transição próxima de 100°C, associada à redução de forças intermoleculares e conseqüente aumento da mobilidade das unidades rígidas ^{9,10}. Outras transições também podem ser observadas, devido às interações entre as fases ou devido à fusão de estruturas cristalinas das fases.

Elastômeros de poliuretano com características termoplásticas foram primeiramente descritos na década de 1950, e passaram a ser comercializados na década de 1960. Atualmente, o poliuretano termoplástico (TPU) é um dos produtos mais versáteis dentro do grupo dos termoplásticos de engenharia com propriedades elastoméricas ⁷.

Os TPU são extensivamente utilizados como elastômeros de alto desempenho e termoplásticos tenazes em uma ampla variedade de aplicações que requerem elevada resistência ao impacto, resistência à abrasão, resistência a óleos e solventes, propriedades de adesão, possibilidade de receber pintura, entre outras ⁸.

Os TPU são copolímeros lineares segmentados com cadeias não-reticuladas, que apresentam micro-fases separadas, compostas de segmentos rígidos e flexíveis ^{8,11-20}. As propriedades dos TPU surgem como um resultado da combinação da flexibilidade de segmentos de cadeias, da rigidez das unidades aromáticas, dos entrelaçamentos das cadeias, da orientação de segmentos, das ligações de hidrogênio e de outras interações intermoleculares ¹⁹.

Os TPU também são classificados como elastômeros termoplásticos (TPE) ⁷. Segundo Spontak e Patel ¹⁴, os elastômeros termoplásticos são materiais poliméricos multifuncionais que geralmente possuem a processabilidade dos termoplásticos e a elasticidade dos elastômeros vulcanizados. Os TPE são materiais bifásicos que apresentam a combinação de propriedades de um termoplástico amorfo ou semicristalino e de um elastômero flexível, e possibilitam que materiais elastoméricos sejam processados da mesma forma que os materiais termoplásticos.

3.1.1 Química do Poliuretano

A Figura 3 apresenta as reações mais encontradas no processo de obtenção de poliuretanos. Na fabricação de espumas de poliuretano termorrígido, a reação 5 é

indispensável. Já para a produção de poliuretanos termoplásticos (TPU), a água deve ser removida, sendo que somente as reações de 1 a 4 podem ocorrer ^{2,9}.

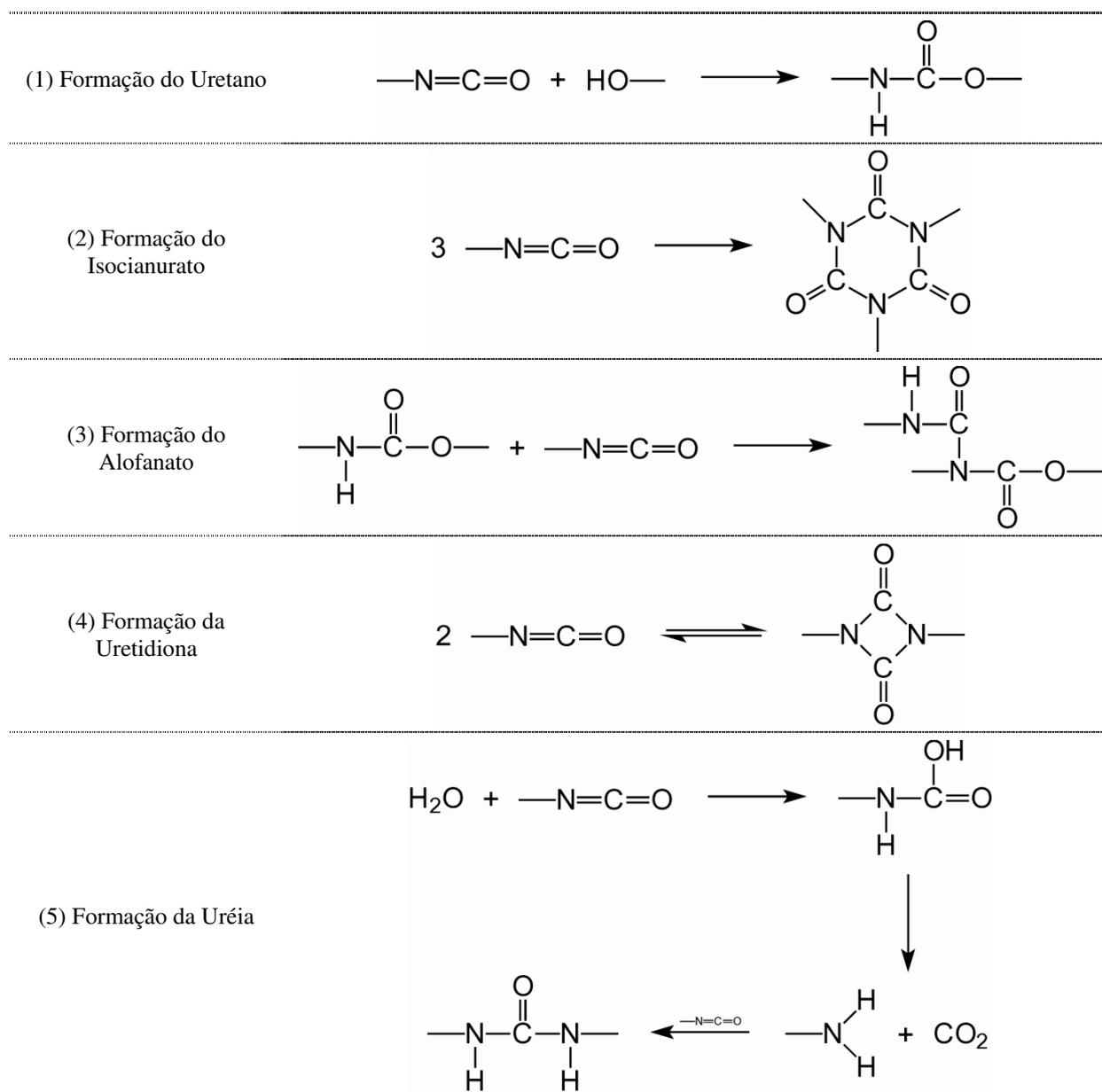


Figura 3. Reações mais comuns envolvendo grupos isocianato ⁹

Para a polimerização em etapas convencional, na qual uma molécula de baixa massa molar é formada (geralmente água), o equilíbrio da reação pode ser deslocado em direção à formação dos produtos através da remoção desta molécula. Para as reações de hidroxilas com os isocianatos, isto não é possível, pois não há subprodutos; portanto, a reação reversa, em direção aos reagentes, tem um impacto significativo. Para a reação de formação do poliuretano (reação 1 da Figura 3), um equilíbrio sempre é encontrado. A dissociação da

ligação uretano também foi observada por DSC e análises reológicas. Além disso, Ando ²¹ observou que em um sistema em massa, sem catalisador, a temperaturas entre 180 e 220°C a massa molar diminuiu com o aumento da temperatura. Este autor atribuiu este efeito à reação de despolimerização (i. e., o reverso da reação 1).

As reações mostradas na Figura 3, que podem ocorrer durante a síntese do poliuretano, dependem da temperatura, bem como da presença e do tipo de solvente e catalisador utilizados. A presença de solventes e catalisadores pode aumentar a taxa de uma (ou mais de uma) reação. Além disso, a temperatura afeta a taxa de reação e o equilíbrio de cada uma das reações especificadas. Normalmente, o tipo e a estequiometria dos monômeros, bem como o tipo de catalisador, são escolhidos de tal forma que a reação de formação do grupo uretano predomine. Porém, mesmo a ocorrência de uma pequena quantidade de reações laterais pode interferir nas propriedades finais do material. Entretanto, a maioria dos trabalhos que estudaram a cinética de polimerização do poliuretano, com o intuito de obter modelos cinéticos, desconsidera a ocorrência de reações laterais ⁹.

A formação de isocianurato (reação 2 da Figura 3) promove a formação de ramificações ou de reticulações, durante a polimerização do poliuretano. A literatura propõe dois mecanismos para a formação de isocianurato: o primeiro descreve a formação de um complexo catalisador-isocianato formado em uma etapa em equilíbrio, seguido da etapa de união de dois isocianatos ⁹. Outro mecanismo propõe que o alofanato atua como um intermediário para a formação de isocianurato. Alguns pesquisadores estudaram este último mecanismo e assumiram que somente com uma elevada razão entre isocianato e álcool a formação de isocianurato ocorre. Sun e colaboradores ²² observaram que em elevadas temperaturas, a reação de formação de isocianurato predomina sobre a reação de formação de uretano.

Em algumas situações, a formação de grupos isocianurato é desejada, uma vez que isto aumenta a estabilidade térmica e dimensional e diminui a inflamabilidade e a emissão de fumaça do polímero obtido. Condições que favorecem a formação de isocianurato são: elevada razão entre isocianato e álcool e a presença de determinados catalisadores (derivados de aminas terciárias) ^{7,9}.

Quanto à formação de grupos alofanatos, a taxa de formação destes grupos é baixa na ausência de catalisadores, mas é considerável na presença destes. Autores observaram que a formação de alofanatos, na polimerização em massa e na ausência de catalisadores, ocorre somente em temperaturas maiores que 100-120°C. Estudos mostraram que nenhuma reação

lateral ocorreu durante a síntese de poliuretano em massa a uma temperatura de 85°C, embora a utilização de temperaturas maiores pode ocasionar reações laterais ^{7,9}.

A formação de alofanato pode interferir na razão estequiométrica entre isocianato e álcool, podendo gerar um material de menor massa molar. Além disso, a formação de ligações alofanato pode gerar moléculas ramificadas ou até mesmo a formação de polímeros reticulados ^{9,23}.

3.1.2 Cinética de Formação do Poliuretano

Diversos estudos foram realizados com o intuito de avaliar a cinética de formação de poliuretanos. Dois mecanismos reacionais são utilizados como base para a equação cinética: uma reação catalisada por um ácido de Lewis e uma reação catalisada por uma base de Lewis. As reações de formação do poliuretano sempre são consideradas “catalisadas”, uma vez que o grupo funcional álcool por si só atua como um catalisador tipo base de Lewis ⁹. O mecanismo da catálise por base de Lewis está representado na Figura 4 (o grupo álcool atua como um catalisador básico).

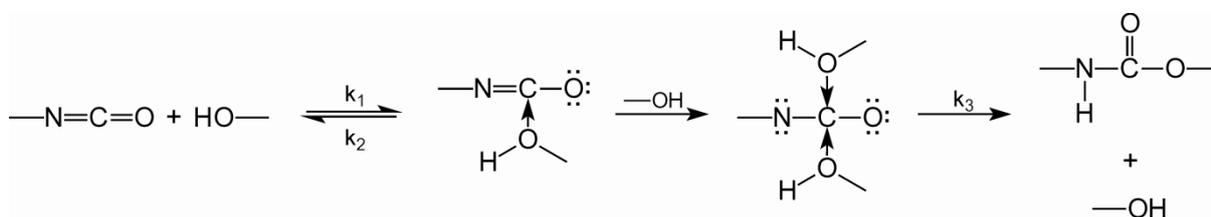


Figura 4. Mecanismo de formação de poliuretano com catálise por base de Lewis ⁹

Com relação à cinética de polimerização do poliuretano, a maioria dos autores relata que até 50% de conversão, a cinética adota um comportamento de segunda ordem, mas em conversões maiores são observados diferentes efeitos, podendo ocorrer tanto um aumento quanto uma redução da taxa de reação. A aceleração da reação está principalmente relacionada com um efeito catalítico da ligação uretano. A redução na taxa de reação está relacionada a efeitos de dificuldade de difusão dos reagentes, principalmente em sistemas em massa ^{9,24}.

3.2 OLIGÔMEROS POLIÉDRICOS DE SILSESQUIOXANO

Os materiais compósitos formados pela combinação de materiais inorgânicos e polímeros orgânicos possibilitam o desenvolvimento de materiais poliméricos de alto desempenho ou funcionalizados. A combinação em nível molecular de dois componentes diferentes pode levar a obtenção de novos materiais compósitos, denominados "materiais híbridos orgânico-inorgânicos"²⁵.

A incorporação de blocos inorgânicos ou organometálicos que apresentam estruturas bem definidas em polímeros orgânicos para a obtenção de novas propriedades, bem como a melhoria de certas propriedades, continua sendo um incentivo para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos²⁶.

A obtenção de nanocompósitos contendo uma fase orgânico-inorgânica tem atraído atenção de diversos pesquisadores, sendo que este tipo de material está na interface entre os materiais poliméricos e os cerâmicos, fornecendo uma nova classe de materiais denominados "híbridos" (Figura 5)²⁷⁻²⁹.

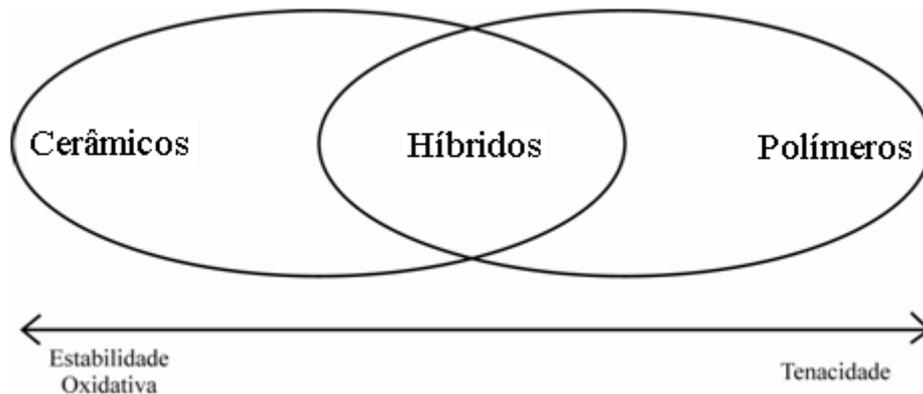


Figura 5. Comparação entre polímeros, materiais híbridos e cerâmicos²⁹

Diversas classes de polímeros híbridos têm sido desenvolvidas e são apresentadas esquematicamente na Figura 6²⁹. Exemplos de materiais híbridos são: redes sol-gel, que são sistemas tridimensionais reticulados possuindo uma fase inorgânica dispersa em uma matriz polimérica; polímeros pré-cerâmicos, tais como os polifosfazenos, policarbosilanos, polisilanos e polisiloxanos; e misturas poliméricas orgânico-inorgânicas. Além disso, uma revitalização da tecnologia das argilas como cargas tem ocorrido com o desenvolvimento de métodos para esfoliação das camadas de argilas, separando-as em folhas que podem ser mais finamente dispersas do que anteriormente era possível. Mais recentemente, uma tecnologia

química inteiramente nova foi desenvolvida, gerando nanocompósitos de oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS). Esta tecnologia oferece a possibilidade de obter materiais poliméricos contendo reforços em escala nanométrica (segmentos de POSS) diretamente ligados às cadeias poliméricas. Diferentemente de sistemas híbridos anteriores, o POSS possui a vantagem adicional de poder ser utilizado da mesma forma que monômeros orgânicos, ou na forma de compostos contendo POSS ²⁹.

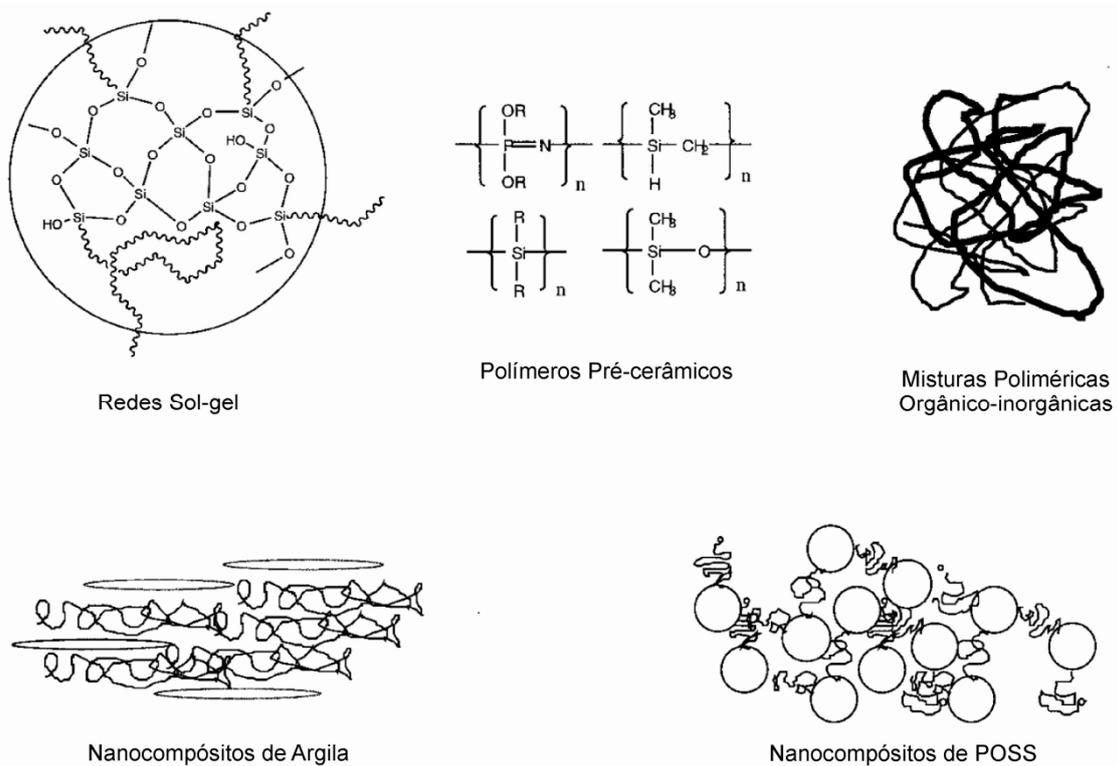


Figura 6. Representação esquemática de diferentes materiais poliméricos híbridos ²⁹

Oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) são moléculas estruturalmente bem definidas, geralmente formadas pela hidrólise e condensação de trialcóxi- ou triclorosilanos ³⁰. As moléculas de POSS apresentam a forma de uma gaiola geralmente fechada, e estes são representados pela fórmula $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ (onde os R são grupos orgânicos posicionados nos vértices das gaiolas, e $n = 6, 8, 10$ ou maior) (Figura 7) ^{31,32}. Estes POSS apresentam um núcleo inorgânico contendo átomos de silício, e são circundados por grupos orgânicos; o tamanho típico das gaiolas de POSS é de aproximadamente 1,5 nm. Devido sua natureza híbrida e tamanho (em escala nanométrica), os POSS são materiais promissores para a

obtenção de nanocompósitos ^{26,32,33}. As estruturas dos POSS, na forma de gaiolas, permitem a construção de materiais com um controle preciso da nanoarquitetura.

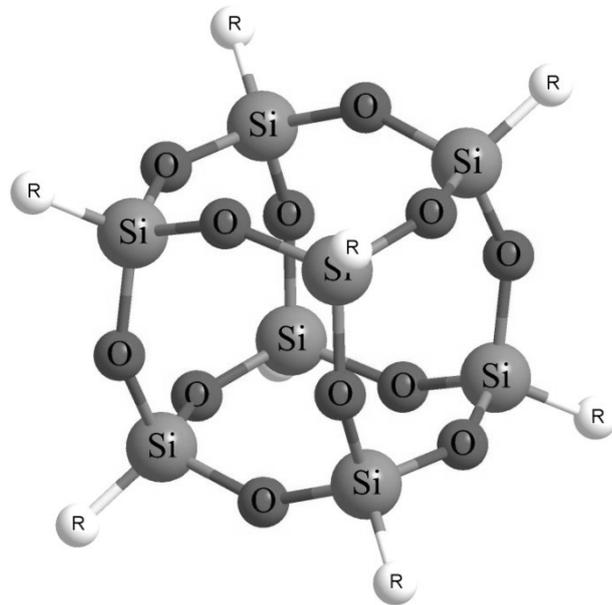


Figura 7. Estrutura geral dos oligômeros poliédricos de silsesquioxano ^{31,33}

A utilização de POSS tornou-se interessante no desenvolvimento de materiais híbridos, visto que estes podem apresentar grupos orgânicos covalentemente ligados à sua estrutura (gaiola), estes grupos podem ou não ser reativos, e diversos tipos de grupos funcionais podem ser adicionados à molécula de POSS. Os monômeros típicos de POSS contêm oito grupos orgânicos nos vértices das gaiolas, sendo que um ou mais destes grupos orgânicos pode ser reativo ou polimerizável ²⁶. Assim, os POSS podem apresentar compatibilidade ou reatividade com diversos materiais poliméricos, sendo possível a sua dispersão ou reação química com monômeros ou polímeros.

Os monômeros de POSS monofuncionais podem ser enxertados em cadeias macromoleculares através de copolimerização ou mistura reativa, enquanto os monômeros de POSS bifuncionais permitem a incorporação de blocos de silsesquioxano na cadeia principal dos polímeros. Monômeros de POSS com funcionalidade maior que dois podem ser utilizados para a preparação de nanocompósitos ramificados ou termorrígidos ^{26,32,34}.

A incorporação das gaiolas de POSS na cadeia principal de polímeros pode resultar em modificações drásticas nas propriedades dos polímeros, incluindo aumento na temperatura máxima de uso, resistência à oxidação, dureza superficial, melhorias nas propriedades mecânicas, e redução da flamabilidade e da liberação de calor. Estas melhorias têm sido

observadas em uma grande quantidade de polímeros termoplásticos e em alguns polímeros termorrígidos. Alguns exemplos específicos são polisiloxanos, poli(metacrilato de metila), poliestireno, epóxis, poliuretanos, poliidimida, e polinorborneno. Uma observação relevante foi o fato de que a simples adição de POSS contendo grupos orgânicos não-reativos forneceu pequenas melhorias em algumas propriedades, provavelmente devido à incompatibilidade parcial dos POSS com alguns polímeros ³².

A copolimerização é um método eficiente para a obtenção de nanocompósitos de POSS devido à formação de ligações químicas entre as moléculas de POSS e os materiais poliméricos, o que geralmente aumenta o desempenho mecânico, a temperatura de transição vítrea e a temperatura de degradação térmica ³⁴. Moléculas de POSS podem ser incorporadas como blocos constituintes em outros polímeros para formar copolímeros híbridos orgânico-inorgânicos com superior capacidade de miscibilidade/compatibilidade e elasticidade ³⁵.

3.3 EXTRUSÃO

As extrusoras são amplamente utilizadas nas indústrias de alimentos e de processamento de polímeros, sendo utilizadas para o processamento de materiais de média a elevada viscosidade, e que não necessitam de elevado tempo de processamento ^{9,36}.

O princípio de funcionamento de uma extrusora baseia-se na rotação de uma rosca sem-fim dentro de um cilindro, sendo que o material é transportado devido ao movimento da rosca.

Existem extrusoras em diversas formas construtivas, sendo que as mais utilizadas são as extrusoras mono-rosca e as extrusoras dupla-rosca. As extrusoras mono-rosca possuem menor custo, porém o transporte deste tipo de extrusora é baseado no arraste (*drag-flow*), o que a torna sensível a mudanças na viscosidade. Estes problemas são muito menores em extrusoras de dupla-rosca ⁹. Existem diversos tipos de extrusoras de dupla-rosca (Figura 8) ^{9,37,38}.

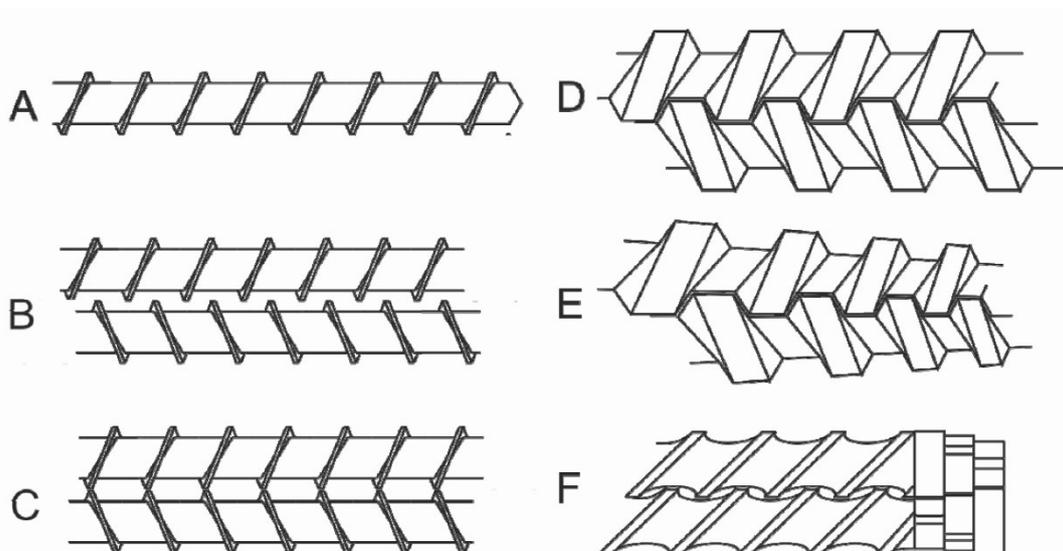


Figura 8. Diferentes tipos de extrusoras; A) rosca única, B) extrusora tangencial, ênfase em mistura, C) extrusora tangencial, ênfase em transporte, D) contra-rotante interpenetrante, E) contra-rotante interpenetrante cônica, F) co-rotante interpenetrante

3.3.1 Extrusão Reativa

As extrusoras têm sido utilizadas como reatores químicos para a polimerização e a enxertia de polímeros, sendo um processo contínuo ³⁵.

A extrusão reativa tem apresentado grande interesse comercial, pois as extrusoras podem operar com polímeros puros e de elevada viscosidade. Elas podem fundir, bombear, misturar, compor e desvolatilizar polímeros, além de apresentarem as características necessárias para um reator químico ³⁹. Comparando-se uma reação realizada em uma extrusora com uma realizada em batelada utilizando um solvente ou diluente, as vantagens são: 1) eliminação da energia de recuperação do diluente; 2) caso nenhum solvente ou diluente seja utilizado, não haverá emissões a partir destes; 3) a maioria dos equipamentos das plantas e o espaço que estes ocupam são menores. Além disso, uma vez que a quantidade de solvente ou diluente é de 5 – 20 vezes maior que a massa do polímero resultante, a magnitude das vantagens potenciais listadas anteriormente é muito ampla ³⁹. Segundo Puaux e colaboradores ⁴⁰, a síntese de polímeros por extrusão reativa apresenta vantagens significativas comparada com os reatores clássicos pois permitem o controle adequado do tempo e temperatura de reação, e a possibilidade de operar com elevadas conversões e com altas massas molares, devido à elevada capacidade de transporte e mistura de materiais de alta massa molar.

O processo de extrusão reativa é um método eficiente tanto para o processo de polimerização quanto para a modificação química de polímeros existentes. É visto como um complexo processo reacional que combina as operações tradicionais de forma separada, ou seja, a química dos polímeros (polimerização ou modificação química) e a extrusão (mistura, composição, plastificação, desvolatilização e eventualmente moldagem), em um único processo a partir de uma extrusora. Reações químicas, como polimerização em massa, formação de copolímeros, reações de acoplamento ou reticulação, degradação controlada, funcionalização, bem como misturas reativas têm sido realizadas com sucesso através do processo de extrusão reativa ⁴¹.

Para o processamento reativo por extrusão, uma extrusora dupla-roscas co-rotante interpenetrante é frequentemente a escolha preferida. Devido à ação de arraste, o transporte do material é praticamente independente da viscosidade do material. Isto é uma vantagem em um sistema reativo, uma vez que a viscosidade aumenta exponencialmente ao longo do comprimento da rosca. Além disso, a alta taxa de cisalhamento encontrada neste tipo de extrusora proporciona uma mistura eficiente da massa reativa. Também é possível modificar a geometria da rosca, geralmente composta por elementos cambiáveis, modificando as características do processo conforme a necessidade do polímero a ser obtido ⁹.

3.3.1.1 Extrusora dupla-roscas co-rotante interpenetrante

Este tipo de extrusora possui um mecanismo de transporte semelhante àquele observado em uma extrusora mono-roscas. Porém, a presença de duas roscas faz com que uma rosca “limpe” a outra, o que diminui o escorregamento e garante o transporte de material à frente da máquina (Figura 9) ^{9,38,42}.

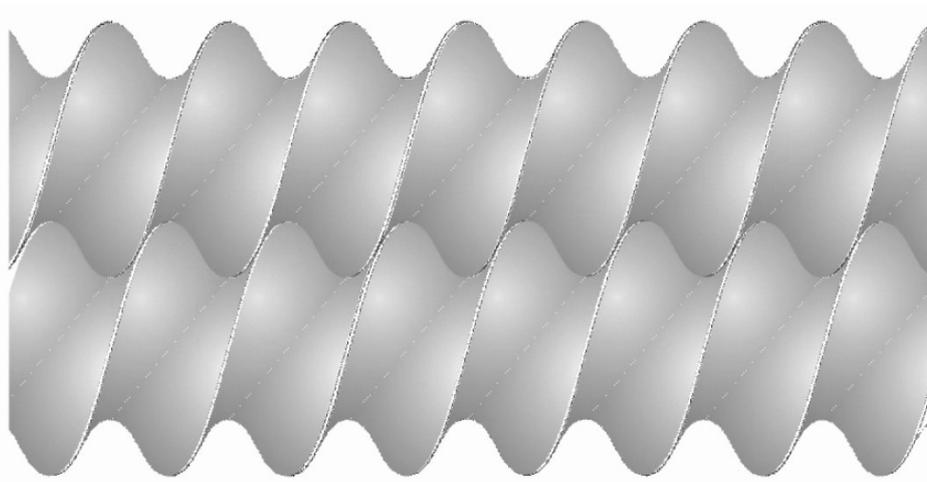


Figura 9. Duas roscas co-rotantes interpenetrantes

Devido às limitações geométricas das roscas, cada rosca possui um canal relativamente largo comparado com a espessura do filete. Como resultado, praticamente não se observa redução da área do canal na região de interpenetração entre as roscas. Assim, o canal da rosca continua de uma rosca para outra, gerando um canal contínuo. Devido à presença de múltiplos filetes em cada rosca, diversos canais paralelos existem (Figura 10) ^{9,38}.

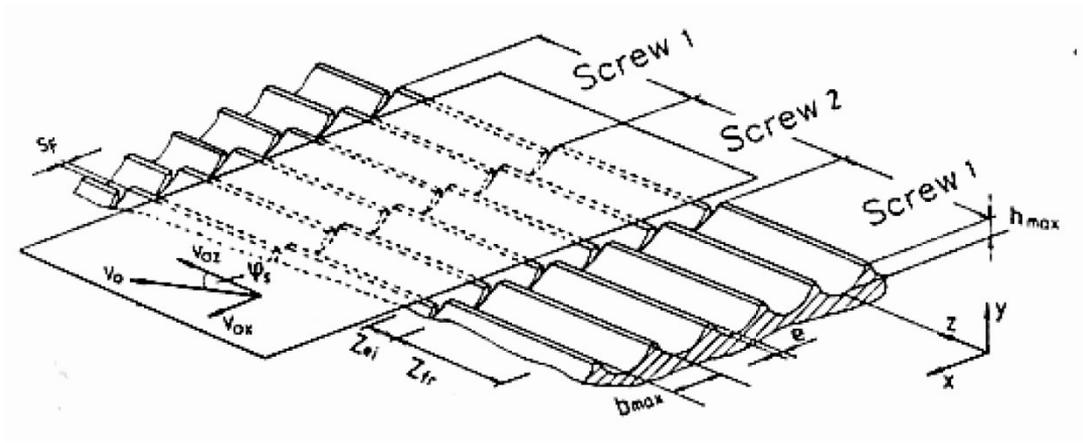


Figura 10. Representação de canais paralelos encontrados em extrusoras co-rotantes interpenetrantes

Uma vantagem das extrusoras de dupla-rosca co-rotantes interpenetrantes é a possibilidade de combinação de diversos elementos ao longo da rosca, como elementos de mistura e malaxagem, além dos elementos de transporte. Os elementos de maior importância para a obtenção de misturas dispersivas e distributivas são os blocos de malaxagem (*kneading blocks*) (Figura 11). Os blocos de malaxagem são constituídos de pás de amassamento unidas. O ângulo entre as pás, bem como a largura das pás, podem ser variados. Com um ângulo maior, a capacidade de transporte diminui, mas há um aumento na capacidade de mistura ^{9,38,43}.

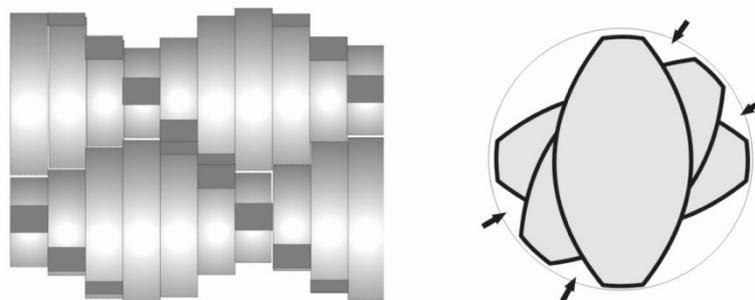


Figura 11. Elementos de malaxagem para extrusoras de rosca dupla interpenetrantes ⁹

3.4 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS ATRAVÉS DE ANÁLISE TÉRMICA

Equipamentos de análise térmica (por exemplo, DSC ou um analisador termogravimétrico) podem ser usados para investigar a cinética de fenômenos químicos ou físicos de diversos materiais, incluindo os polímeros⁴⁴. Existem duas abordagens básicas para determinar parâmetros cinéticos: métodos isotérmicos e métodos não-isotérmicos (dinâmicos). Em um experimento isotérmico, a amostra é rapidamente levada a uma temperatura pré-determinada, onde o equipamento de análise térmica monitora o comportamento do sistema como uma função do tempo. No caso dos polímeros, a morfologia e a estrutura da amostra podem mudar durante a fase de aquecimento preliminar de uma análise isotérmica. Estas mudanças iniciais na estrutura geralmente não são controladas, e sua ocorrência prejudica a análise dos resultados.

Comparada com a análise isotérmica, a análise não-isotérmica é geralmente preferida, pois: os ensaios dinâmicos são mais rápidos e os resultados são considerados mais fáceis de interpretar, o processo reacional pode ser estudado em uma ampla faixa de temperatura, diversas etapas da reação podem ser observadas em um único experimento, e existem diversos métodos de avaliação dos resultados⁴⁴.

Dentre os métodos mais utilizados para a determinação de parâmetros cinéticos, destacam-se: o modelo de Avrami, amplamente utilizado para estudar a cinética de cristalização de materiais, o método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), utilizado para determinar a energia de ativação (E_a) de reações químicas, e o método de Criado e colaboradores, utilizado para determinar mecanismos de reações ocorridas no estado sólido.

3.4.1 Modelo de Avrami

A cinética de cristalização de polímeros pode ser avaliada através do modelo de Avrami⁴⁵⁻⁴⁸. Em condições isotérmicas, o modelo de Avrami afirma que a conversão de fase $\alpha(t)$ pode ser obtida por (Equação 1):

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = \ln k + n \ln t \quad (1)$$

Na Equação 1, k é a constante de Avrami, que é dependente das taxas de nucleação e crescimento, e n é o expoente de Avrami, o qual é dependente das características dimensionais do processo.

Jeziorny⁴⁹ propôs uma modificação da equação de Avrami para adequá-la a condições não-isotérmicas. Em um experimento dinâmico, a conversão de fase (α) é dependente da temperatura ($\alpha(T)$), e um gráfico de $\ln[-\ln(1 - \alpha(T))]$ versus $\ln t$ fornece uma linha reta com um coeficiente angular igual a n e intercepto igual a $\ln k$. Uma constante cinética corrigida (k') é obtida a partir da constante cinética de Avrami (k) e da taxa de aquecimento/resfriamento (Φ) (Equação 2):

$$\ln k' = \frac{\ln k}{\Phi} \quad (2)$$

A partir do expoente de Avrami (n) e da constante cinética corrigida (k'), é possível determinar o tempo de meia-vida de uma determinada conversão ($t_{1/2}$), o qual é definido como o tempo onde há 50% de conversão de fase (Equação 3)^{48,50}:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k'} \right)^{1/n} \quad (3)$$

3.4.2 Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

A energia de ativação (E_a) de uma determinada reação pode ser calculada através do método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) a partir dos dados de perda de massa em função da temperatura, ou entalpia de uma determinada reação química, obtidos a diferentes taxas de aquecimento. Este método é baseado na aproximação de Doyle para reações químicas heterogêneas (Equação 4)^{48,51}:

$$\log(\Phi) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log(g(\alpha(T))) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Na Equação 4, $g(\alpha(T))$ é uma relação em função da conversão, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases, A é um fator pré-exponencial, Φ é a taxa de aquecimento e T é a temperatura absoluta.

Pelo princípio isoconversional de FWO, assume-se que a taxa de reação, a uma determinada conversão (α), é função somente da temperatura. Portanto, para diferentes taxas de aquecimento, a uma determinada conversão α , uma relação linear é observada através de um gráfico de $\log(\Phi)$ versus $1/T$, e a energia aparente de ativação (E_a) é obtida a partir da inclinação do ajuste linear⁵¹⁻⁵⁴.

A energia de ativação calculada pelo método de FWO é chamada de energia aparente de ativação, pois ela é a soma das energias de ativação de reações químicas e processos físicos que ocorrem durante a conversão⁵⁴.

3.4.3 Método de Criado *et. al*

Um mecanismo de reação no estado sólido pode ser determinado através do método de Criado *et. al*⁵⁵, através de uma função $Z(\alpha)$ (Equação 5):

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) Q(x) \quad (5)$$

Na Equação 5, $x = E_a/RT$ e $Q(x)$ é uma aproximação integral que não pode ser expressa de uma forma analítica simples⁵⁶. Neste trabalho, foi utilizada a quarta expressão rotacional para $Q(x)$, proposta por Senum e Yang, a qual fornece erros menores do que 10⁻⁵% para $x > 20$ (Equação 6)^{57,58}:

$$Q(x) = \frac{e^{-x}}{x} \left(\frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right) \quad (6)$$

Utilizando curvas-mestre teóricas, que representam funções diferenciais $f(\alpha)$ e integrais $g(\alpha)$ (Tabela 1)^{55,56,59,60}, pode-se obter um gráfico de $Z(\alpha)$ versus α . Uma comparação dos resultados experimentais (obtidos a partir da Equação 5), com as curvas-mestre teóricas pode fornecer o mecanismo da reação. As curvas-mestre teóricas podem ser obtidas pela Equação 7:

$$Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) \quad (7)$$

Tabela 1. Expressões algébricas de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ para os mecanismos mais encontrados em processos ocorridos no estado sólido

Mecanismo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
A ₂ , Nucleação e crescimento (Equação de Avrami (1))	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]$
A ₃ , Nucleação e crescimento (Equação de Avrami (2))	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
A ₄ , Nucleação e crescimento (Equação de Avrami (3))	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$
R ₁ , Reação controlada pela fronteira da fase (movimento unidimensional)	α	1
R ₂ , Reação controlada pela fronteira da fase (contração de área)	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	$2(1 - \alpha)^{1/2}$
R ₃ , Reação controlada pela fronteira da fase (contração de volume)	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
D ₁ , Difusão unidimensional	α^2	$(1/2)\alpha^{-1}$
D ₂ , Difusão bidimensional (Equação de Valensi)	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$	$-[\ln(1 - \alpha)]^{-1}$
D ₃ , Difusão tridimensional (Equação de Jander)	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}(1 - \alpha)^{2/3}$
D ₄ , Difusão tridimensional (Equação de Ginstling-Brounshtein)	$[1 - (2/3)\alpha] - (1 - \alpha)^{2/3}$	$(3/2)[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$
F ₁ , Nucleação aleatória com um núcleo na partícula individual	$-\ln(1 - \alpha)$	$(1 - \alpha)$
F ₂ , Nucleação aleatória com dois núcleos na partícula individual	$1/(1 - \alpha)$	$(1 - \alpha)^2$
F ₃ , Nucleação aleatória com três núcleos na partícula individual	$1/(1 - \alpha)^2$	$(1/2)(1 - \alpha)^3$

3.5 HISTÓRICO

3.5.1 Características dos Poliuretanos

Segundo Finnigan e colaboradores⁶¹, cuidados devem ser tomados quando se processa TPU por aquecimento, pois estes são extremamente suscetíveis à degradação térmica e termo-oxidativa na faixa de temperatura requerida para seu processamento.

Os poliuretanos são geralmente caracterizados pela sua baixa estabilidade térmica devido ao termicamente instável grupo uretano. A decomposição térmica do grupo uretano inicia na faixa de 150 – 200°C⁶². Acima da temperatura de estabilidade térmica, as ligações uretano se dissociam e se re-associam simultaneamente, conforme a Figura 12⁶³.

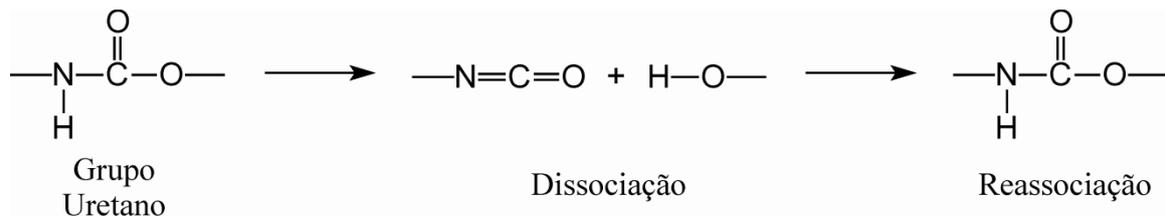


Figura 12. Dissociação e reassociação do grupo uretano

A degradação provocada pela dissociação das ligações uretano é reversível, uma vez que a redução da temperatura induz a uma recuperação dos grupos uretano, a partir da reação entre as hidroxilas e os isocianatos terminais^{13,35,64}. Dessa forma, a massa molar do polímero apresenta pequena variação após ser processado por fusão, a menos que o TPU seja submetido a rápido resfriamento⁶³. Lu e colaboradores⁸ afirmam que a degradação térmica de poliuretanos no estado fundido é inevitável devido à fusão normalmente ocorrer em torno ou acima da temperatura de estabilidade das ligações uretano. Sob condições “amenas” (temperaturas abaixo de 250°C), um equilíbrio é rapidamente estabelecido entre as ligações uretano e os grupos terminais livres de isocianato e hidroxila.

Segundo Hentschel e Münsted⁶³, o processo de dissociação e re-associação dos grupos uretano afeta a distribuição e o comprimento dos segmentos rígidos, e é denominado de “transuretanação”. A dissociação das ligações uretano também ocasiona uma redução significativa na massa molar. Como consequência do processo de transuretanação e modificação na massa molar, qualquer tratamento térmico de um poliuretano termoplástico acima de uma temperatura crítica, em particular a realização de ensaios e o processamento no estado líquido fundido, podem modificar significativamente a viscosidade, o comportamento de cristalização e até mesmo as propriedades mecânicas.

Finnigan e colaboradores⁶¹ afirmam que as reações de dissociação e recombinação do grupo uretano ocorrem acima de 170°C; segundo esses autores, tais reações reduzem a massa molar, levando a uma redução da resistência à tração e do alongamento, particularmente em TPU de elevada dureza, uma vez que é necessária uma temperatura maior para o seu processamento. O aumento na temperatura promove um aumento na mobilidade molecular, o que contribui para aumentar a taxa da reação de dissociação das ligações uretano⁶³.

A estabilidade térmica do grupo uretano depende da natureza da cadeia do polioli, do extensor de cadeia e do tipo de isocianato utilizado⁶². Já foram relatadas diversas tentativas de aumentar a estabilidade térmica dos poliuretanos pela introdução de grupos e extensores de cadeia termicamente estáveis. A introdução de grupos termicamente estáveis na cadeia pode afetar algumas propriedades físicas, bem como a processabilidade do sistema.

Nair e colaboradores ⁶² sintetizaram poliuretanos com extensores de cadeia contendo grupos fosfazeno, e observaram que a resistência à tração e a temperatura de transição vítrea aumentaram, enquanto o alongamento na ruptura reduziu com o aumento da quantidade deste extensor de cadeia. Além disso, a incorporação do extensor de cadeia contendo grupos fosfazeno aumentou levemente a temperatura de início de degradação e reduziu a taxa de degradação observada em temperaturas elevadas.

Yeganeh e Shamekhi ¹⁹ realizaram a síntese de um poliuretano(imida-imida), através da incorporação de um extensor de cadeia contendo grupos imida intramoleculares e terminações anidrido, e observaram um aumento na estabilidade térmica e manutenção das propriedades mecânicas e processabilidade, comparado com o TPU convencional.

Schuur e colaboradores ⁶⁴ sintetizaram poliuretanos termoplásticos baseados em diisocianato de tolueno e poli(óxido de propileno), utilizando amidas como extensores de cadeia, e observaram que um aumento no tamanho do extensor de cadeia promoveu um aumento na temperatura de fusão, no módulo elástico e na elasticidade dos polímeros obtidos, porém não alterou as propriedades em baixas temperaturas. Estes autores também observaram que a estabilidade do fundido dos TPU sintetizados com amidas como extensores de cadeia aumentou, comparada a estabilidade do fundido apresentada por um TPU convencional.

Heintz e colaboradores ⁶⁵ estudaram a influência da temperatura de síntese na estrutura de pré-polímeros de poliuretano, e observaram que 0,6% dos átomos de nitrogênio presentes no sistema fizeram parte de grupos alofanato, em uma reação realizada a 108°C durante uma hora. O aumento do tempo para três horas de reação a 108°C aumentou a quantidade de nitrogênio presente nas ligações alofanato para 1,8%. Porém, a uma temperatura de reação de 145°C, após três horas (98% de conversão), 10% do nitrogênio presente no sistema foi observado estar relacionado com grupos alofanato.

A síntese de poliuretanos e poliuretano-uréias por extrusão reativa foi relatada por alguns pesquisadores ⁶⁶. Uma vez que estas reações ocorrem pelo processo de polimerização em etapas, a estequiometria entre os reagentes é importante para a produção de polímeros de elevada massa molar, e os reagentes frequentemente são alimentados na extrusora na forma líquida.

3.5.2 Polímeros Contendo POSS

Liu e colaboradores ³² estudaram compósitos de octaisobutil-POSS e polisiloxano, e observaram que o POSS pode reagir com o polímero durante a etapa de reticulação, em

elevadas temperaturas (230°C). Estes autores também observaram que o aumento da temperatura promoveu aumento da dispersão do POSS na matriz polimérica, e que o POSS apresentou algumas interações físicas com as cadeias de polisiloxano não-reticulado; porém, o processo de reticulação levou a uma separação de fases.

Kannan e colaboradores ⁶⁷ obtiveram nanocompósitos de poliuretano com POSS, e produziram micro-vasos artificiais para aplicações medicinais. Estes autores observaram que os nanocompósitos obtidos apresentaram a capacidade de simular a condutividade hidráulica e a resposta radial de pressão de vasos biológicos.

Soong e colaboradores ⁶⁸ estudaram o uso de POSS como plastificante para o poli(cloreto de vinila) (PVC), comparando os materiais obtidos com PVC plastificado com o ftalato de dioctila (DOP), e observaram que o POSS com radicais orgânicos metacrílicos são miscíveis com o PVC até 15% em massa. Porém, com o uso de composições ternárias PVC/POSS/DOP é possível aumentar a quantidade de POSS significativamente. Estes autores também observaram que os compostos de PVC/POSS/DOP e de PVC/DOP que apresentaram a mesma temperatura de transição vítrea (T_g) apresentaram propriedades mecânicas consideravelmente diferentes.

Bliznyuk e colaboradores ⁶⁹ estudaram poliuretanos contendo POSS funcionalizados com grupos amina ou hidroxila, ramificados ou reticulados, e observaram a formação de domínios nanométricos ricos em moléculas de POSS.

Fu e colaboradores ⁷⁰ introduziram moléculas de POSS nos segmentos rígidos de PU, e verificaram a formação de nanocristais de moléculas de POSS dispersos no domínios rígidos. Com a deformação das amostras, o tamanho médio dos cristais de POSS diminuiu, enquanto que foi observada cristalização induzida dos segmentos flexíveis do PU em deformações maiores que 100%.

Tao e colaboradores ⁷¹ desenvolveram misturas de PU com POSS, o que modificou as propriedades de superfície, a morfologia (ocorreu formação de domínios de POSS) e aumentou a resistência à tração das amostras. Estes autores concluíram que este material nanocompósito tem potencial para aplicação em biomateriais.

4. MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho estão descritos nessa seção.

Este trabalho está dividido em quatro etapas, em função do tipo de equipamento utilizado na síntese dos poliuretanos:

- 1°. Está relacionada com a síntese de TPUs em batelada, através de um reômetro de torque, nas temperaturas de 70, 80 e 90°C, sem a incorporação de POSS, utilizando-se dois pré-polímeros contendo diferentes teores de NCO, com o objetivo de definir a temperatura utilizada na etapa de extrusão reativa.
- 2°. Avalia a reação do BDO e do POSS com o MDI, em solução, com o intuito de estudar a reação entre grupos silanol e isocianato, e analisar as diferenças entre materiais compostos exclusivamente de MDI+POSS e MDI+BDO.
- 3°. Avalia a cinética de polimerização dos TPUs contendo POSS, através de ensaios em calorímetro exploratório diferencial (DSC) e em reômetro oscilatório.
- 4°. Pertinente à síntese de TPUs contendo POSS em um processo contínuo, através de uma extrusora de rosca dupla co-rotante interpenetrante.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DE TPU EM BATELADA

Nesta etapa do trabalho, foram utilizados dois pré-polímeros contendo diferentes teores de NCO livre (10,5% e 18% em massa, respectivamente); o pré-polímero com 10,5% de NCO livre foi sintetizado, e o pré-polímero com 18% de NCO livre foi adquirido comercialmente. A modificação do tipo de pré-polímero altera o percentual de fase rígida e flexível dos TPU; assim, o pré-polímero com 10,5% de NCO livre gerou um TPU com aproximadamente 45% de fase rígida, enquanto que o pré-polímero com maior quantidade de NCO livre gerou um TPU com 65% de fase rígida. Considera-se como fase rígida de um poliuretano a quantidade de isocianato e de extensor de cadeia, relacionado com a quantidade total de reagentes que compõem o PU^{72,73}. Neste trabalho, foi considerado como fase rígida o teor de isocianato livre e o extensor de cadeia.

Os materiais utilizados na síntese do pré-polímero com 10,5% de NCO livre foram o diisocianato de 4,4'- difenilmetano (MDI – Isonate 125M, Dow) e um polioli poliéster (massa molar $\approx 2000 \text{ g mol}^{-1}$, bifuncional – Diexter G200, Coim). A reação de polimerização dos

TPU em batelada, no reômetro de torque, foi realizada com a incorporação de 1,4-butanodiol (BDO, MCassab). O polioli foi seco a 100°C sob vácuo e agitação de 600 rpm durante 1h, antes de ser utilizado. Os demais materiais foram utilizados conforme recebidos.

Os materiais utilizados para a síntese dos TPU com 65% de fase rígida foram o pré-polímero comercial Urecon 185 (Coim, com 18% de NCO livre), e o 1,4-butanodiol (BDO, MCassab).

4.2 MATERIAIS UTILIZADOS PARA AVALIAR A REAÇÃO DO BDO E DO POSS COM O MDI

Com o objetivo de avaliar a reação entre grupos silanol e o isocianato, foram realizadas sínteses em solução de dimetilformamida (DMF, Vetec), utilizando-se o diisocianato de 4,4-difenilmetano (MDI, Basf) e o oligômero poliédrico de silsesquioxano trisilanol de isooctila (POSS, Hybrid Plastics) (Figura 13), obtendo-se o polímero de referência MDI+POSS. O POSS utilizado apresentou-se como um líquido viscoso à temperatura ambiente. Outro polímero de referência foi obtido através da reação do MDI e de 1,4-butanodiol (BDO, MCassab), com o intuito de avaliar as diferenças entre os dois polímeros de referência obtidos.

4.3 MATERIAIS UTILIZADOS PARA A AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO E PARA A SÍNTESE DE TPU CONTENDO POSS EM PROCESSO CONTÍNUO

Os materiais utilizados para avaliar a influência do POSS na cinética de polimerização (em reômetro oscilatório e em calorímetro exploratório diferencial) e para a síntese em processo contínuo, em extrusora de rosca dupla co-rotante, foram: o pré-polímero Urecon 185 (Coim, com 18% de NCO livre), o 1,4-butanodiol (BDO, MCassab) e o oligômero poliédrico de silsesquioxano trisilanol de isooctila (POSS, Hybrid Plastics) (Figura 13). Estes materiais foram utilizados conforme recebidos.

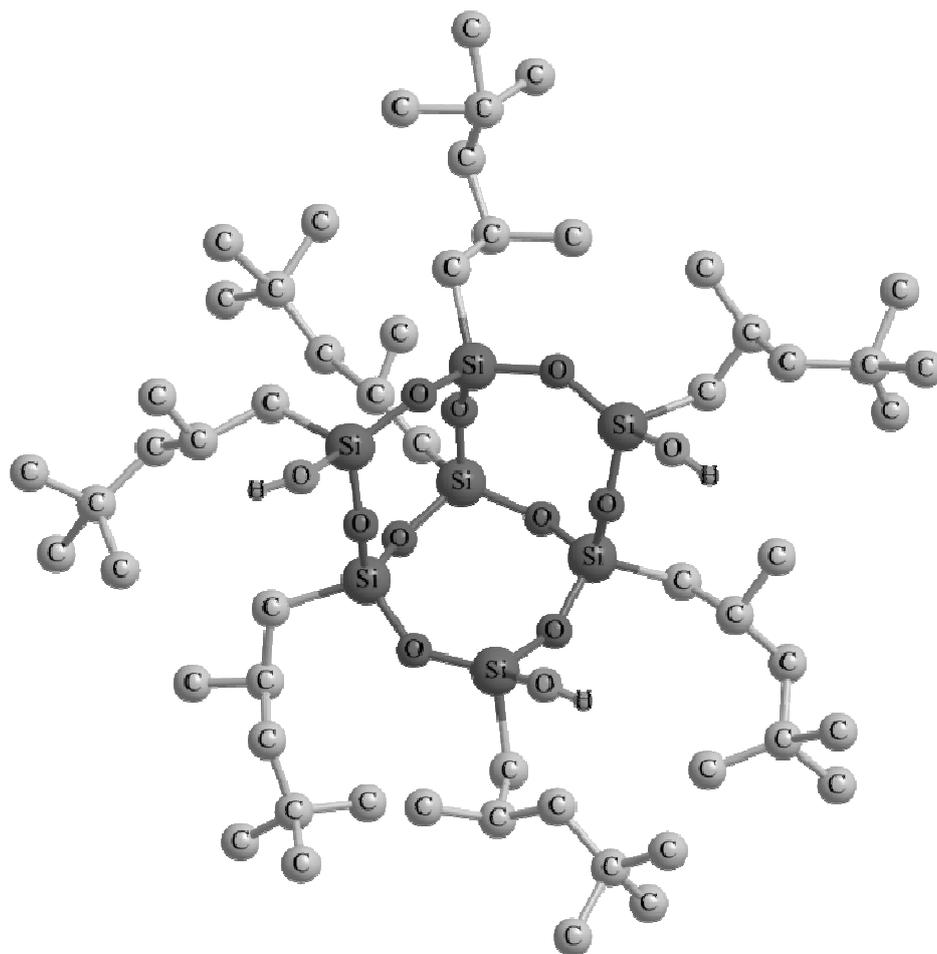


Figura 13. Estrutura do oligômero poliédrico de silsesquioxano trisilanol de isooctila (POSS) utilizado (os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono foram omitidos).

5. MÉTODOS

5.1 MÉTODOS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DE TPU EM BATELADA

Para a síntese do pré-polímero com 10,5% de NCO livre, foram adicionados a um balão de três bocas, 318,5g de MDI e 500g de polioliol (razão molar MDI/polioliol = 5,1/1). O reator foi mantido a uma temperatura de $75 \pm 5^\circ\text{C}$, sob vácuo, e agitação de 600 rpm. O MDI foi adicionado lentamente ao sistema, durante aproximadamente 30 minutos, de forma que a temperatura do reator não excedeu a 80°C . Após o término da adição de MDI, o sistema foi monitorado durante uma hora. O percentual de grupos isocianato (NCO) livres do pré-polímero obtido foi determinado conforme a norma ASTM D5155 B – 10⁷⁴.

As sínteses dos TPU foram realizadas em batelada, utilizando-se um reômetro de torque instrumentado, utilizando rotores do tipo “roller”, a 60 rpm. Foram utilizadas três temperaturas diferentes: 70, 80 e 90°C ; a variação observada no controle de temperatura do equipamento é de $\pm 3^\circ\text{C}$. Dois pré-polímeros foram utilizados, formando polímeros com diferentes teores de fase rígida (aproximadamente 45 e 65% em massa). Foi adicionado aproximadamente 65g de material em cada síntese no reômetro, mantendo um índice de isocianato próximo a 100 (razão NCO/OH próximo à unidade), para cada temperatura de síntese. O pré-polímero foi primeiramente adicionado ao reômetro, e em seguida foi incorporado o BDO. O processo de síntese foi monitorado durante uma hora. Os polímeros obtidos foram removidos do reômetro na forma de sólidos, e foram armazenados em frascos fechados. Nesta etapa do trabalho, foram sintetizados TPU a partir dos pré-polímeros e do BDO, somente, sem adição de POSS. As amostras foram pós-curadas a 90°C por 24 horas.

5.2 MÉTODOS UTILIZADOS PARA AVALIAR A REAÇÃO DO BDO E DO POSS COM O MDI

O teor de isocianato do MDI foi determinado através do método de dibutilamina⁷⁴.

Foi realizada uma síntese dos polímeros de referência (MDI+POSS e MDI+BDO) em solução de DMF. Nestas sínteses, foi utilizado excesso de grupos hidroxila (razão molar de 1,25/1 de OH/NCO). O MDI foi previamente aquecido a 50°C , em uma estufa convencional, e então 3g de MDI foi adicionado a um balão de 250 mL contendo 100 mL de DMF. Em seguida, foi adicionado o POSS (5,921g) ou o BDO (0,675g). O sistema foi mantido sob

vácuo (110 mm Hg), com agitação mecânica (600 rpm), em temperatura de $75 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 60 minutos. Após a síntese, cada sistema foi armazenado em frascos fechados e mantidos 24 horas a temperatura ambiente. O solvente foi extraído dos sistemas por secagem a 70°C por 72 horas em estufa convencional, e por mais 72 horas em estufa a vácuo, na mesma temperatura. Os polímeros de referência foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA).

5.3 MÉTODOS UTILIZADOS PARA A AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO

Para avaliar a influência da incorporação de POSS na cinética de polimerização do TPU, foram preparadas amostras a partir do pré-polímero comercial (18% de isocianato livre) e do BDO, contendo diferentes teores de POSS; as amostras estudadas estão descritas na Tabela 1. Todos os componentes foram climatizados a 23°C por pelo menos 48 horas em frascos fechados, antes da realização das misturas. Foi preparado aproximadamente 10g de cada amostra, sendo misturadas manualmente com o auxílio de um bastão de vidro durante 60s. O índice de isocianato foi mantido próximo a 98 para todas as amostras. Ao término da etapa de mistura, uma parte da amostra foi transferida ou ao reômetro oscilatório, ou a um porta-amostra de DSC, para análise.

Tabela 2. Amostras utilizadas para a avaliação da cinética de polimerização e síntese em processo contínuo

Amostra	Quantidade de POSS (% em massa)
TPU-BDO	0
0,23% POSS	0,23
0,57% POSS	0,57
1,14% POSS	1,14
2,28% POSS	2,28

5.4 MÉTODOS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DE TPU CONTENDO POSS EM PROCESSO CONTÍNUO

A síntese dos poliuretanos termoplásticos contendo diferentes teores de POSS em processo contínuo, via extrusão reativa, foi realizada em uma extrusora de rosca dupla co-

rotante interpenetrante (MH-COR-20-32-LAB, MH Equipamentos); diâmetro (D) igual a 20 mm; razão entre comprimento (L) e diâmetro (L/D) igual a 32, em velocidade de rotação das roscas de 100 rpm. Em função dos resultados obtidos a partir das amostras sintetizadas em batelada no reômetro de torque, a temperatura de 70°C foi selecionada para o processo de extrusão; esta temperatura foi utilizada ao longo de todo o comprimento do cilindro. A geometria das roscas utilizadas na síntese está ilustrada na Figura 14. Foram utilizadas três regiões contendo elementos de malaxagem com passo esquerdo de -30°, e uma região com elemento de malaxagem neutro (90°) até um L/D próximo a 8; após, foram utilizadas duas regiões contendo elementos de malaxagem com passo direito de 30°, até um L/D próximo a 12; na região de desgaseamento até o término da extrusora, a rosca apresentou somente elementos de transporte. A vazão da extrusora foi de aproximadamente 3 kg h⁻¹; o índice de NCO utilizado para todas as sínteses foi de aproximadamente 98⁷⁵.

Nas amostras contendo POSS (Tabela 2), este componente foi previamente misturado com o pré-polímero durante 120s, com uma razão pré-determinada. Os materiais foram alimentados na extrusora na temperatura de 50°C através de bombas calibradas, respeitando-se a estequiometria pretendida. A região de alimentação dos materiais foi mantida sob atmosfera inerte de nitrogênio. Pelo processo de extrusão reativa, foram sintetizados poliuretanos termoplásticos contendo 0; 0,23; 0,57 e 2,28% em massa de trisilanol de isooctila (POSS) (Tabela 2). Após a extrusão, as amostras foram mantidas em recipientes fechados e pós-curadas a 90°C por 24 horas.



Figura 14. Geometria das roscas utilizadas no processo de extrusão reativa

5.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

5.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras foi realizada em atmosfera de nitrogênio (N₂; 50 mL min⁻¹), utilizando-se aproximadamente 6 – 10 mg de cada amostra.

As amostras obtidas em batelada (no reômetro de torque) foram estudadas em um DSC-60 (Shimadzu), e foram inicialmente aquecidas de -45°C até 240°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, mantidas a 240°C por um minuto, resfriadas a uma taxa de 10 °C min⁻¹ até a temperatura de -45°C e mantidas nesta temperatura por 2 minutos, e novamente aquecidas a uma taxa de 10 °C min⁻¹ até 250°C.

As amostras obtidas em processo contínuo (extrusora dupla-rosca) foram avaliadas em cinco ciclos de aquecimento e quatro ciclos de resfriamento no DSC-60 (Shimadzu). Os primeiros quatro ciclos de aquecimento foram realizados de -45°C até 240°C em taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sendo mantida esta temperatura durante um minuto a cada ciclo, e todos os ciclos de resfriamento foram de 240°C até -45°C em taxa de resfriamento de -10 °C min⁻¹, sendo mantida a temperatura de -45°C por dois minutos em cada ciclo; o último ciclo de aquecimento foi realizado de -45°C até 250°C em taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A cinética de cristalização das amostras foi avaliada pelo modelo de Avrami para ensaios dinâmicos ⁴⁸.

5.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) (TGA 50; Shimadzu) foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹), utilizando-se aproximadamente 20 mg de cada amostra. As análises foram realizadas em quatro diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 20 e 40 °C min⁻¹), de aproximadamente 25°C até 730°C.

Os resultados das análises termogravimétricas foram utilizados para calcular a energia de ativação (E_a) de degradação, através do método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ⁵¹⁻⁵³. Os resultados das análises termogravimétricas também foram utilizados para determinar os mecanismos de degradação, utilizando-se o método de Criado *et. al* ⁵⁵.

5.5.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais sintetizados em solução (polímeros de referência) e os TPUs contendo POSS, obtidas por extrusão reativa, foram caracterizados através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas no modo de reflexão total atenuada (ATR), em um espectrômetro Nicolet iS10 (Thermo Scientific), sendo analisada a média de 32 varreduras.

5.5.4 Avaliação da Cinética de Polimerização de TPU Contendo POSS em DSC

A cinética de polimerização das amostras de poliuretano foi estudada utilizando-se análises de DSC, através do método de FWO, em taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 °C min⁻¹. Foram utilizadas amostras com aproximadamente 6 mg, ensaiadas em atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹), em um DSC 50 (Shimadzu). Foram sintetizados TPU com 0, 0,23, 0,57, 1,14 e 2,28% em massa de trisilanol de isooctila (POSS) (Tabela 2). O índice de isocianato foi mantido em 98 para todas as amostras. A conversão (α) foi determinada a partir da área do pico exotérmico observado nos termogramas de DSC. A energia de ativação de polimerização foi obtida a partir dos coeficientes angulares de ajustes lineares encontrados em um gráfico de $\log(\Phi)$ versus $1/T$, a determinadas conversões (α)^{48,51-54}.

5.5.5 Avaliação da Cinética de Polimerização de TPU Contendo POSS em Reômetro Oscilatório

A cinética de polimerização das amostras de TPU contendo diferentes teores de POSS foi estudada a partir de experimentos isotérmicos em um reômetro oscilatório, em temperaturas de 25, 30, 40, 50, 60 e 70°C, a uma frequência de oscilação de 1Hz, tensão de cisalhamento de 1Pa, placas paralelas de 25 mm de diâmetro, distância entre as placas de 0,5 mm, sob atmosfera de nitrogênio (1 m³ h⁻¹), em um reômetro Anton Paar Physica MCR 101. O índice de isocianato foi mantido em 98 para todas as amostras. As energias de ativação de polimerização foram obtidas utilizando-se a equação de Arrhenius (Equação 8), assumindo-se ϑ como o tempo no qual o módulo de armazenamento, G' , é igual ao módulo de perda, G'' . Assim, um gráfico de $\ln \vartheta$ vs. $1/T$ permite a obtenção de uma linha reta, cujo coeficiente angular é igual à $-E_a/R$ (Equação 8)^{28,76,77}.

$$\ln \vartheta = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (8)$$

5.5.6 Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)

As amostras de TPU com diferentes teores de POSS, obtidas em processo contínuo (via extrusão reativa), foram dissolvidas em dimetilformamida (DMF) para a realização das análises de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). Foi injetado 100 μ L de cada

amostra em um equipamento Waters 515 operando com DMF a uma temperatura de 60°C, utilizando três colunas (GRAM 10000, 1000 e 100), com fluxo de 1 mL min⁻¹. O equipamento foi previamente calibrado com padrões de poliestireno (PS). Foram utilizados dois detectores, um de índice de refração (RI 101) e outro de ultravioleta (UV S3702, com comprimento de onda de 270 nm).

A partir das análises de SEC, foram determinados os valores de massa molecular numérica média (M_n), massa molecular ponderal média (M_w) e a polidispersão (PD), das amostras.

5.5.7 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras de TPU sintetizadas via extrusão reativa foram analisadas por difração de raios-X de alto ângulo (DRX). Foram obtidos resultados a partir de amostras na forma de pó (moídas criogenicamente em moinho de alta energia) e de amostras na forma de filmes (obtidas a 200°C, 1 minuto, aproximadamente 100 kPa). Todas as medidas de raios-X foram realizadas em um difratômetro XRD-6000 (Shimadzu). A radiação utilizada foi a do Cu K α e o comprimento de onda (λ) utilizado foi de 1,5405 Å. As análises foram realizadas a uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, e o intervalo de medida foi de $2\theta = 2$ a 35°, com uma taxa de varredura de 0,5° min⁻¹.

Através da lei de Bragg (Equação 9)⁷⁸, foi possível determinar o espaçamento entre os planos cristalinos a partir dos valores de pico de 2θ :

$$\varphi\lambda = 2d \times \text{sen}\theta \quad (9)$$

Na Equação 9, φ é um número inteiro (neste trabalho, foi considerado $\varphi = 1$), λ é o comprimento de onda, d é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de incidência (em radianos).

5.5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo Superscan SSX-550, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), a uma tensão de aceleração de 15 kV e uma distância de trabalho de aproximadamente 18 mm, sendo utilizado o detector de elétrons secundários. As amostras

foram fraturadas criogenicamente em nitrogênio líquido, e foi depositada uma camada de carbono nas superfícies analisadas.

5.5.9 Análise Térmica Simultânea Acoplada a FTIR (SDT)

As análises térmicas simultâneas (SDT) foram realizadas em um equipamento SDT Q600 da TA Instruments, acoplado a um espectrômetro de FTIR Nicolet 6700 da Thermo Scientific. As análises foram realizadas em panela de alumina, de 30°C até 800°C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em amostras com aproximadamente 20 mg, sob atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 100 mL min⁻¹. Foram obtidos resultados de TGA, DSC e FTIR em função do tempo e temperatura.

5.5.10 Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMA)

As análises termo-dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizadas em um equipamento Physica MCR 101 (Anton Paar). Foi utilizado o modo de torção, em corpos-de-prova com dimensões de aproximadamente 17 x 5 x 4 mm. Estes corpos-de-prova foram previamente moldados a 210°C, sob pressão de aproximadamente 100 kPa, durante 4 minutos. Foi utilizada uma amplitude de deformação de 0,1%, estando esta deformação dentro do regime viscoelástico linear das amostras. Os ensaios foram realizados de -120°C até 190°C, a uma taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio (1 m³ h⁻¹), a uma frequência de oscilação de 1 Hz.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo aborda os resultados obtidos nesta Tese.

Anteriormente à síntese de TPUs contendo POSS via extrusão reativa, foi avaliada a polimerização de TPUs em batelada, utilizando-se um reômetro de torque, sem a incorporação de POSS nestes poliuretanos, com o intuito de determinar as condições mais favoráveis ao processo de polimerização, diminuindo o impacto de variáveis indesejadas. Em seguida, a reação do trisilanol de isooctila POSS e do BDO com o MDI foi avaliada, obtendo-se polímeros de referência, e suas estruturas e propriedades térmicas foram estudadas e comparadas. A influência da incorporação de POSS na cinética de polimerização foi estudada através de análises em DSC e em reômetro oscilatório. Por fim, TPUs foram polimerizados em processo contínuo, via extrusão reativa, contendo diferentes quantidades de POSS, e as suas características foram avaliadas.

Assim, os resultados obtidos estão discutidos na seguinte ordem:

- Resultados dos TPUs sintetizados em batelada;
- Resultados da avaliação da reação do POSS e do BDO com o MDI;
- Resultados da cinética de polimerização de TPUs contendo POSS em DSC e em reômetro oscilatório;
- Resultados dos TPUs contendo POSS sintetizados em processo contínuo.

6.1 SÍNTESE DE TPU EM PROCESSO EM BATELADA

TPUs com diferentes teores de fase rígida foram obtidos por batelada, em um reômetro de torque instrumentado, nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C. As amostras obtidas em reômetro do torque foram obtidas a partir de dois diferentes pré-polímeros, sendo que a polimerização ocorreu pela adição de 1,4-butanodiol. Nesta etapa, o POSS não foi utilizado. Os teores de isocianato dos pré-polímeros, determinados por titulação, foram de 10,2% de NCO livre (para o pré-polímero sintetizado conforme descrito na seção 5.1), e de 17,7% de NCO livre (para o pré-polímero comercial Urecon). Os TPUs obtidos contêm aproximadamente 45 e 65% em massa de fase rígida (45% FR \approx 45% de fase rígida; 65% FR \approx 65% de fase rígida). Esta etapa do trabalho foi utilizada para determinar a temperatura e o pré-polímero utilizados nas etapas posteriores desta tese.

6.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial das Amostras de TPU Sintetizadas em Batelada

Os resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para os TPUs sintetizados em reômetro de torque em diferentes temperaturas estão ilustrados nas Figuras 15 a 20, e na Tabela 3.

Os termogramas de DSC do primeiro aquecimento das amostras com 45% de fase rígida (Figura 15) mostraram que a modificação na temperatura de síntese não alterou significativamente a temperatura de transição vítrea da fase flexível (T_g). Este comportamento era esperado, visto que os segmentos flexíveis são provenientes do polioliol presente no pré-polímero, e a reação de polimerização (“extensão”, promovida pelo 1,4-butanodiol) geralmente não ocasiona modificações em tais segmentos. As temperaturas de transição vítrea da fase rígida, bem como a entalpia de fusão (tanto no primeiro quanto no segundo aquecimento) não foram claramente determinadas por estarem muito próximas ou sobrepostas. Assim, foram avaliadas somente as entalpias de cristalização (ΔH_c), durante o resfriamento.

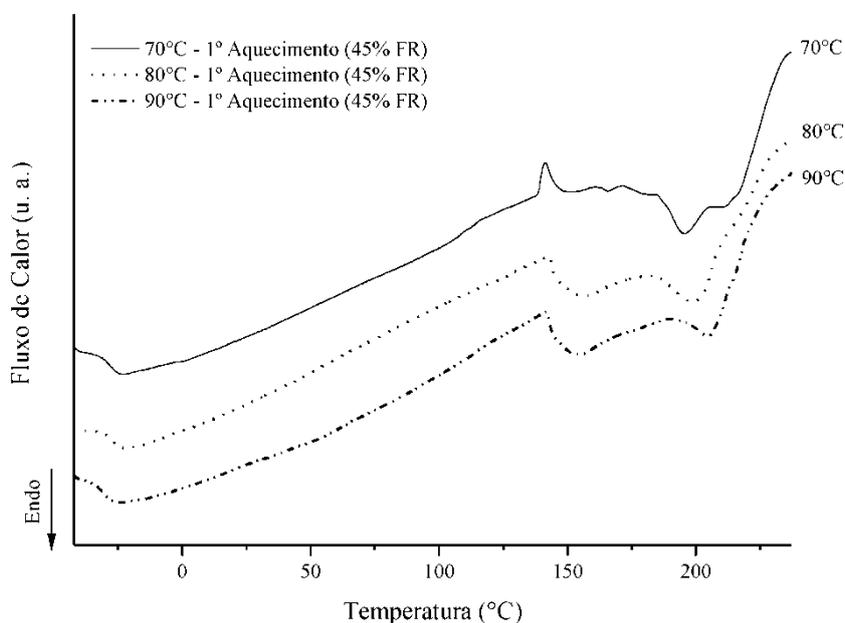


Figura 15. Termogramas de DSC do primeiro aquecimento das amostras com 45% de fase rígida obtidas em batelada (10 °C min⁻¹, N₂)

Na Figura 15, foi observado que a amostra sintetizada a 70°C apresentou um pico exotérmico de cristalização a frio ^{79,80} ou cristalização de pré-fusão ⁷⁹ próximo a 140°C, indicativo de. As demais amostras também apresentaram um evento próximo a 140 °C, porém apresentou forma diferente daquele observado na amostra obtida a 70°C, indicando diferente comportamento entre as amostras. Como todas as amostras foram sintetizadas em temperaturas menores do que o pico de cristalização observado a 140°C, é esperado que a temperatura de transição vítrea (T_g) da fase rígida das amostras se encontre entre 90 e 130°C. Em temperaturas maiores do que a T_g da fase rígida os segmentos cristalizáveis adquirem mobilidade e podem formar arranjos ordenados. Como a amostra sintetizada a 70°C se apresentou em uma temperatura mais distante da provável T_g da fase rígida, o evento de cristalização a frio se tornou mais pronunciado, visto que uma menor quantidade de moléculas do polímero cristalizou durante a síntese ou durante a etapa de pós-cura a 90°C.

A Figura 15 também mostrou que a amostra sintetizada a 70°C apresentou um ombro no pico de fusão a uma temperatura próxima a 210°C, e que este ombro diminuiu de intensidade com o aumento da temperatura de síntese. Este comportamento indica a formação de cristais mais uniformes ⁸¹, provavelmente devido à maior mobilidade molecular observada nas sínteses realizadas em temperaturas maiores (80 e 90°C). Este fenômeno ocasionou um aumento nos valores de temperatura para os picos de fusão (T_m) (Tabela 3).

A Figura 16 apresenta o comportamento de cristalização durante o resfriamento das amostras com 45% de fase rígida. Foi observado que o aumento a temperatura de síntese modificou o comportamento de cristalização, tornando o pico de cristalização mais largo, indicado a formação de cristais mais imperfeitos e/ou heterogêneos. Este comportamento pode estar relacionado à ocorrência de reações laterais com o aumento da temperatura de síntese, promovendo a formação de ramificações ⁹, alterando as estruturas cristalinas. Heintz e colaboradores ⁶⁵ sintetizaram pré-polímeros de poliuretano em diferentes temperaturas, e observaram que 0,6% do nitrogênio presente no sistema estava associado a reações laterais (grupos alofanato) após uma hora na temperatura de 108°C. Porém, mesmo uma pequena quantidade de reações laterais pode ocasionar modificações significativas nas propriedades térmicas dos poliuretanos. Assim, a possível formação de grupos alofanato nas amostras sintetizadas a 80 e 90°C pode gerar estruturas moleculares mais complexas ²², prejudicando a ordenação dos segmentos rígidos na formação dos cristais.

A Tabela 3 também mostrou que houve um deslocamento do pico de cristalização (T_c) para temperaturas maiores, possivelmente relacionados à presença de estruturas rígidas (cristais residuais ou estruturas químicas de baixa mobilidade), que atuaram como nucleantes,

ou permitiram a formação de domínios cristalizáveis de diferentes tamanhos, com diferentes temperaturas de cristalização.

Segundo Schmalz e colaboradores^{82,83}, em copolímeros em bloco, o tipo de nucleação é fortemente dependente do tipo de microestrutura. A cristalização em domínios grandes ou contínuos é induzida principalmente pela nucleação heterogênea, pois a probabilidade de que uma heterogeneidade esteja localizada dentro do domínio cristalizável é grande. No entanto, a cristalização em microdomínios pequenos e isolados (esferas, cilindros) ou ocorre de forma fracionada, ou seja, diversos picos exotérmicos de cristalização são observados em análises de DSC, ou pode somente ser induzida por nucleação homogênea. Tian e colaboradores⁸⁴ observaram que ramificações longas em cadeias de polipropileno podem atuar como agente nucleante heterogêneo, aumentando o valor de T_c . Assim, reações laterais ocorridas nos poliuretanos sintetizados a 80 e 90°C podem ter gerado ramificações ou reticulações, alterando o processo de cristalização.

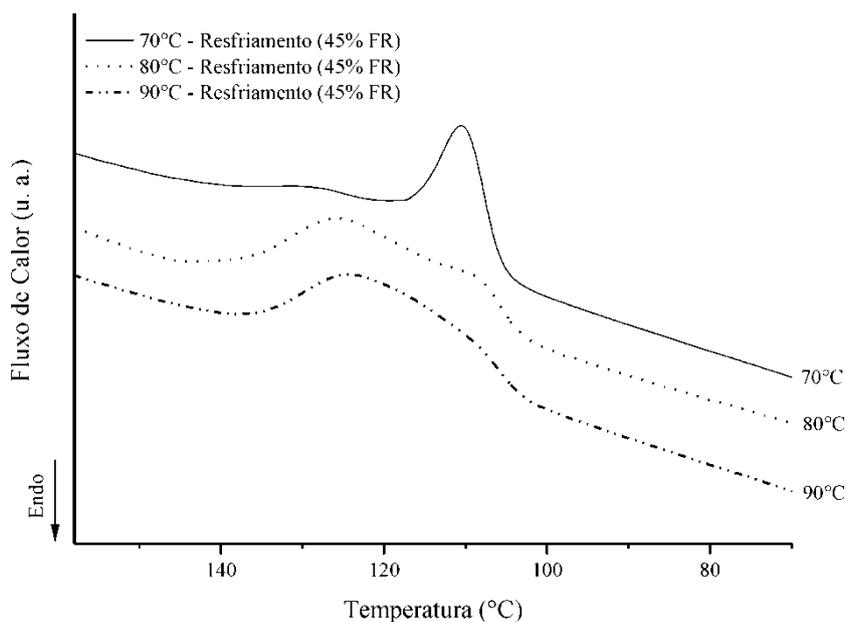


Figura 16. Termogramas de DSC do resfriamento das amostras com 45% de fase rígida obtidas em batelada (10 °C min⁻¹, N₂)

Analisando-se a Tabela 3, não foi observada uma modificação significativa nos valores de entalpia de cristalização (ΔH_c) com a modificação da temperatura de síntese das amostras com 45% de fase rígida. Porém, deve-se considerar que a realização de ensaios em

temperaturas maiores que a de fusão pode modificar significativamente o comportamento de cristalização^{8,63}, sendo estes resultados dependentes tanto da temperatura quanto do tempo de ensaio.

A partir da Figura 17 e da Tabela 3, foi observado que os valores de T_g das amostras permaneceram semelhantes, porém com valores ligeiramente maiores do que aqueles observados no primeiro aquecimento, indicando um provável aumento no grau de mistura entre as fases rígida e flexível após os processos de fusão e cristalização⁸⁵. A Figura 17 também mostrou que a amostra sintetizada a 90°C possui um comportamento de fusão diferenciado das demais amostras, provavelmente devido à maior quantidade de reações laterais ocorridas neste poliuretano durante a sua síntese.

Tabela 3. Resultados de DSC das amostras obtidas em batelada

Amostra	1º Aquecimento		Resfriamento		2º Aquecimento	
	T_g (°C)	Pico T_c (°C)	T_g (°C)	T_g (°C)	Pico T_c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)
45% FR	70°C	110,9	-26,7	-26,7	110,9	15,3
	80°C	125,9	-25,2	-25,2	125,9	16,1
	90°C	124,4	-25,3	-25,3	124,4	14,9
65% FR	70°C	103,5	0,7	0,7	103,5	14,7
	80°C	99,1	14,3	14,3	99,1	14,2
	90°C	147,4	2,5	2,5	147,4	23,3

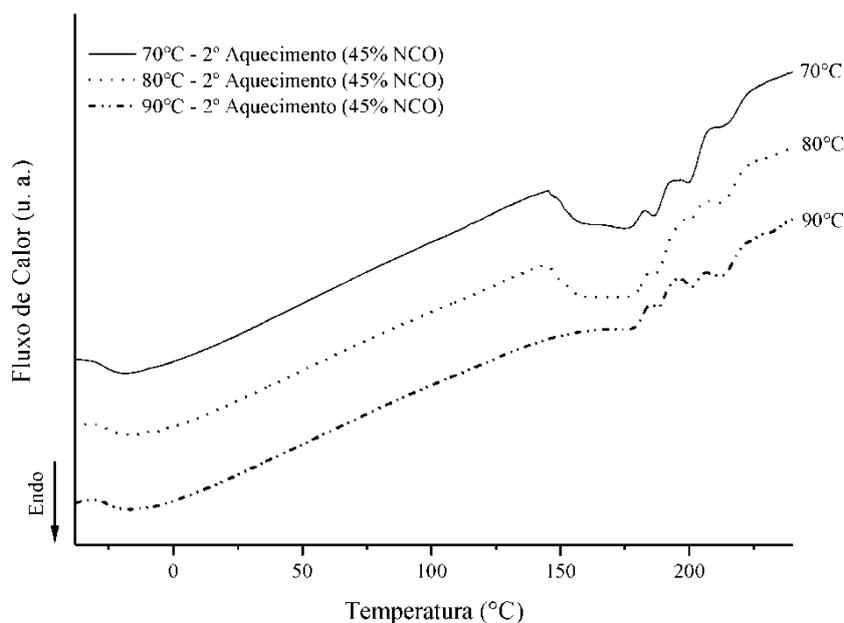


Figura 17. Termogramas de DSC do segundo aquecimento das amostras com 45% de fase rígida obtidas em batelada (10 °C min⁻¹, N₂)

A Figura 18 apresenta os termogramas de DSC do primeiro aquecimento das amostras com 65% de fase rígida. Não foi possível identificar com clareza os valores de T_g da fase flexível. Entretanto, foram observadas modificações significativas no comportamento de fusão com a temperatura de síntese, em função da modificação da taxa das reações e aumento da ocorrência de reações laterais, com a formação de ramificações ou reticulações, devido às reações de grupos NCO com grupos uretano (gerando grupos alofanato)^{7,9}, os quais estão presentes em maior quantidade nestes TPUs.

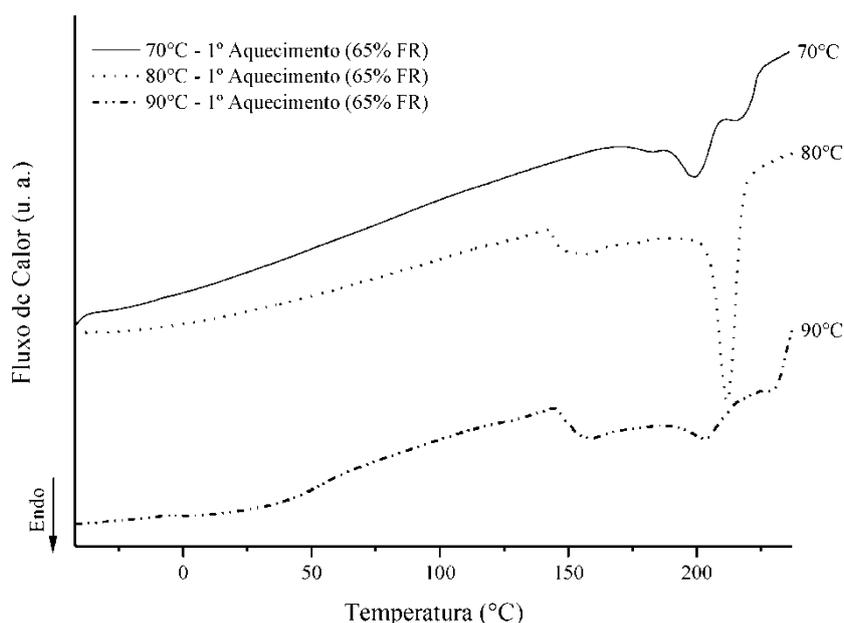


Figura 18. Termogramas de DSC do primeiro aquecimento das amostras com 65% de fase rígida obtidas em batelada (10 °C min⁻¹, N₂)

A Figura 19 apresenta o comportamento de cristalização, durante o resfriamento das amostras com 65% de fase rígida. Foi observado que a síntese a 90°C ocasionou um aumento nos valores de T_c e de ΔH_c para esta amostra. Novamente, a possível ocorrência de reações laterais e a consequente formação de estruturas complexas, que atuam como nucleantes, bem como a modificação nos tamanhos dos domínios cristalizáveis, podem modificar os valores de T_c . Porém, os maiores valores de T_c observados para a amostra obtida a 90°C também podem estar relacionados à presença de cristais “residuais” após o primeiro aquecimento, os quais poderiam atuar como núcleos de cristalização^{82,86}. O maior valor de ΔH_c observado para a amostra obtida a 90°C se deve à maior separação de fases presente nesta amostra, conforme

observado nos resultados de TGA e DTG (descritos na seção 6.1.2), o que facilitou a organização dos segmentos rígidos. A presença de dois picos de cristalização observados no termograma da amostra sintetizada a 90°C provavelmente está relacionada à obtenção de cristais de diferentes tamanhos, conforme observado por Koberstein e Galambos⁸⁷, e/ou devido à presença de domínios cristalizáveis de diferentes tamanhos^{82,83}.

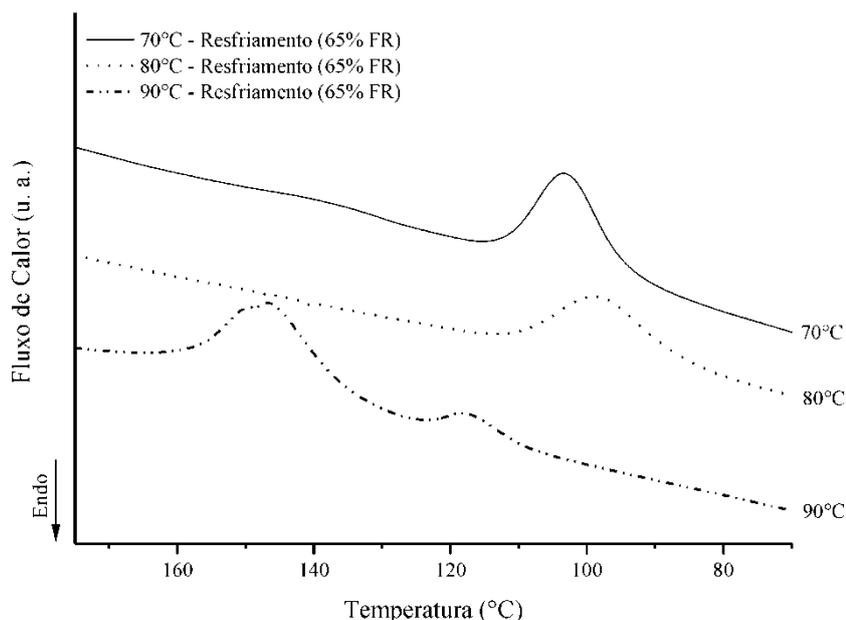


Figura 19. Termogramas de DSC do resfriamento das amostras com 65% de fase rígida obtidas em batelada (10 °C min⁻¹, N₂)

A Figura 20 apresenta os termogramas de DSC do segundo aquecimento das amostras com 65% de fase rígida. Observa-se um comportamento consoante com aqueles obtidos no resfriamento. De acordo com a Tabela 3, a T_g da amostra sintetizada a 80°C mostrou-se superior àquelas das demais amostras, indicando que houve restrição do movimento molecular dos segmentos flexíveis, provavelmente devido à ocorrência de reações laterais. Este aumento na T_g não foi significativo na amostra obtida a 90°C, comparada à T_g da amostra sintetizada a 70°C, provavelmente devido à maior separação de fases presente na amostra de 90°C (conforme resultados de TGA e DTG, descritos na seção 6.1.2).

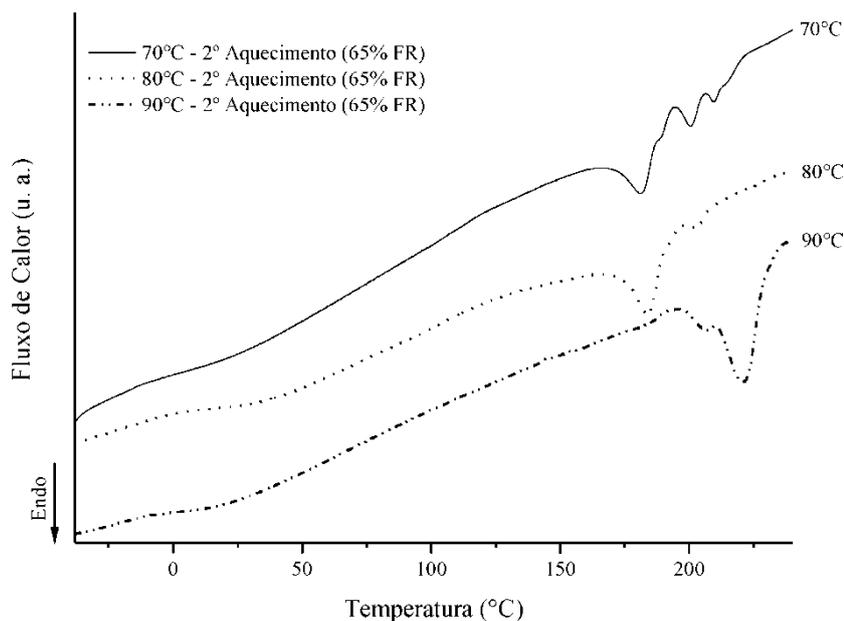


Figura 20. Termogramas de DSC do segundo aquecimento das amostras com 65% de fase rígida obtidas em batelada ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)

Comparando os resultados obtidos para os polímeros com diferentes quantidades de fase rígida, observou-se uma variação significativa nas temperaturas de transição vítrea (T_g) da fase flexível e do comportamento de fusão. Koberstein e colaboradores⁸⁸ também observaram que o aumento na quantidade de fase rígida do TPU promoveu um aumento na temperatura de transição vítrea da fase flexível, sendo que esta transição se tornou menos evidente e ocorreu em uma maior faixa de temperatura, devido a uma redução na separação das fases rígida e flexível, o que restringiu a mobilidade dos segmentos flexíveis^{13,61}. Além disso, o tamanho médio dos segmentos flexíveis presentes no pré-polímero com maior teor de NCO livre pode ser menor do que aquele encontrado no pré-polímero com menor teor de NCO, ocasionando uma redução na mobilidade molecular e consequente aumento na temperatura de transição vítrea. Esta maior quantidade de segmentos rígidos também deslocou a temperatura de fusão do segundo aquecimento para maiores valores. Apesar da maior quantidade de segmentos rígidos presentes na amostra sintetizada a partir do pré-polímero com 18% de NCO livre, os valores de ΔH_c foram semelhantes com aqueles da amostra com menor teor de fase rígida (exceto para a amostra 65% FR obtida a 90°C). Este comportamento se deve ao provável aumento na heterogeneidade do sistema com o aumento da quantidade de fase rígida.

As Figuras 21 e 22 apresentam os gráficos de Avrami para a cristalização não-isotérmica das amostras com 45 e 65% de fase rígida, respectivamente, obtidas em batelada. As curvas presentes nas Figuras 21 e 22 apresentam pelo menos duas regiões: uma porção inicial linear (chamada de estágio primário), seguido por estágios posteriores. O desvio das curvas nos gráficos de Avrami é atribuído à colisão de estruturas cristalinas em crescimento, modificando a forma de crescimento dos cristais. Os estágios posteriores ao primário geralmente são considerados como resultado da cristalização lenta ou reorganização de macromoléculas inicialmente mal cristalizadas ou de cristais pequenos e metaestáveis⁸⁹.

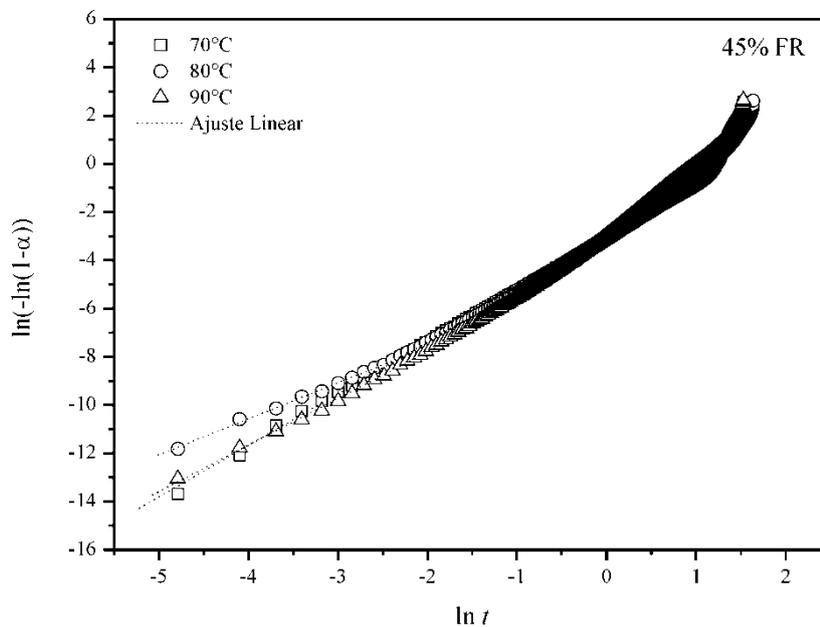


Figura 21. Gráfico de Avrami para a cristalização das amostras com 45% de fase rígida obtidas em batelada

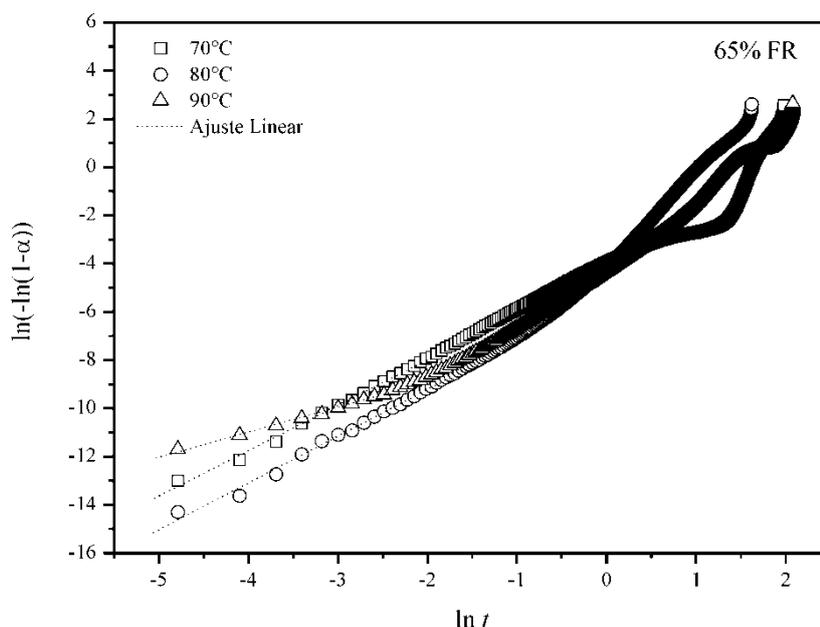


Figura 22. Gráfico de Avrami para a cristalização das amostras com 65% de fase rígida obtidas em batelada

A Tabela 4 apresenta os resultados da cristalização não isotérmica (estágio primário) das amostras obtidas em batelada, com base no modelo de Avrami.

Tabela 4. Parâmetros cinéticos da cristalização não isotérmica das amostras obtidas em batelada

Amostra	n	k'	$t_{1/2}$ (min)	r
45% FR	70°C	2,14	0,732	0,975
	80°C	1,49	0,631	1,065
	90°C	1,93	0,675	1,014
65% FR	70°C	1,88	0,655	1,031
	80°C	1,94	0,586	1,090
	90°C	1,04	0,505	1,356

Conforme a Figura 21 e a Tabela 4, para as amostras com 45% de fase rígida, a amostra obtida a 80°C apresentou os menores valores de expoente de Avrami (n) e de constante cinética corrigida (k') para o primeiro estágio do processo de cristalização. Esta amostra apresentou valor de n próximo de 1,5, indicando uma nucleação esporádica e crescimento de cristais em forma de bastão (unidimensional), diferentemente das amostras

sintetizadas a 70 e 90°C, que apresentaram valores de n próximos a 2, referentes à nucleação heterogênea, formando cristais na forma de discos (bidimensional) e de bastões^{90,91}.

Schmalz e colaboradores^{82,83} afirmam que a cristalização nos polímeros normalmente ocorre por nucleação heterogênea, nucleação homogênea, ou auto-nucleação. Em homopolímeros semicristalinos, a cristalização no estado fundido normalmente ocorre em núcleos heterogêneos (resíduos de catalisador, impurezas e outros tipos de heterogeneidades de natureza desconhecida). Nos copolímeros em bloco, a nucleação também ocorre principalmente de forma heterogênea, desde que o domínio cristalizável seja contínuo ou suficientemente grande.

A nucleação homogênea inicia espontaneamente pela ordenação de cadeias abaixo da temperatura de fusão, o que requer um tempo maior, enquanto núcleos heterogêneos são formados simultaneamente logo que a amostra atinge a temperatura de cristalização⁸⁴. Segundo Tian⁸⁴, ramificações podem diminuir os valores de n , sendo que moléculas contendo ramificações longas formam cristais com geometria de bastões e/ou de disco, enquanto que moléculas de homopolímeros lineares formam estruturas esferulíticas. Como os poliuretanos estudados neste trabalho são copolímeros em bloco, sendo que somente um dos blocos é cristalizável (os segmentos rígidos), a formação de estruturas esferulíticas no início do processo de cristalização não foi observada.

A Figura 21 e a Tabela 4 também mostraram que a amostra sintetizada a 80°C apresentou o menor valor de k' , indicando nucleação e crescimento mais lentos do que aqueles das demais amostras, e conseqüente maior tempo de meia-vida ($t_{1/2}$). Novamente, a ocorrência de reações laterais e a modificação no tamanho dos domínios rígidos cristalizáveis podem ter influenciado estes resultados. Além disso, um aumento na mistura entre as fases rígidas e flexíveis devido à presença de ramificações pode prejudicar o processo de cristalização.

Estima-se que a amostra obtida a 90°C apresentou maior quantidade de reações laterais durante a sua síntese, comparado com a de 80°C; porém, a maior separação entre as fases rígida e flexível ocasionou a obtenção de valores de n semelhantes àquele da amostra sintetizada a 70°C. Contudo, a cristalização da amostra obtida a 90°C ocorreu em uma menor taxa do que aquela observada para a amostra 70°C, conforme observado pelos valores de k' e $t_{1/2}$.

Conforme a Figura 22 e a Tabela 4, para as amostras com 65% de fase rígida, foi observado que houve uma modificação significativa no processo de cristalização com a

variação da temperatura de síntese para os poliuretanos com maior teor de fase rígida. Os valores de n das amostras 70 e 80°C indicaram nucleação heterogênea e cristais com geometria na forma de discos e bastões⁹⁰. Já a amostra sintetizada a 90°C apresentou n próximo de 1, indicando nucleação heterogênea com geometria dos cristais na forma preferencial de bastões, devido à provável ocorrência de reações laterais. O aumento na temperatura de síntese ocasionou uma redução dos valores de k' e aumento nos valores de $t_{1/2}$, indicando a existência de modificações estruturais e/ou morfológicas dos domínios rígidos e flexíveis. A taxa de cristalização diminuiu e o tempo de meia-vida aumentou em função do provável aumento na heterogeneidade do sistema com o aumento da quantidade de segmentos rígidos.

6.1.2 Termogravimetria das Amostras de TPU Sintetizadas em Batelada

As Figuras 23 e 24 apresentam os resultados de perda de massa e de derivada de perda de massa (DTG), respectivamente, para as amostras com 45% de fase rígida sintetizadas em batelada. Foi observado um comportamento de perda de massa semelhante entre as amostras. Porém, a amostra sintetizada a 80°C apresentou um leve deslocamento da curva de perda de massa para temperaturas maiores, em comparação às demais amostras. Este comportamento pode estar relacionado a uma maior mistura entre as fases em função da ocorrência de reações laterais, corroborando os resultados de DSC e de cinética de cristalização, onde esta amostra apresentou menor taxa de cristalização (Figura 21 e Tabela 4).

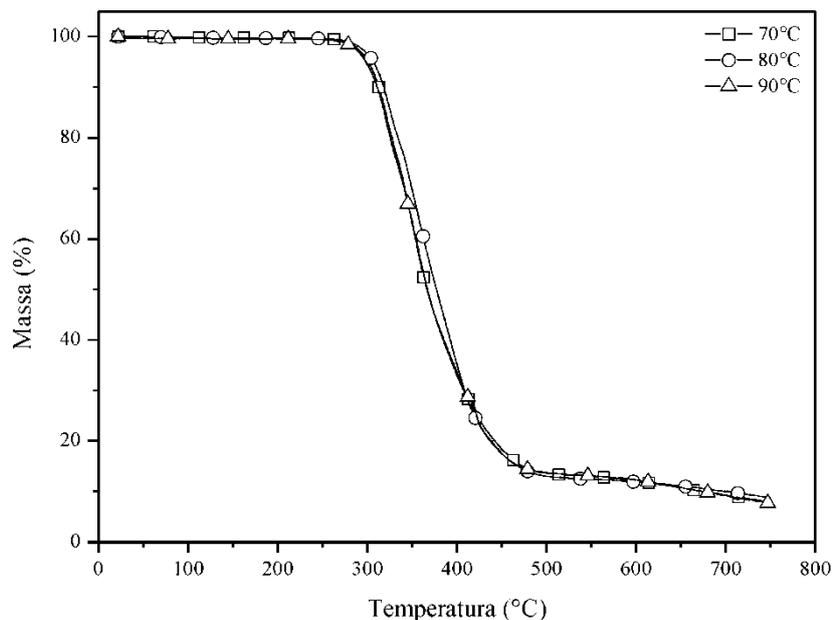


Figura 23. Perda de massa das amostras 45% de fase rígida sintetizadas em batelada em diferentes temperaturas (10 °C min⁻¹, N₂)

A Figura 24 mostra os resultados de DTG das amostras com 45% de fase rígida, onde foi observada a existência de pelo menos dois picos nas curvas de DTG, a aproximadamente 320 e 360°C, e um ombro a aproximadamente 400°C. As primeiras etapas de degradação dos poliuretanos estão relacionadas com a fase rígida, e as posteriores são devido à degradação da fase flexível^{92,93}. Assim, os dois primeiros picos das curvas de DTG das amostras se referem à decomposição da fase rígida, enquanto o ombro observado à aproximadamente 400°C está relacionado com a degradação da fase flexível. A partir dos resultados da desconvolução Gaussiana das curvas de DTG (linhas tracejadas da Figura 24), constatou-se que a amostra obtida a 80°C apresentou a maior mistura entre as fases, e a amostra obtida a 90°C a menor mistura entre as fases. Os resultados das desconvoluções apresentaram coeficientes de determinação (r^2) maiores do que 0,99. Estes resultados corroboram aqueles observados nas análises de DSC.

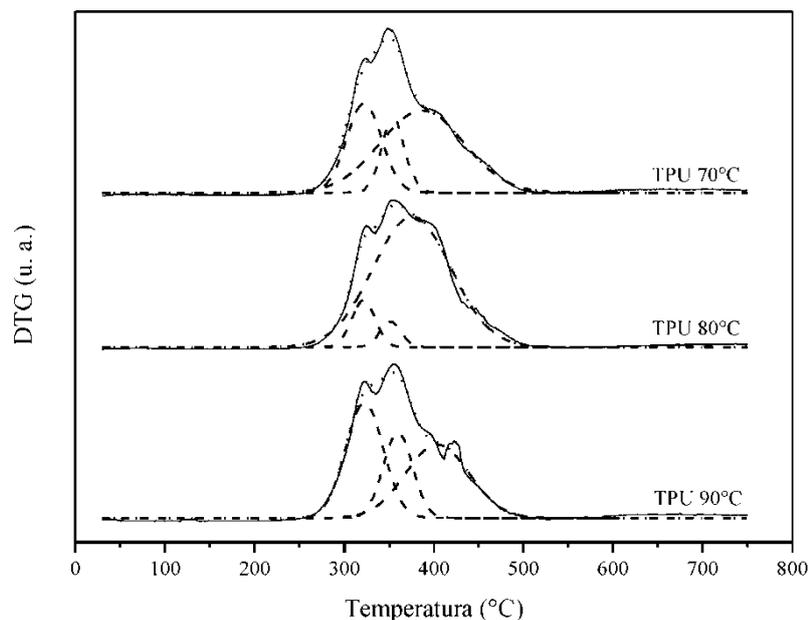


Figura 24. Derivada da perda de massa (DTG) das amostras com 45% de fase rígida sintetizadas em batelada em diferentes temperaturas (DTG: linhas contínuas; Desconvoluções: linhas tracejadas) ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)

Os resultados das análises termogravimétricas das amostras com 65% de fase rígida sintetizadas em batelada estão demonstrados nas Figuras 25 e 26. Observou-se que o comportamento de perda de massa foi semelhante para todas as amostras no início do processo de degradação; porém, o segundo estágio de perda de massa, bem como a massa residual das amostras sintetizadas a 80 e 90°C, apresentaram-se diferenciados em comparação com aquele da amostra sintetizada a 70°C. Este comportamento está relacionado com as separações das fases encontradas em cada amostra, conforme observado nas análises de DTG (Figura 26).

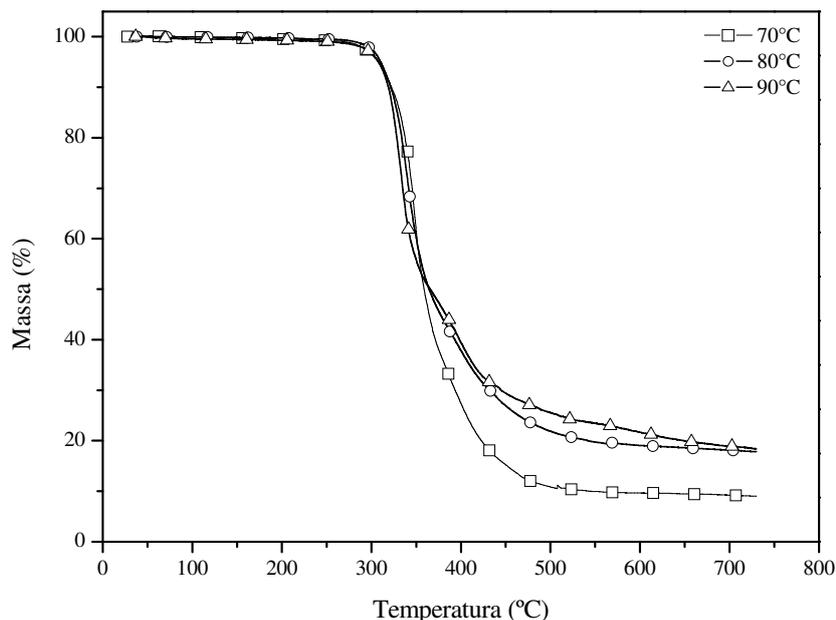


Figura 25. Perda de massa em função da temperatura para as amostras com 65% de fase rígida sintetizadas em batelada em diferentes temperaturas ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)

Na Figura 26 foi observado que com o aumento da temperatura de síntese, há uma redução na temperatura de pico da derivada de perda de massa (DTG) do primeiro processo de perda de massa; o segundo pico da DTG, relacionado com a degradação dos segmentos flexíveis, apresentou-se mais separado do primeiro pico, evidenciando um aumento na separação de fases. Este aumento na separação de fases pode ocasionar um aumento da massa residual, visto que a degradação da fase rígida, que contém significativa quantidade de anéis aromáticos, pode promover a formação de resíduo carbonáceo que não é eliminado durante a análise termogravimétrica realizada em atmosfera de nitrogênio. Uma redução na separação de fases contribuiu para a redução na massa residual, visto que as etapas de degradação das fases presentes são sobrepostas, o que facilita a eliminação dos produtos da degradação.

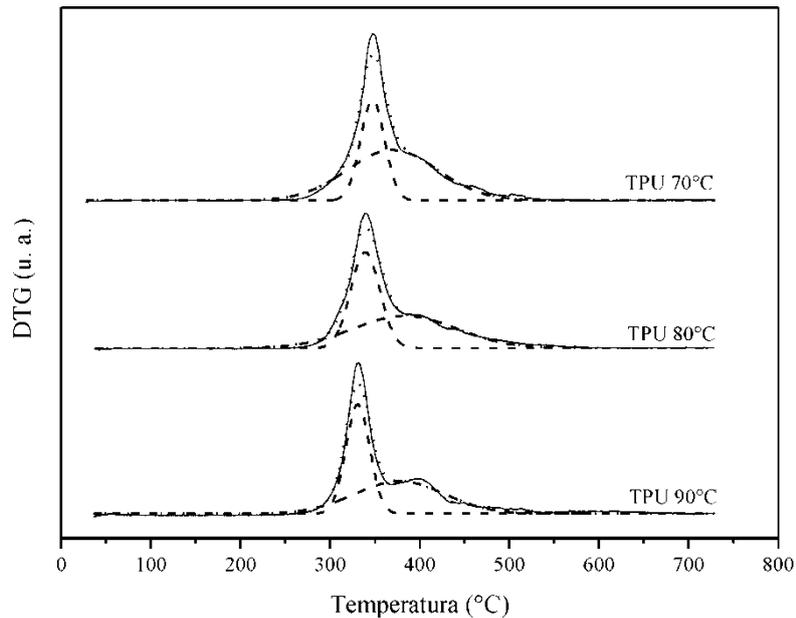


Figura 26. Derivada da perda de massa (DTG) das amostras com 65% de fase rígida sintetizadas em batelada em diferentes temperaturas (DTG: linhas contínuas; Desconvoluções: linhas tracejadas) ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)

6.1.3 Cinética de Degradação das Amostras de TPU Sintetizadas em Batelada

A Figura 27 apresenta a conversão (α) do processo de degradação em função da temperatura, em diferentes taxas de aquecimento, para o TPU com 45% de fase rígida sintetizado em batelada a 70°C . As demais amostras apresentaram comportamento semelhante. Foi observado que com o aumento da taxa de aquecimento houve um deslocamento de α para temperaturas mais altas devido a um aumento na diferença de temperatura ao longo da amostra. Como resultado da variação da taxa de aquecimento, o comportamento de conversão foi alterado em temperaturas superiores a 400°C .

A Figura 28 apresenta os resultados de $\log(\Phi)$ versus $1/T$ em diferentes conversões para a amostra com 45% de fase rígida sintetizada em batelada a 70°C , conforme o método de FWO. As demais amostras apresentaram comportamento semelhante.

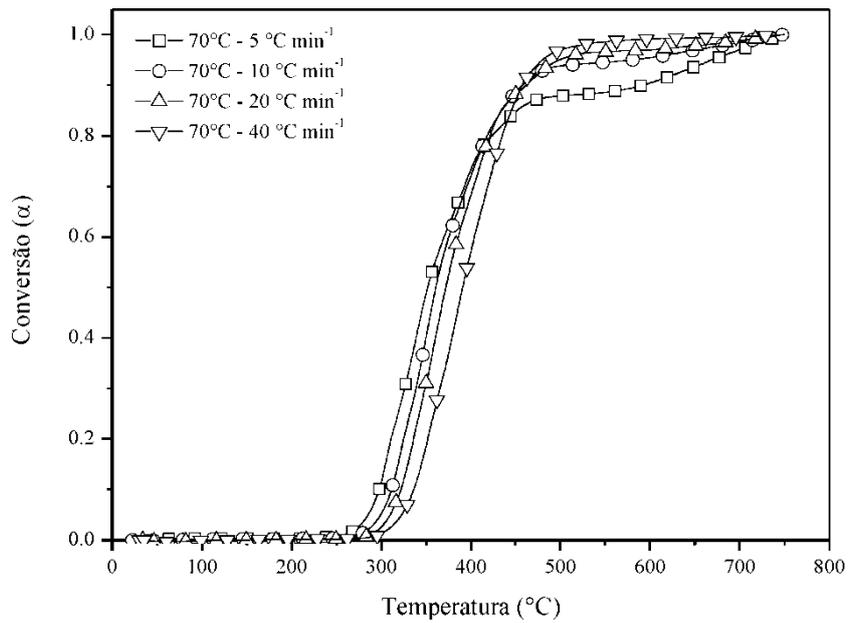


Figura 27. Conversão (α) do processo de degradação em função da temperatura para diferentes taxas de aquecimento para o TPU com 45% de fase rígida sintetizado em batelada a 70°C

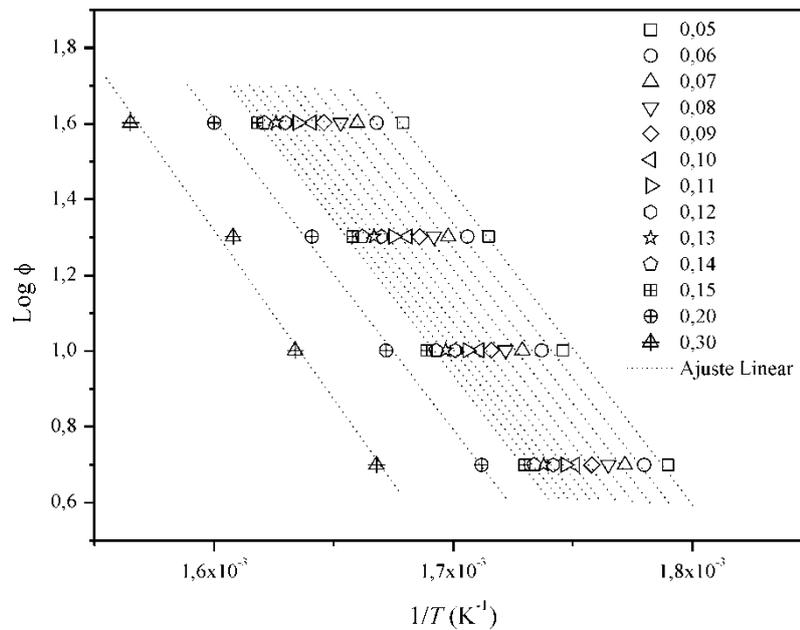


Figura 28. $\text{Log}(\Phi)$ versus $1/T$ para a amostra de TPU com 45% de fase rígida sintetizado em batelada a 70°C, em diferentes conversões

A Tabela 5 e a Figura 29 apresentam os resultados das energias de ativação (E_a) de degradação em função da conversão para as amostras sintetizadas em batelada no reômetro de torque. A faixa de conversão analisada corresponde à perda de massa relacionada à degradação dos segmentos rígidos do poliuretano. Os valores de E_a encontrados foram semelhantes àqueles observados em estudos anteriores^{94,95}.

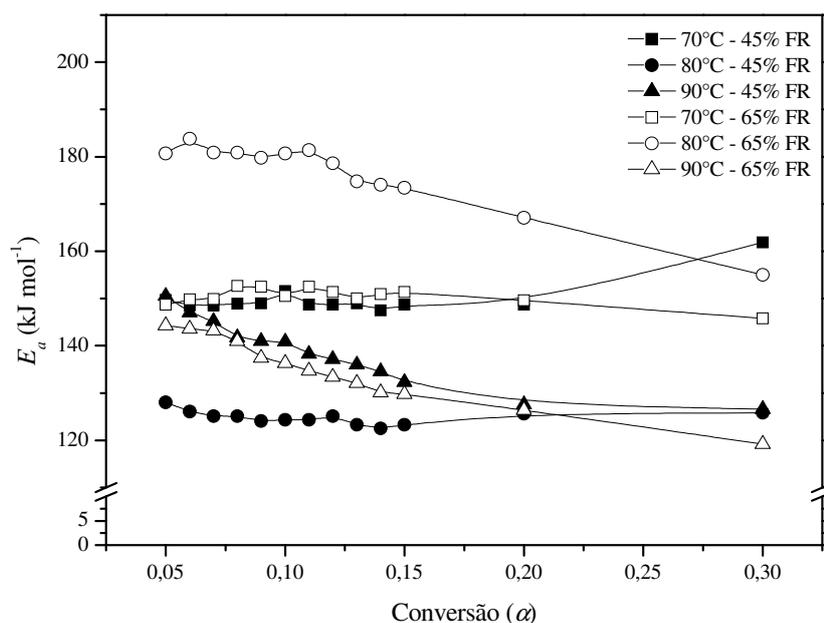


Figura 29. Energia de ativação de degradação em função da conversão para as amostras de TPU com diferentes teores de fase rígida sintetizadas em batelada

Para os TPUs sintetizados a 80 e 90°C, observou-se que a energia de ativação tende a diminuir com a conversão, indicando que para a primeira etapa de perda de massa, a cinética de degradação é complexa e apresenta múltiplos estágios (E_a não é constante). As amostras sintetizadas a 70°C apresentaram pequena variação nos valores de E_a com o aumento da conversão, provavelmente por apresentarem acentuado grau de mistura entre as fases.

Comparando-se as amostras contendo 45% de fase rígida, foi observado que os maiores valores de E_a de degradação foram encontrados para a amostra sintetizada a 70°C e as menores energias de ativação foram encontradas para a amostra sintetizada a 80°C. Conforme Herrera e colaboradores⁹³, o primeiro processo de degradação dos poliuretanos está relacionado à ruptura da ligação carbamato (-NH-CO-O-). O aumento da temperatura de

síntese favoreceu a formação de ramificações e/ou reticulações, dificultando as interações via ligações de hidrogênio entre as cadeias ⁷, o que aumenta a mobilidade molecular e facilita o processo de degradação, justificando os menores valores de E_a para a amostra obtida a 80°C. O TPU sintetizado a 90°C apresentou valores de E_a de degradação maiores do que aqueles da amostra obtida a 80°C, provavelmente devido à presença de reticulações na fase rígida decorrentes de reações laterais, o que aumenta a energia de ativação mesmo havendo uma maior separação de fases.

Os resultados das energias de ativação de degradação das amostras contendo 65% de fase rígida sintetizadas nas temperaturas de 70 e 90°C mostraram comportamentos similares àqueles encontrados para as amostras com 45% de fase rígida, obtidas nas mesmas temperaturas. Porém, a amostra com 65% de fase rígida sintetizada a 80°C apresentou elevados valores de E_a superiores aos de todas as demais amostras. Este comportamento pode ser indicativo da formação de estruturas mais estáveis, decorrentes de reações laterais, ou da formação de uma morfologia que favoreça a estabilidade térmica da fase rígida, em função de um aumento na separação de fases.

A Figura 30 apresenta os resultados de $Z(\alpha)$ dos valores experimentais (obtidos a partir Equação 5) e das curvas-mestre teóricas (obtidos a partir Equação 7). Conforme Criado e colaboradores ⁵⁵, uma comparação entre as curvas teóricas e experimentais pode descrever os mecanismos de decomposição.

Tabela 5. Energia de ativação de degradação em função da conversão para as amostras de TPU com diferentes teores de fase rígida sintetizadas em batelada

Temperatura de Síntese (°C)	α	45% Fase Rígida		65% Fase Rígida	
		E_a (kJ mol ⁻¹)	r	E_a (kJ mol ⁻¹)	r
70	0,05	149,7	-0,9976	148,7	-0,9890
	0,06	148,6	-0,9982	149,8	-0,9893
	0,07	148,6	-0,9982	149,9	-0,9899
	0,08	148,9	-0,9979	152,7	-0,9934
	0,09	149,0	-0,9981	152,5	-0,9948
	0,10	151,6	-0,9985	150,5	-0,9957
	0,11	148,7	-0,9986	152,5	-0,9976
	0,12	148,7	-0,9986	151,4	-0,9977
	0,13	149,0	-0,9982	150,0	-0,9981
	0,14	147,5	-0,9985	150,9	-0,9985
	0,15	148,7	-0,9986	151,4	-0,9990
	0,20	148,7	-0,9986	149,6	-0,9994
	0,30	161,9	-0,9954	145,8	-0,9986
	80	0,05	128,0	-0,9864	180,7
0,06		126,1	-0,9882	183,8	-0,9997
0,07		125,1	-0,9903	180,9	-0,9999
0,08		125,1	-0,9903	180,9	-0,9997
0,09		124,1	-0,9910	179,8	-0,9987
0,10		124,3	-0,9916	180,7	-0,9974
0,11		124,3	-0,9916	181,4	-0,9955
0,12		125,1	-0,9915	178,6	-0,9954
0,13		123,3	-0,9923	174,8	-0,9946
0,14		122,5	-0,9924	174,1	-0,9950
0,15		123,3	-0,9923	173,4	-0,9942
0,20		125,6	-0,9921	167,1	-0,9889
0,30		125,8	-0,9873	155,0	-0,9888
90		0,05	150,5	-0,9923	144,3
	0,06	147,0	-0,9940	143,6	-0,9910
	0,07	145,2	-0,9953	143,2	-0,9916
	0,08	141,8	-0,9954	141,0	-0,9911
	0,09	141,0	-0,9960	137,4	-0,9900
	0,10	140,9	-0,9967	136,3	-0,9898
	0,11	138,3	-0,9968	134,7	-0,9888
	0,12	137,2	-0,9971	133,4	-0,9875
	0,13	136,0	-0,9974	132,1	-0,9842
	0,14	134,6	-0,9974	130,1	-0,9816
	0,15	132,3	-0,9977	129,8	-0,9801
	0,20	127,6	-0,9972	126,4	-0,9727
	0,30	126,6	-0,9906	119,2	-0,9577

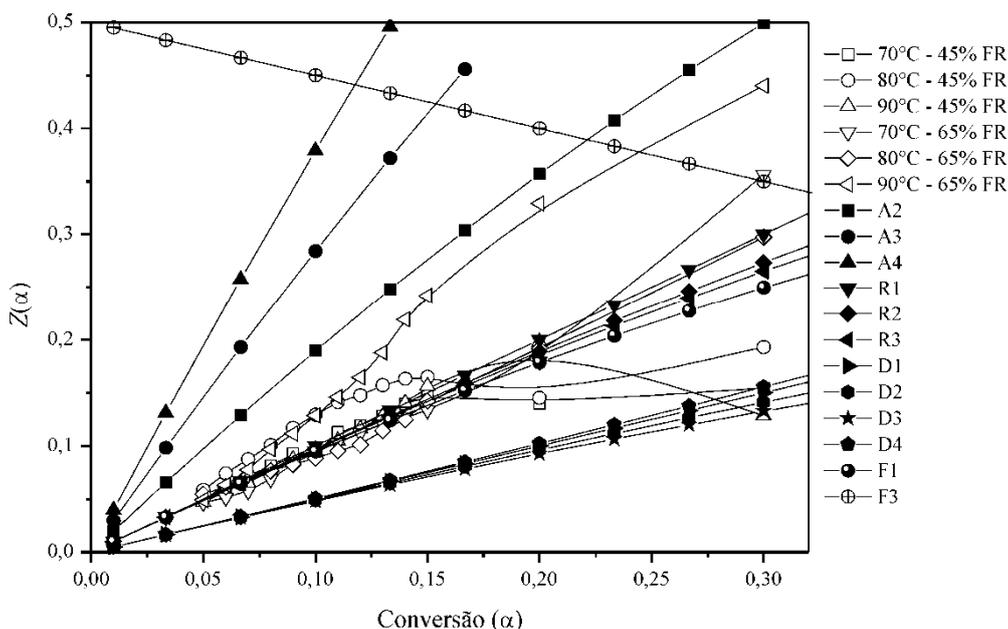


Figura 30. Curvas de $Z(\alpha)$ teóricas e experimentais em função de α para as amostras de TPU obtidas em batelada

Comparando-se os valores experimentais de $Z(\alpha)$ com aqueles teóricos, foi observado que os mecanismos de decomposição até conversões de aproximadamente 0,15 para os poliuretanos estudados são, em geral, do tipo R_n (R_1 , R_2 e R_3) e F_1 (conforme a Tabela 1). Estes mecanismos estão relacionados com reações controladas pela fronteira da fase (movimentos uni-, bi- e tri-dimensionais; R_1 , R_2 e R_3 , respectivamente), e nucleação aleatória com um núcleo na partícula individual (F_1)^{56,59,60}. Mothé e colaboradores⁵⁹ também observaram o mecanismo do tipo F_1 na decomposição do poliuretano. Porém, o TPU com 45% de fase rígida obtido a 80°C e a amostra com 65% de fase rígida sintetizada a 90°C apresentaram um mecanismo intermediário entre a nucleação e crescimento (A_2)⁹⁶ e o R_1 .

A provável presença de ramificações e o aumento no volume livre destas amostras ocasionaram um aumento na mobilidade molecular, diminuindo os valores de E_a e alterando o tipo de mecanismo de degradação. Em valores de α maiores do que 0,15, os mecanismos de decomposição tendem a permanecer como R_n e F_1 , embora as amostras com 45% de fase rígida apresentem tendência de se deslocarem para mecanismos dos tipos D_n (difusivos), e a amostra com 65% de fase rígida obtida a 90°C apresentou mecanismo de decomposição próximo de A_2 .

Os resultados obtidos a partir dos TPUs sintetizados em batelada indicaram que a temperatura de 70°C ocasionou a menor quantidade de reações laterais, bem como mostraram que o pré-polímero comercial forneceu TPUs com maior teor de fase rígida e com duas etapas principais de decomposição, características de cada uma das fases. O pré-polímero comercial (18% NCO) foi selecionado para avaliar a influência do POSS na cinética de polimerização dos TPUs e para as sínteses em processo contínuo; a temperatura de 70°C foi selecionada para a etapa de processo contínuo, via extrusão reativa.

6.2 AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DO POSS E DO BDO COM O MDI

Uma vez que um dos objetivos do trabalho foi obter TPU contendo POSS, antes da realização dos experimentos na extrusora de dupla rosca foi realizada a síntese em solução dos polímeros de referência, constituídos de MDI + POSS e MDI + BDO.

Foi observado que o sistema reacional contendo POSS apresentou uma segunda fase após alguns minutos de reação, indicando a existência de reação entre o POSS e o MDI. A reação entre grupos isocianato e silanol, formando grupos silil-uretanos, já foi observada anteriormente⁹⁷⁻¹⁰¹ em reações de isocianatos com vidros e sílicas. Provavelmente, o produto formado apresentou reticulação, visto que o POSS utilizado é trifuncional, tornando o polímero insolúvel no meio. Já o sistema contendo MDI + BDO não apresentou separação de fases em nenhuma etapa da síntese.

Os produtos das reações em solução, após secagem, foram caracterizados por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria.

A Figura 31 apresenta os espectros de FTIR das amostras de MDI+BDO e MDI+POSS, onde foi possível observar bandas características dos poliuretanos, em 3300 cm⁻¹ (NH), 1700 cm⁻¹ (amida I; deformação axial de C=O), e 1540 cm⁻¹ (amida II; deformação angular de NH)^{102,103}. Também foram observadas diferenças nos espectros dos dois polímeros de referência, na região de 2800-2950 cm⁻¹ (estiramentos CH), próximo a 1700 cm⁻¹, em 1500-1550 cm⁻¹ e em aproximadamente 1100 cm⁻¹ (estiramentos R-O-R e Si-O)¹⁰⁴.

Na região de 2800-2950 cm⁻¹ foi observado um aumento na intensidade de absorção para a amostra de MDI+POSS, devido à maior quantidade em massa de estruturas do tipo CH_n (n = 1, 2 ou 3), em função dos grupos laterais isooctila presentes nas moléculas de POSS. Na região de 1700 cm⁻¹, a substituição do BDO pelo POSS deslocou o pico para menores valores de número de onda (pico a aproximadamente 1650 cm⁻¹ para a amostra MDI+POSS). A absorção em 1700 cm⁻¹ para o MDI+BDO indica a ocorrência de ligações de hidrogênio

ordenadas entre os grupos uretano; absorções em maiores valores de número de onda (maior que 1720 cm^{-1}) indicam desordem ou ausência de ligações de hidrogênio entre os grupos uretano ¹⁰⁵. O deslocamento da absorção referente à amida I para menores valores de comprimento de onda para a amostra MDI+POSS pode estar relacionado a um aumento na quantidade de ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos desta amostra, uma vez que os grupos silanol presentes no POSS encontram-se muito próximos (no vértice aberto da gaiola de POSS). Além disso, a grande flexibilidade da ligação Si-O ¹⁰⁶ pode ocasionar um deslocamento na absorção dos grupos amida I e amida II, após a reação dos grupos silanol com grupos isocianato. A maior quantidade de ligações Si-O presentes na amostra MDI+POSS justifica a absorção mais larga do que aquela observada para o MDI+BDO, na região de 1100 cm^{-1} .

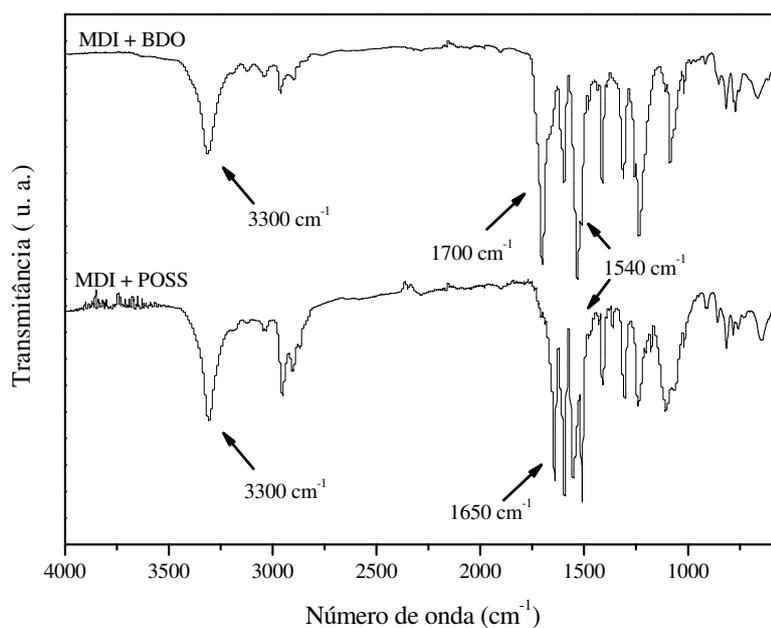


Figura 31. Espectros de infravermelho das amostras MDI+BDO e MDI+POSS

A Figura 32 apresenta os termogramas de TGA dos extensores de cadeia (BDO e POSS) e dos polímeros de referência obtidos a partir da reação destes extensores com o MDI.

A amostra de MDI+POSS apresentou comportamento de degradação diferenciado da amostra de MDI+BDO. O polímero com BDO apresentou perda de massa em menor temperatura, e maior valor de massa residual. Isto pode estar relacionado com a ausência de

reticulação na amostra MDI+BDO, bem como a maior quantidade de anéis aromáticos nesta amostra, visto que é necessária menor quantidade mássica de BDO do que de POSS para que ocorra a reação de todos os grupos NCO presentes em uma determinada quantidade de MDI.

O primeiro evento de perda de massa observado para o POSS deve estar relacionado à degradação de grupos funcionais silanol (próximo a 200°C), enquanto a segunda perda de massa ocorre devido à degradação das ramificações isooctila e da gaiola de Si-O.

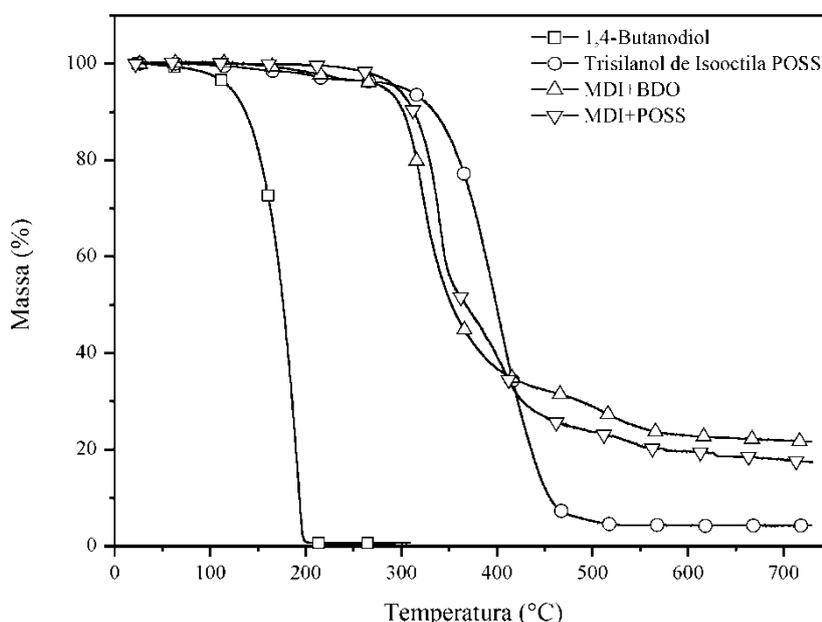


Figura 32. Perda de massa em função da temperatura para os extensores de cadeia e os polímeros de referência (10 °C min⁻¹, N₂)

A Figura 33 apresenta os resultados de DTG dos extensores de cadeia e dos polímeros de referência. A amostra de MDI+POSS apresenta duas etapas principais de degradação, associadas à degradação inicial de segmentos derivados do MDI, seguido da decomposição de estruturas derivadas do POSS, visto que o segundo pico de DTG observado na amostra MDI+POSS se apresenta sobreposto à temperatura observada para o pico de DTG do POSS puro. Além disso, o primeiro pico de DTG da amostra MDI+POSS encontra-se numa temperatura maior do que o pico observado para o MDI+BDO, mostrando maior estabilidade térmica para a amostra contendo POSS.

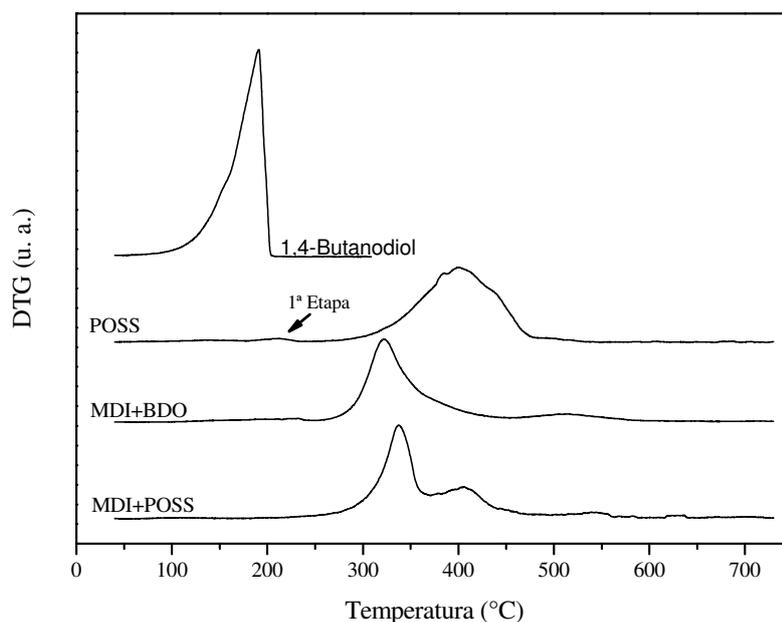


Figura 33. Derivada da perda de massa (DTG) dos extensores de cadeia e dos polímeros de referência (10 °C min⁻¹, N₂)

6.3 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DE TPU CONTENDO POSS EM DSC

Com o objetivo de avaliar a influência da incorporação e aumento do teor de POSS na cinética de polimerização, foram realizados ensaios dinâmicos de DSC, e a energia de ativação de polimerização foi determinada através do método de FWO para as amostras descritas na Tabela 2.

A Figura 34 apresenta os termogramas de DSC das amostras de TPU-BDO e TPU com diferentes teores de POSS estudadas no DSC, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A reação de polimerização foi exotérmica, apresentando um pico de liberação de energia próximo a 75°C para as amostras ensaiadas a 10 °C min⁻¹. Os termogramas de DSC das amostras realizados nas taxas de aquecimento de 5, 20 e 30 °C min⁻¹ apresentaram resultados similares àqueles da Figura 34.

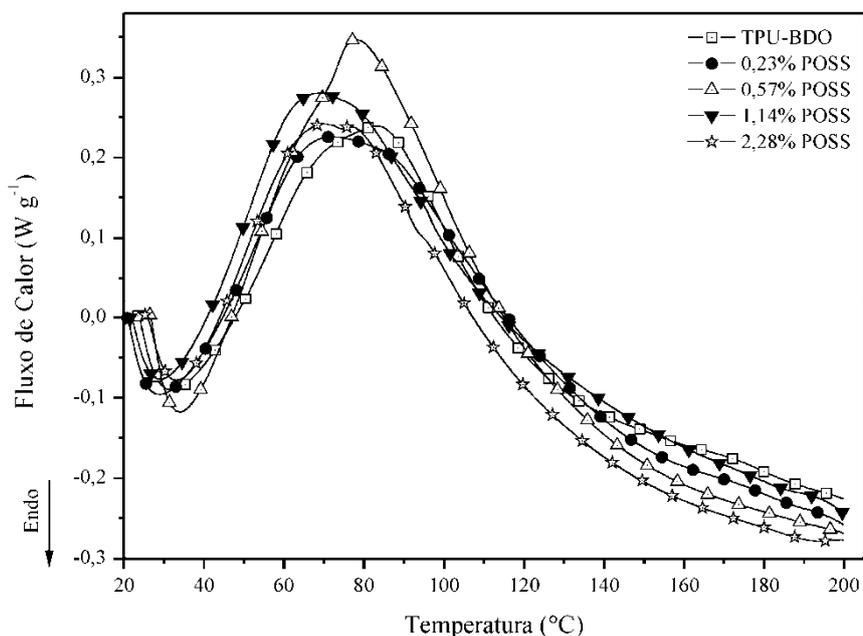


Figura 34. Termogramas de DSC das amostras sintetizadas no calorímetro exploratório diferencial (DSC) ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)

A partir dos termogramas das amostras de TPU contendo diferentes teores de POSS, estudadas em DSC a diferentes taxas de aquecimento, foram obtidos os dados de conversão do processo de polimerização (α). A Figura 35 apresenta os resultados de α em função da temperatura para a amostra TPU-BDO; as demais amostras apresentaram comportamento similar. Foi observado que um aumento no valor da taxa de aquecimento ocasionou um aumento na temperatura observada para os mesmos valores de α .

A Figura 36 apresenta os resultados de $\log \Phi$ vs. $1/T$ em diferentes valores de α para a amostra de TPU-BDO. As demais amostras apresentaram comportamento semelhante. A partir dos coeficientes angulares dos ajustes lineares obtidos para cada valor de conversão (α), foram obtidos os valores de energia de ativação (E_a) do processo de polimerização no DSC para os TPUs contendo POSS estudados (Tabela 6 e Figura 37). A amostra contendo 2,28% de POSS foi analisada em duplicata (2,28% POSS 1 e 2,28% POSS 2). Os valores encontrados para os coeficientes de correlação (r) dos ajustes lineares ficaram próximos à unidade.

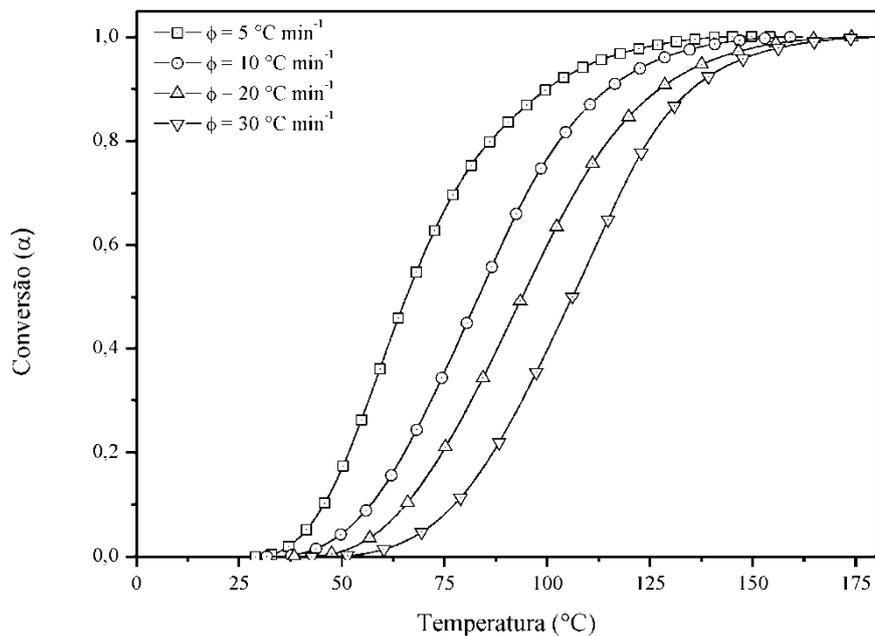


Figura 35. Conversão (α) do processo de polimerização em função da temperatura para a amostra TPU-BDO estudada em DSC

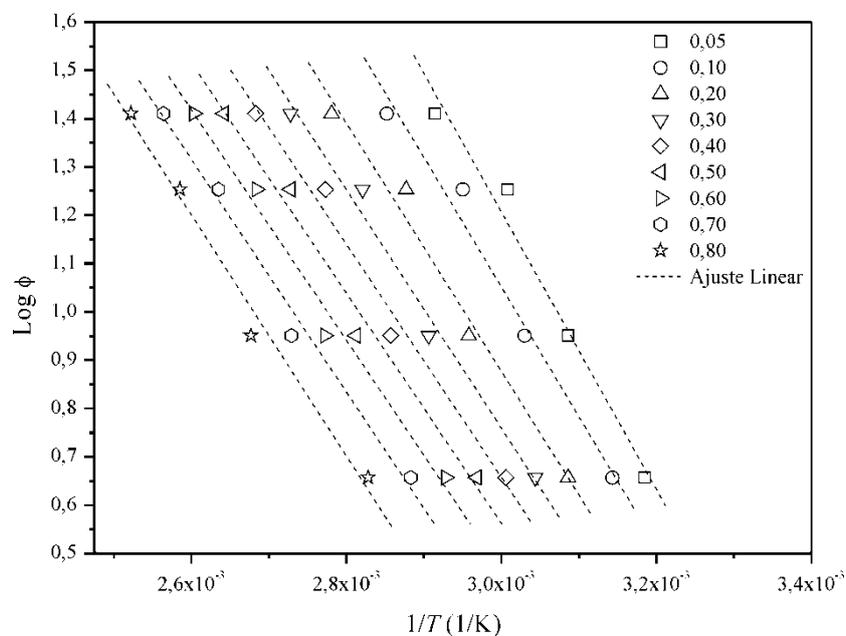


Figura 36. $\text{Log } \Phi$ vs. $1/T$ em diferentes valores de α para a amostra de TPU-BDO estudada em DSC

Tabela 6. Energia de ativação de polimerização para os TPUs contendo POSS estudados em DSC

α	TPU-BDO		0,23% POSS		0,57% POSS		1,14% POSS		2,28% POSS 1		2,28% POSS 2	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	r										
0,05	52,2	-0,9893	51,6	-0,9897	56,5	-0,9835	52,3	-0,9902	62,6	-0,9954	56,8	-0,9886
0,10	48,8	-0,9902	49,3	-0,9929	53,9	-0,9875	49,8	-0,9942	58,3	-0,9972	54,8	-0,9933
0,20	46,7	-0,9915	47,6	-0,9948	52,1	-0,9892	47,8	-0,9967	54,4	-0,9986	52,2	-0,9971
0,30	45,0	-0,9928	46,9	-0,9958	50,5	-0,9891	46,4	-0,9983	52,7	-0,9992	50,9	-0,9983
0,40	43,9	-0,9920	46,3	-0,9945	49,8	-0,9892	45,9	-0,9994	51,5	-0,9990	49,9	-0,9992
0,50	43,4	-0,9914	46,3	-0,9934	49,1	-0,9918	45,3	-0,9996	51,0	-0,9993	49,6	-0,9995
0,60	43,4	-0,9925	46,5	-0,9916	48,9	-0,9927	45,4	-0,9998	51,2	-0,9989	50,2	-0,9998
0,70	43,8	-0,9940	47,9	-0,9884	49,8	-0,9937	46,1	-0,9999	52,3	-0,9981	51,5	-0,9995
0,80	45,4	-0,9933	52,0	-0,9834	51,4	-0,9942	47,3	-0,9996	54,5	-0,9964	54,3	-0,9974

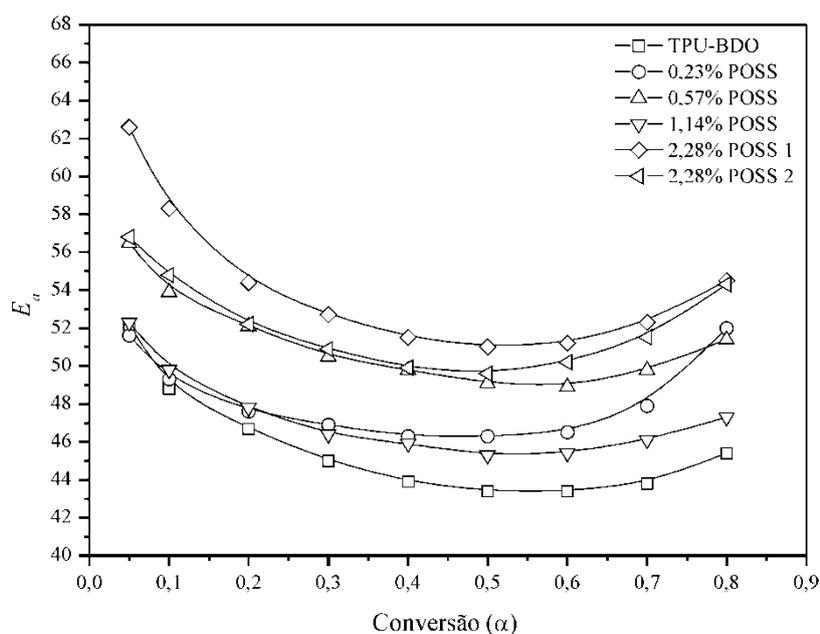


Figura 37. Energia de ativação (E_a) de polimerização em função da conversão para os TPUs contendo POSS estudados em DSC

Apesar da diferença de valores de E_a entre as amostras contendo 2,28% de POSS, foi observada uma tendência de aumento nos valores de E_a para as amostras contendo POSS. Este comportamento pode estar associado ou à formação de aglomerados de POSS ou à diminuição da mobilidade molecular em função o tamanho das moléculas de POSS. A

formação de aglomerados de POSS pode aumentar os valores de E_a de polimerização, visto que grupos silanol podem permanecer indisponíveis para reagirem com os grupos isocianato, modificando a cinética de polimerização; além disso, a redução da quantidade de grupos hidroxila diminui o efeito catalítico (como base de Lewis) encontrado devido à presença destes grupos funcionais⁹. Já a ocorrência de elevada dispersão das moléculas de POSS pode ocasionar um aumento no valor de E_a devido à restrição imposta pela presença das gaiolas de POSS no sistema¹⁰⁷.

Na Figura 37, foi observado que todas as amostras apresentaram maiores valores de E_a , durante o início do processo de polimerização, e apresentaram uma queda dos valores de E_a com a progressão da conversão (até $\alpha \approx 0,5$), provavelmente devido ao calor gerado pela própria reação, bem como devido ao efeito catalítico dos grupos uretano formados. As amostras apresentaram uma tendência de aumento dos valores de E_a após $\alpha = 0,5$, devido à restrição de movimento e difusão de moléculas com o aumento da viscosidade do sistema^{9,24}.

6.4 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DE TPU CONTENDO POSS EM REÔMETRO OSCILATÓRIO

Para avaliar a influência da incorporação e aumento do teor de POSS na cinética de polimerização, foram realizados ensaios isotérmicos em reômetro oscilatório, e a energia de ativação de polimerização foi determinada.

A Figura 38 apresenta os resultados do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') em função do tempo, para as amostras TPU-BDO estudadas no reômetro oscilatório. As demais amostras apresentaram comportamentos semelhantes. Foi observado que o aumento da temperatura de síntese aumentou a taxa de reação, diminuindo o tempo onde os módulos atingem o seu valor máximo. Somente as temperaturas de 25, 30, 40 e 50°C apresentaram resultados satisfatórios para a avaliação da cinética de polimerização; os ensaios realizados a 60 e 70°C apresentaram uma elevada taxa de reação, impedindo a determinação precisa do tempo de reação onde $G' = G''$. Como foi utilizada uma tensão de cisalhamento constante de 1 Pa, o aumento da viscosidade em função da conversão tornou esta tensão muito baixa para que as amostras pudessem continuar sendo analisadas, o que ocasionou ruídos nas curvas de G' e G'' para tempos elevados. A partir da Figura 38, foram obtidos os valores de tempo onde G' é igual a G'' . O ponto onde $G' = G''$ é frequentemente chamado de ponto de gel^{28,91}.

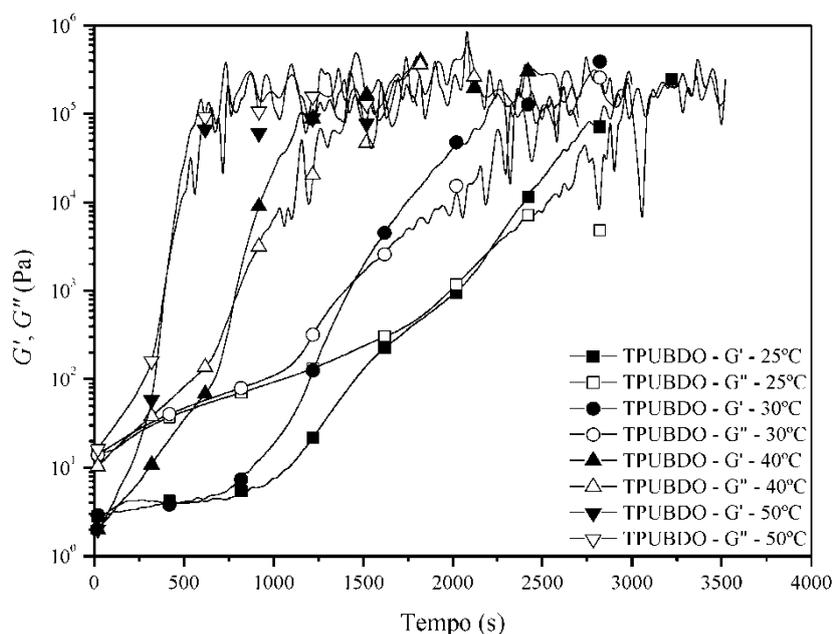


Figura 38. G' e G'' em função do tempo de síntese no reômetro oscilatório para a amostra TPU-BDO (1 Hz, 1 Pa, N_2)

A Figura 39 apresenta os resultados do logaritmo natural do tempo onde $G' = G''$ ($\ln t_{G'=G''}$) das amostras sintetizadas em reômetro oscilatório, em função do inverso da temperatura de síntese ($1/T$). Utilizando os resultados de coeficiente angular obtidos a partir dos ajustes lineares, foram determinados os valores de energia de ativação de polimerização, utilizando a equação de Arrhenius (Eq. 9). Os valores de E_a de polimerização em reômetro oscilatório estão descritos na Tabela 7.

Foi observado que a incorporação de POSS em níveis maiores do que 0,57% de POSS aumentou a energia de ativação de polimerização, devido a um possível impedimento estérico promovido pela presença das gaiolas de poliedro, bem como pode estar relacionado com um efeito retardante causado pelo POSS. Assim, tanto uma dispersão das moléculas de POSS quanto a formação de aglomerados deste componente podem ocasionar aumento nos valores de E_a de polimerização.

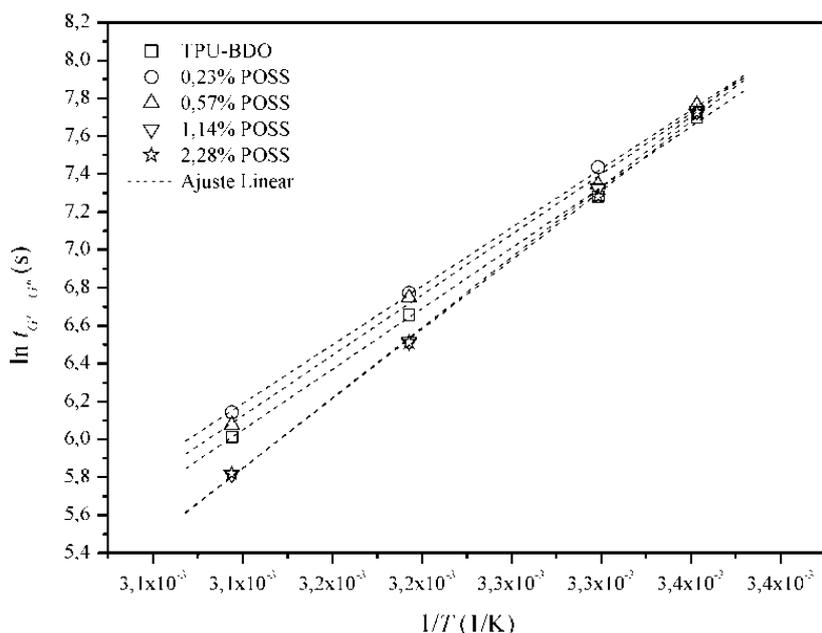


Figura 39. $\ln t_{G' = G''}$ vs. $1/T$ para as amostras de TPU contendo POSS estudadas em reômetro oscilatório

Tabela 7. Resultados de energia de ativação de polimerização para os polímeros sintetizados em reômetro oscilatório

Amostra	E_a (kJ mol ⁻¹)	r
TPU-BDO	53,2	0,9993
0,23% POSS	51,5	0,9997
0,57% POSS	53,1	0,9989
1,14% POSS	61,7	0,9998
2,28% POSS	60,8	0,9997

Uma vez que o ponto onde G' se iguala a G'' ocorre aproximadamente na metade do processo de polimerização ($\alpha = 0,5$)⁹¹, estes valores de energia são característicos desta etapa da síntese. Visto que estas amostras foram preparadas através de misturas manuais e analisadas em baixa amplitude de deformação, o nível de cisalhamento obtido não se compara com aquele das amostras sintetizadas em reômetro de torque ou em extrusora.

6.5 SÍNTESE DE TPU CONTENDO POSS EM PROCESSO CONTÍNUO

6.5.1 Processo de Extrusão Reativa

Como a temperatura de 70°C gerou menor quantidade de reações laterais, conforme observado nos resultados dos polímeros sintetizados em batelada, esta temperatura foi utilizada ao longo de todo o comprimento do cilindro da extrusora. Além disso, o pré-polímero comercial forneceu TPUs contendo fases rígidas e flexíveis mais definidas, conforme os resultados de TGA, e foi selecionado para a síntese dos poliuretanos obtidos em processo contínuo, por extrusão reativa.

A Tabela 8 apresenta os resultados do processo de calibração das bombas dosadoras, bem como os resultados de índice de NCO, durante o processo de síntese em extrusora de dupla-rosca.

Os resultados demonstraram que foi obtido um valor de índice de NCO próximo àquele desejado (índice de NCO \approx 98)⁷⁵.

Tabela 8. Calibração das bombas dosadoras utilizadas no processo de extrusão reativa e índice de NCO teóricos

Amostra	Vazão Pré-pol. (g min ⁻¹)	Vazão BDO (g min ⁻¹)	Índice de NCO
TPU-BDO	39,4 \pm 0,2	7,62 \pm 0,06	97,6
0,23% POSS	39,6 \pm 0,2	7,64 \pm 0,03	98,1
0,57% POSS	40,6 \pm 0,2	7,72 \pm 0,02	97,8
1,14% POSS	41,5 \pm 0,3	7,72 \pm 0,04	98,9
2,28% POSS	40,5 \pm 0,5	7,70 \pm 0,01	97,4

6.5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo

A Figura 40 apresenta os espectros de infravermelho, obtido por ATR, do 1,4-butanodiol, do pré-polímero comercial, e do TPU-BDO sintetizado em processo contínuo. A obtenção do poliuretano pode ser verificada pela presença da vibração de NH a aproximadamente 3300 cm⁻¹, a banda de amida I (deformação axial de C=O) presente na forma de ombro a aproximadamente 1700 cm⁻¹, e a absorção de amida II (deformação angular de NH) a aproximadamente 1540 cm⁻¹^{102,103}. Também foi observado que o processo de

extrusão reativa promoveu uma redução significativa na intensidade de banda de absorção associada aos grupos NCO livres (próximo a 2270 cm^{-1}) para o polímero, comparado com o pré-polímero, bem como há um aumento significativo nas absorções em 3300 , 1700 e 1050 cm^{-1} , relacionadas aos grupos NH e C-O^{104,108}.

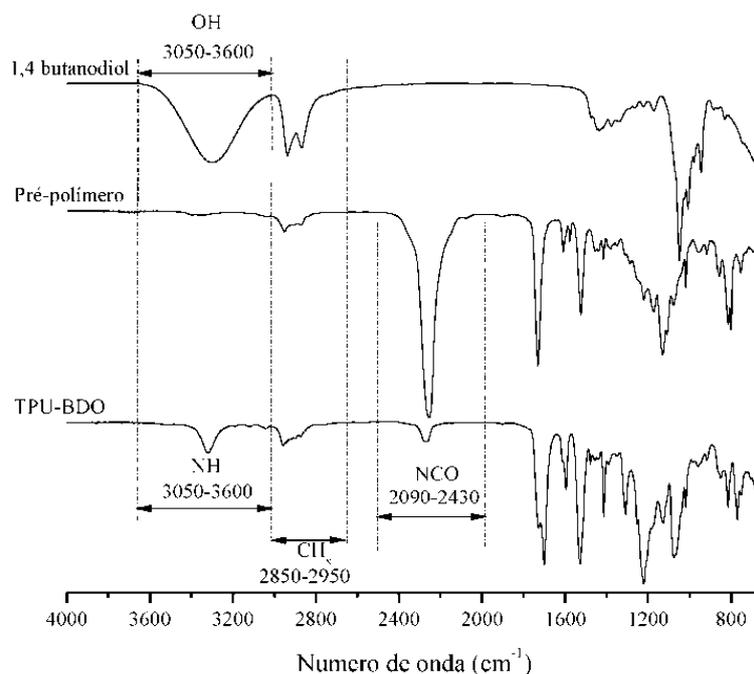


Figura 40. Espectros de infravermelho do 1,4-butanodiol, do pré-polímero e do TPU-BDO sintetizado em processo contínuo

A Figura 41 apresenta o espectro de infravermelho do trisilanol de isoocila (POSS); pode-se observar a presença de bandas características de grupos R-OH, R-O-R' e CH_n ¹⁰⁴, onde R e R' podem ser compostos de átomos de Si ou C.

A Figura 42 apresenta os espectros de infravermelho das amostras sintetizadas em processo contínuo, via extrusão reativa, logo após a retirada do polímero da extrusora, e após o processo de pós-cura a 90°C , durante 24 horas. Observou-se que após a síntese do polímero na extrusora, há uma absorção significativa na região de 2270 cm^{-1} , indicando a presença de grupos NCO livres (não-reagidos)^{28,103,104,108}. Após o processo de pós-cura, o pico característico de NCO praticamente desapareceu (indicado pelas setas, na Figura 42), evidenciando um aumento na conversão do polímero devido ao pós-tratamento. Em todos os espectros das amostras, as bandas características da formação do poliuretano estão

evidenciadas. Além disso, a incorporação e o aumento da quantidade de POSS não promoveram modificações significativas nos espectros, devido à sobreposição de bandas características do polímero e do POSS utilizado.

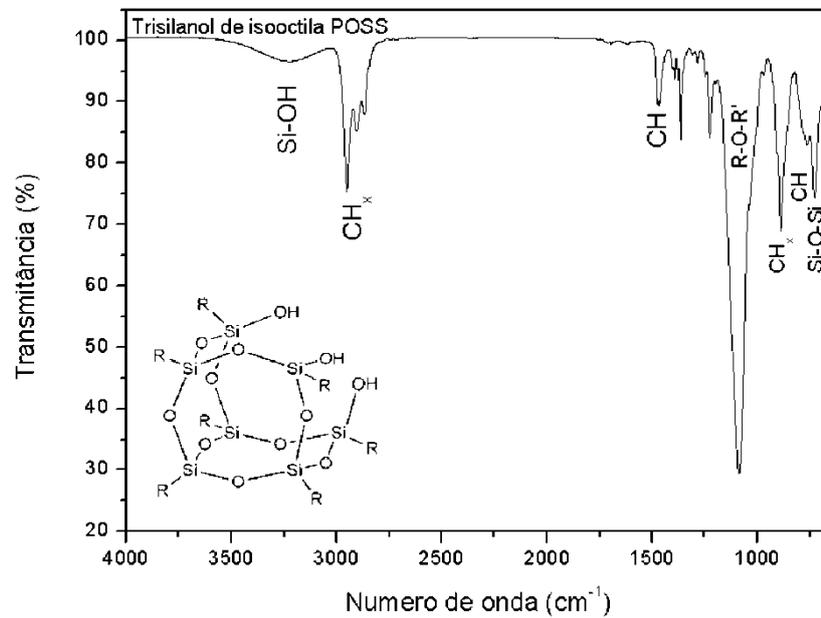


Figura 41. Espectro de infravermelho do trisilanol de isooctila (POSS)

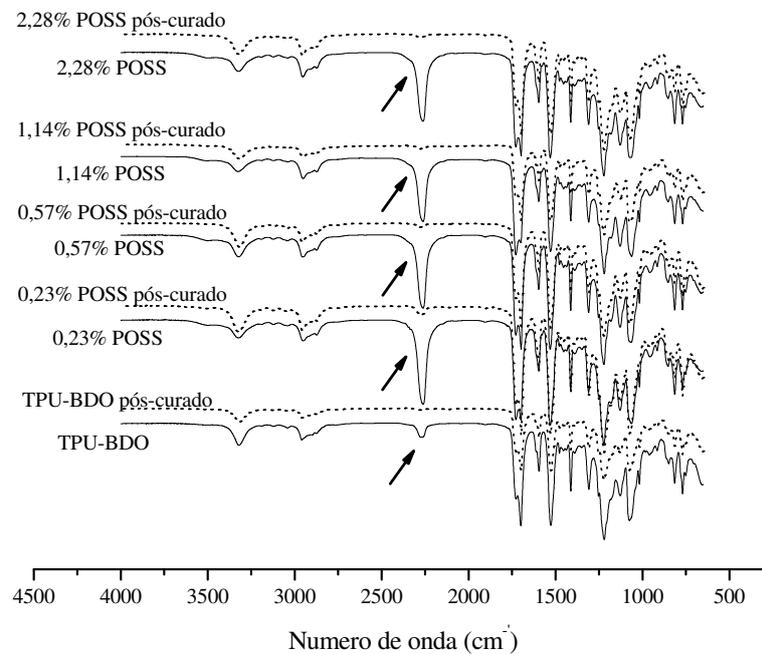


Figura 42. Espectros de infravermelho dos TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo, antes e após o processo de pós-cura

6.5.3 Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo

Os resultados encontrados a partir das análises de SEC dos TPUs contendo diferentes teores de POSS, obtidos via extrusão reativa, estão ilustrados na Tabela 9. Foram determinados os valores de massa molecular numérica média (M_n), massa molecular ponderal média (M_w) e a polidispersão das amostras (PD), em dois diferentes detectores, através do índice de refração (RI) e ultravioleta (UV). A amostra TPU-BDO foi analisada em duplicata (TPU-BDO 1 e TPU-BDO 2).

Tabela 9. M_n , M_w e polidispersão das amostras obtidas em extrusora

Amostra	Detector	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g mol ⁻¹)	PD
TPU-BDO 1	UV	28590	122610	4,3
	RI	28630	124770	4,4
TPU-BDO 2	UV	36420	166570	4,6
	RI	37090	167490	4,5
0,23% POSS	UV	33280	154250	4,6
	RI	32380	157260	4,9
0,57% POSS	UV	35200	159090	4,5
	RI	35250	162340	4,6
1,14% POSS	UV	24150	88680	3,7
	RI	24000	85610	3,6
2,28% POSS	UV	31200	131750	4,2
	RI	31200	134960	4,3

A partir da Tabela 9, foi observado que houve uma variação significativa entre as amostras TPU-BDO 1 e TPU-BDO 2, indicando que provavelmente o processo de dosagem dos componentes durante a síntese em extrusão apresentou variabilidade significativa, ocasionando um polímero com uma variação considerável de massa molecular. Contudo, os resultados de M_n e M_w mostraram que o processo de extrusão é capaz de sintetizar polímeros de alta massa molar, adequados à aplicações industriais.

Os valores de polidispersão se apresentaram, em geral, acima de 4. Para polimerizações em etapas, os valores de PD são próximos a 2 quando o sistema atinge elevadas conversões¹⁰⁶. Geralmente, a polidispersão aumenta quando a reatividade dos grupos funcionais varia com o tamanho da cadeia polimérica¹⁰⁹. Da mesma forma, um aumento na reatividade de um grupo funcional de um reagente bifuncional após a reação do outro grupo resulta em um aumento na polidispersão^{109,110}. Além disso, reações de

ramificação e reações de degradação que ocasionam o término do crescimento da cadeia podem ocasionar um aumento significativo na distribuição de massas moleculares¹⁰⁹.

Assim, os valores de PD observados nas amostras obtidas em extrusora podem estar relacionados a diferentes reatividades dos grupos isocianato, hidroxila e uretano presentes nos sistemas; os grupos uretano podem atuar como grupos funcionais de menor reatividade, visto que o isocianato pode reagir com estes grupos, formando grupos alofanato (Figura 3). Além disso, os polímeros foram obtidos a partir de um pré-polímero que já apresenta uma distribuição de massa molecular, o que pode afetar a reatividade dos grupos isocianato. Finalmente, apesar de ser esperada a ausência de formação de grupos alofanato, a ocorrência destas reações pode ocasionar ramificações, influenciando a polidispersão.

A incorporação de POSS praticamente não alterou os valores de massa molecular e de polidispersão, considerando a variação entre as amostras TPU-BDO 1 e TPU-BDO 2. Provavelmente, a pequena quantidade de grupos funcionais silanol presentes neste sistema exerceram pouca influência no processo de crescimento da cadeia.

Conforme a Tabela 9, a amostra contendo 1,14% de POSS apresentou os menores valores de massa molecular e a menor polidispersão. Este resultado pode estar associado a um erro experimental ou a uma modificação na estequiometria do sistema. Foi observado na Tabela 8 que esta amostra apresentou o maior índice médio de NCO, o que pode ter alterado o processo de polimerização.

6.5.4 Difração de Raios-X (DRX) dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo

As Figuras 43 e 44 apresentam os difratogramas das amostras obtidas via extrusão reativa, na forma de pós e na forma de filmes, respectivamente. Foi observado que as amostras na forma de pós, obtidos a partir da moagem das amostras pós-curadas em moinho criogênico de alta energia, evidenciaram os picos cristalinos do TPU, enquanto as amostras na forma de filmes, obtidas pela moldagem dos poliuretanos a uma temperatura de 200°C somente mostraram picos alargados.

Análises anteriores de difração de raios-X de poliuretanos mostraram difratogramas semelhantes àqueles encontrados nas Figuras 43 e 44, apresentando um pico alargado em $2\theta \approx 20^\circ$ ¹¹¹⁻¹¹⁹.

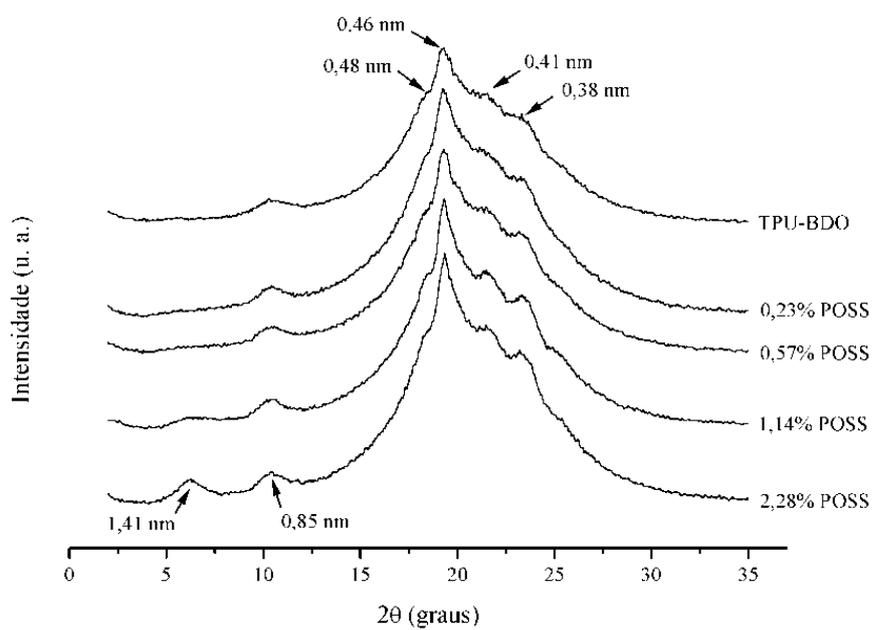


Figura 43. Difratoograma dos TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo, na forma de pó

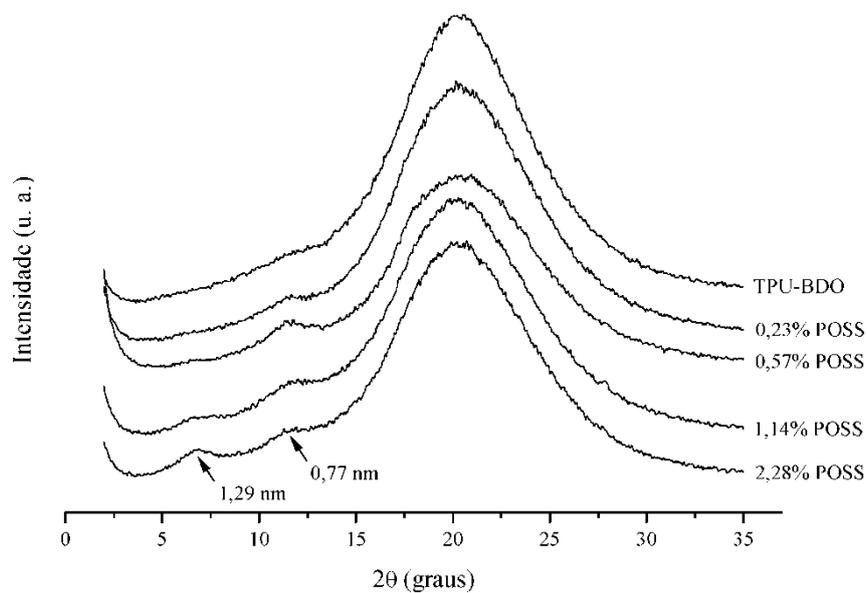


Figura 44. Difratoograma dos TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo, na forma de filmes

Provavelmente, tanto o processo de moagem de alta energia quanto o processo de moldagem para a obtenção dos filmes ocasionou um rearranjo cristalino, modificando os difratogramas de raios-X. Porém, o processo de moagem também pode ter modificado a morfologia e a cristalinidade das amostras. Nunes e colaboradores ¹¹¹, estudando poliuretanos derivados de MDI, um poliálcool poliéster e 1,4-butanodiol com ou sem a incorporação de sílica, observaram que o aumento no grau de estiramento de amostras de poliuretano promoveu a formação de picos em amostras de poliuretano, devido à cristalização de segmentos flexíveis sob tensão.

Além disso, Nunes e colaboradores ¹¹¹ afirmam que um pico de 2θ próximo a 12° é observado em poliuretanos contendo elevadas quantidades de segmentos rígidos; Trovati e colaboradores ¹⁰² observaram que o pico a 11° é observado em poliuretanos semirrígidos e rígidos, e a intensidade deste pico aumenta com o aumento da quantidade de fase rígida e da cristalinidade. Wang ¹¹⁹ estudou poliuretanos fluorados por difração de raios-X, e observou que a presença de um pico de 2θ próximo a 14° em poliuretanos a base de diisocianato de hexametileno (HDI), poli(óxido de tetrametileno) e butanodiol está relacionado com a reflexão da estrutura de repetição do eixo cristalino dos segmentos rígidos (eixo- c), dependendo da estrutura dos segmentos rígidos e do ângulo de inclinação. A Figura 45 apresenta a projeção do plano- ac para a estrutura proposta do plano estendido de segmentos rígidos compostos de MDI e BDO ¹²⁰. Portanto, os picos observados em $2\theta \approx 12-13^\circ$ estão associados com a cristalinidade dos segmentos rígidos dos TPU estudados.

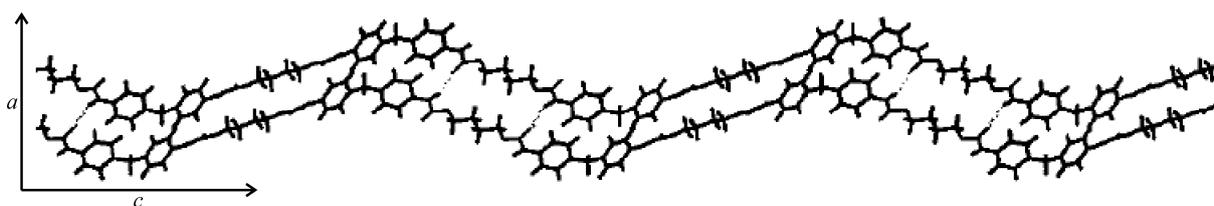


Figura 45. Projeção da estrutura proposta para o plano estendido ac dos segmentos rígidos compostos de MDI e BDO (adaptado de ¹²⁰)

Wang e Wei ¹¹⁸ e Wang ¹¹⁹ observaram que a presença de picos com $d = 0,47$ nm, $0,42$ nm e $0,39$ nm em poliuretanos contendo segmentos rígidos de HDI e 1,4-butanodiol estão relacionados a várias distâncias laterais entre segmentos rígidos vizinhos, onde com o aumento do comprimento dos segmentos flexíveis houve um aumento da intensidade dos picos de 2θ entre 18 e 23° . Assim, o aumento na definição da forma dos picos encontrados nestes ângulos na Figura 44, observados para as amostras com mais do que $0,23\%$ de POSS,

podem estar relacionados com um aumento na separação de fases e consequente modificação no arranjo cristalino.

Nas Figuras 43 e 44, também foi observada a presença de um pico alargado nas amostras contendo mais do que 0,23% de POSS ($2\theta \approx 6,3^\circ$; distância interplanar $d \approx 1,4$ nm), indicando a presença de um novo arranjo associado à incorporação deste material. Wang e Wei ¹¹⁸ estudaram o efeito do comprimento dos segmentos flexíveis nas propriedades de poliuretanos fluorados, e observaram o espaçamento cristalino do eixo-*c* dos segmentos cristalinos fluorados é praticamente o dobro ($d = 1,4$ nm) daquele observado para os poliuretanos baseados em butanodiol (sem a presença de flúor; $d = 0,63$ nm). Diversos estudos realizados com oligômeros poliédricos de silsesquioxano mostraram que há um pico cristalino característico de diversas estruturas do POSS em 2θ entre de $6,0^\circ$ e $9,0^\circ$ ^{70,113,121-123}. Wang e colaboradores ¹²¹ estudaram poliuretanos compostos de MDI, policaprolactona diol e 1,4-butanodiol, contendo ou não 1,2-propanodiol-isobutil POSS, e observaram dois picos relacionados à policaprolactona, em $2\theta = 6,7^\circ$ e $2\theta = 21,0^\circ$; estes autores também observaram que um aumento na quantidade de POSS (até 6% em massa) ocasionou um aumento no valor do pico de 2θ , de $6,7^\circ$ para $7,1^\circ$, deslocando-se para valores mais próximos daqueles observados para o POSS puro, indicando a formação de nanocristais de POSS na fase rígida dos poliuretanos. Nanda e colaboradores ¹¹³ estudaram dispersões aquosas de poliuretano e POSS preparadas por polimerização em solução, e observaram que o halo amorfo centrado em $2\theta = 8,6^\circ$ foi indicativo da presença de POSS, que atuou ou causando algum tipo de ordem adicional ou, mais provavelmente, aumentando o volume da fase rígida. Bliznyuk e colaboradores ⁶⁹ observaram a presença de domínios nanométricos ricos em POSS em poliuretanos baseados em polioli-poliéter, observando ordem para-cristalina entre estes domínios.

Assim, os resultados das Figuras 43 e 44 indicam que as moléculas de POSS estão afetando o arranjo cristalino da fase rígida, possivelmente formando uma nova fase composta de aglomerados de partículas (*clusters*) de POSS. Estes aglomerados são formados devido a diferença de polaridade entre as moléculas de POSS, os segmentos rígidos e flexíveis, e a partir de um determinada quantidade de POSS (há um limite de solubilidade). Portanto, através das análises de raios-X, que demonstraram a formação de um halo próximo a $6,3^\circ$ para as amostras com mais do que 0,23% de POSS, pode-se estimar que o limite de solubilidade do POSS nos TPU estudados está próximo de 0,57% em massa.

6.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo

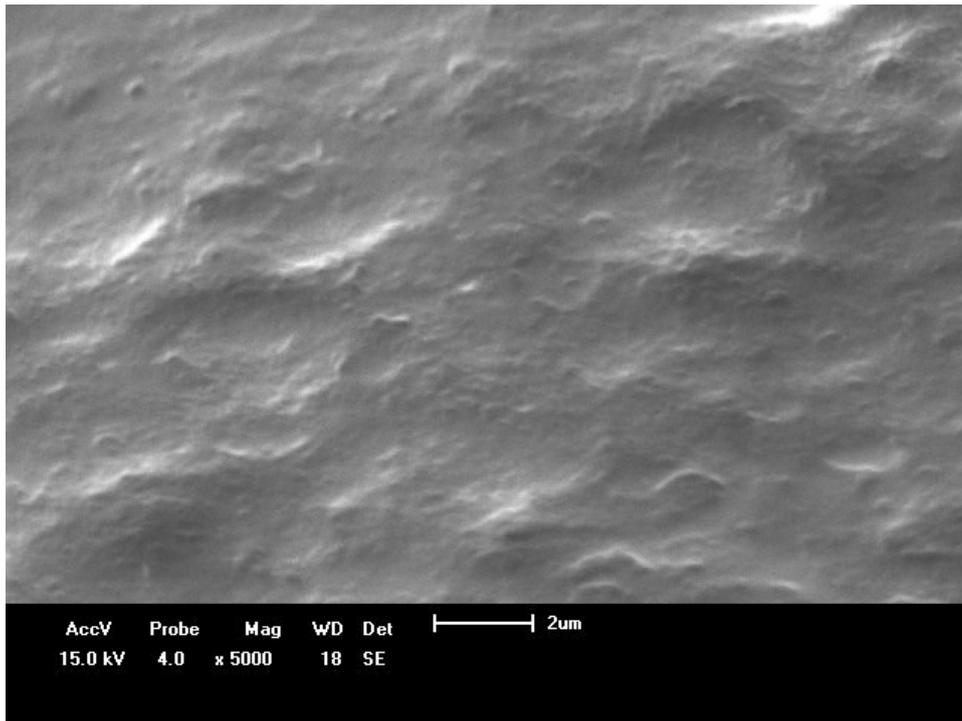
As Figuras 46 e 47 apresentam as micrografias das análises de MEV para as amostras de TPU contendo diferentes teores de POSS, obtidas via extrusão reativa.

A Figura 46 mostrou que a incorporação de somente 0,23% de POSS e o aumento na quantidade deste material, provavelmente promoveu a formação de uma nova fase, observada na forma de domínios dispersos nas amostras. O aumento na quantidade de POSS promoveu um aumento na quantidade de domínios característicos da nova fase, bem como ocasionou um aumento no diâmetro dos domínios dispersos. Estes resultados corroboram aqueles observados por DRX.

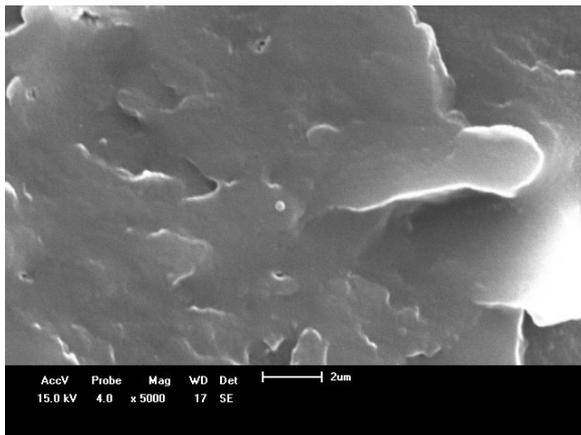
A Figura 47 apresenta as micrografias para a amostra com 2,28% de POSS, em diferentes ampliações. A partir de uma ampliação de 1000 x (Figura 47 b), foi possível observar a dispersão de prováveis domínios da nova fase (indicados através de setas), que apresentaram diferentes diâmetros (entre 500 e 1500 nm).

Nanda e colaboradores ¹¹³ estudaram dispersões aquosas de poliuretano/POSS, e observaram a presença de domínios de POSS com tamanho médio de 100-120 nm em amostras com 10% em massa de POSS, e atribuíram a formação de agregados de POSS ao solvente utilizado (acetona). Segundo Hartmann-Thompson ¹²⁴, o limite de solubilidade dos POSS em polímeros geralmente se encontra entre 5-10% em massa. Porém, a síntese em massa pode deslocar o limite de solubilidade das moléculas de POSS para valores significativamente menores. Sánchez-Soto e colaboradores ¹²⁵ estudaram misturas no estado fundido entre policarbonato e POSS, e observaram a presença de domínios de POSS em amostras com 2,5% deste material. Bliznyuk e colaboradores ⁶⁹ estudaram poliuretanos contendo POSS funcionalizados com grupos amina ou hidroxila, e observaram a formação de domínios nanométricos ricos em moléculas de POSS, mesmo em amostras com 1,9% em massa de POSS. Estes autores não estudaram amostras com menores quantidades de POSS.

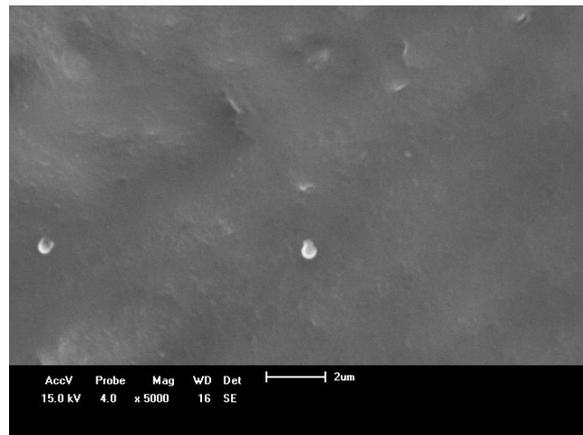
A Figura 48 apresenta a distribuição de silício na amostra contendo 2,28% de POSS, obtido pela análise de energia dispersiva de raios-X (EDS). A Figura 48 mostrou que o POSS apresentou elevada dispersão na amostra, conforme observado pela presença de silício distribuído uniformemente na amostra. Assim, a reação entre isocianatos e grupos silanol impediram a formação de domínios exclusivamente formados por POSS, aumentando a dispersão das moléculas do oligômero poliédrico de silsesquioxano e evitando a concentração localizada de átomos de silício.



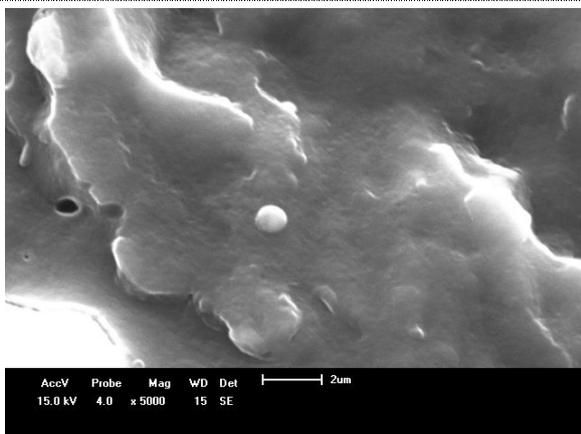
a) TPU-BDO



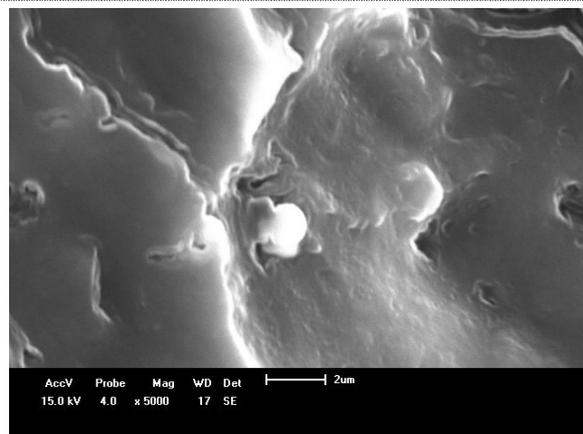
b) 0,23% POSS



c) 0,57% POSS

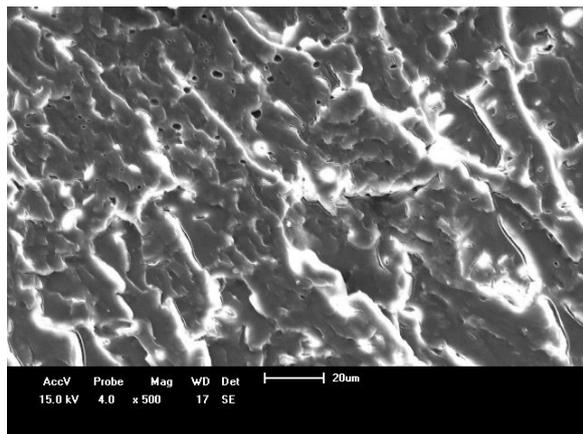


d) 1,14% POSS

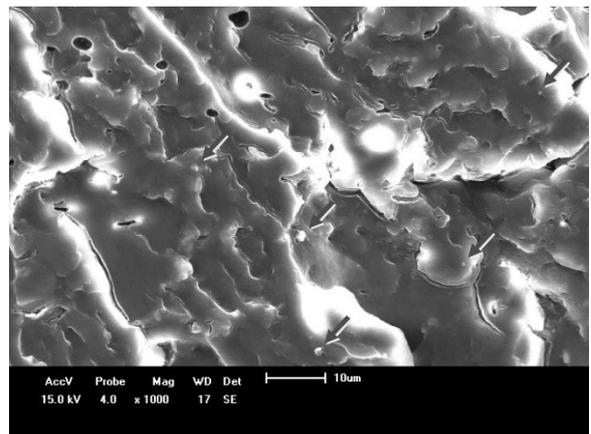


e) 2,28% POSS

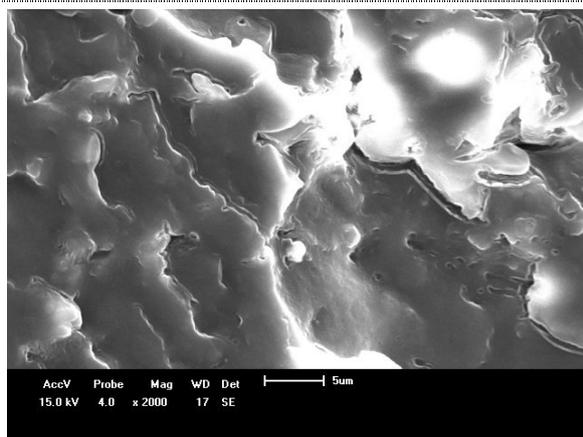
**Figura 46. Micrografias dos TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo; 5000x;
a) TPU-BDO; b) 0,23% POSS; c) 0,57% POSS; d) 1,14% POSS; e) 2,28% POSS**



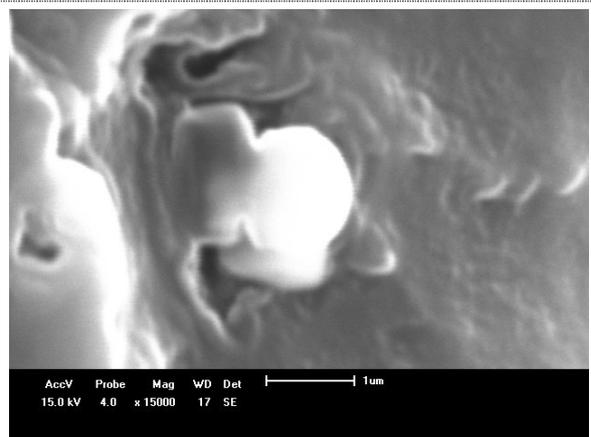
a) 2,28% POSS – 500x



b) 2,28% POSS – 1000x



c) 2,28% POSS – 2000x



d) 2,28% POSS – 15000x

Figura 47. Micrografias da amostra 2,28% POSS em diferentes ampliações: a) 500 x; b) 1000 x; c) 2000 x; d) 15000 x

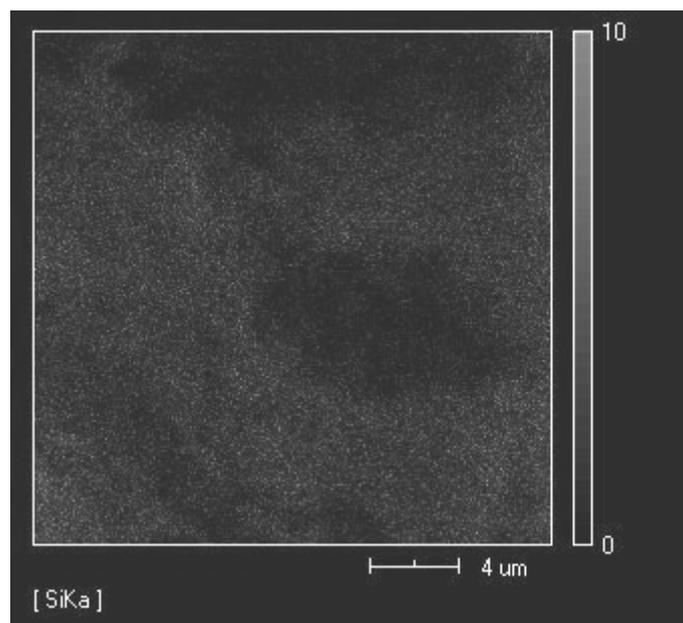


Figura 48. Distribuição de silício na amostra 2,28% POSS, obtido por EDS

6.5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo

As Figuras 49 a 54, e as Tabelas 10 e 11 apresentam os resultados de DSC das amostras de TPU contendo diferentes teores de POSS, obtidas via extrusão reativa, após a etapa de pós-cura.

Foi observada a presença de duas transições de segunda ordem nos ciclos de aquecimento das amostras: uma menos significativa em uma temperatura entre -14 e -22°C, e outra mais expressiva entre 10 e 50°C. Estas transições foram atribuídas às temperaturas de transição vítrea de segmentos flexíveis de diferentes tamanhos (T_{g1} e T_{g2} , respectivamente; Figura 49). A transição denominada T_{g2} também pode estar associada a uma interação entre as fases rígida e flexível, ou a ruptura de arranjos de curta ordem em segmentos rígidos^{2,126,127}; porém, esta transição geralmente é observada em temperaturas maiores do que 50°C. Com o intuito de verificar a reprodutibilidade das análises, as amostras TPU-BDO e 1,14% POSS foram analisadas em duplicata (Figuras 50 e 53, e Tabelas 10 e 11). Os números 1 e 2 inseridos após o código das amostras identificam as análises.

Tabela 10. Resultados de DSC dos ciclos de aquecimento das amostras de TPU com diferentes teores de POSS, obtidas em processo contínuo

Amostra	1° Aquecimento				2° Aquecimento			3° Aquecimento			4° Aquecimento			5° Aquecimento		
	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_m (°C)									
TPU-BDO 1	-21,4	36,7	208,6	23,1	-19,9	29,5	183,9	-20,7	35,1	177,7	-20,4	40,3	170,0	-20,3	42,5	165,2
TPU-BDO 2	-17,0	45,2	209,8	23,7	-21,0	26,1	184,2	-21,6	32,5	178,8	-22,0	39,4	173,0	-21,8	42,1	167,8
0,23% POSS	-20,5	44,9	209,4	24,8	-20,3	35,5	183,0	-20,4	35,4	184,0	-20,6	37,6	184,1	-21,0	30,6	183,1
0,57% POSS	-16,6	45,0	215,0	24,9	-20,4	23,1	185,9	-20,2	23,3	185,7	-20,3	23,8	185,6	-20,1	23,6	185,4
1,14% POSS 1	-14,3	44,7	209,2	24,9	-18,8	34,0	182,9	-18,4	32,2	181,9	-19,2	33,2	181,9	-19,3	33,2	181,8
1,14% POSS 2	-16,6	38,8	213,6	20,6	-18,0	36,5	181,8	-17,7	38,6	180,8	-17,8	38,2	180,2	-17,8	39,0	179,7
2,28% POSS	-19,9	38,9	213,5	22,3	-20,0	14,1	186,2	-20,2	15,4	185,9	-20,2	24,8	185,4	-20,3	24,0	185,2

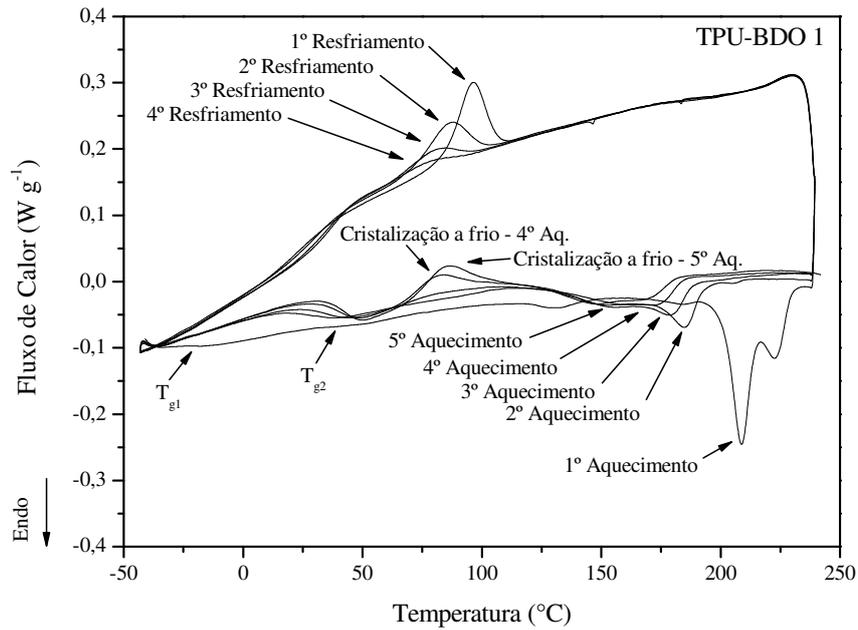


Figura 49. Termogramas de DSC da amostra de TPU-BDO 1 obtida em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento em DSC ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)

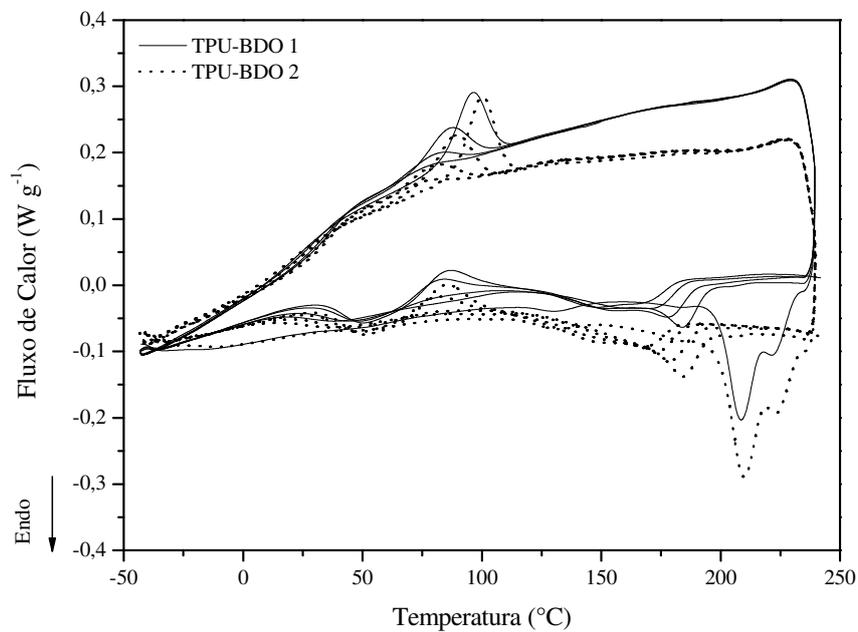


Figura 50. Termogramas de DSC das amostras de TPU-BDO 1 e 2 obtidas em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento em DSC ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)

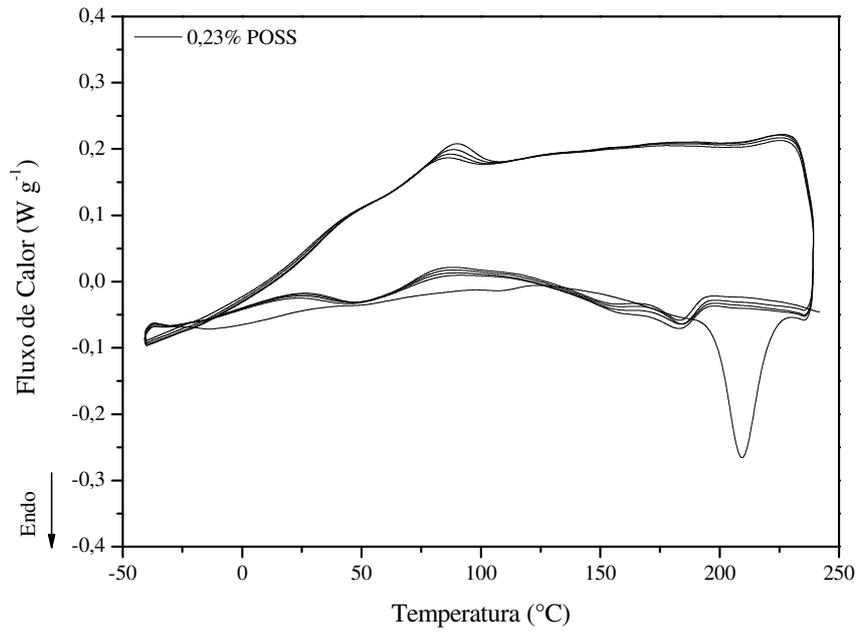


Figura 51. Termograma de DSC da amostra 0,23% POSS obtida em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento em DSC (10 °C min⁻¹, N₂)

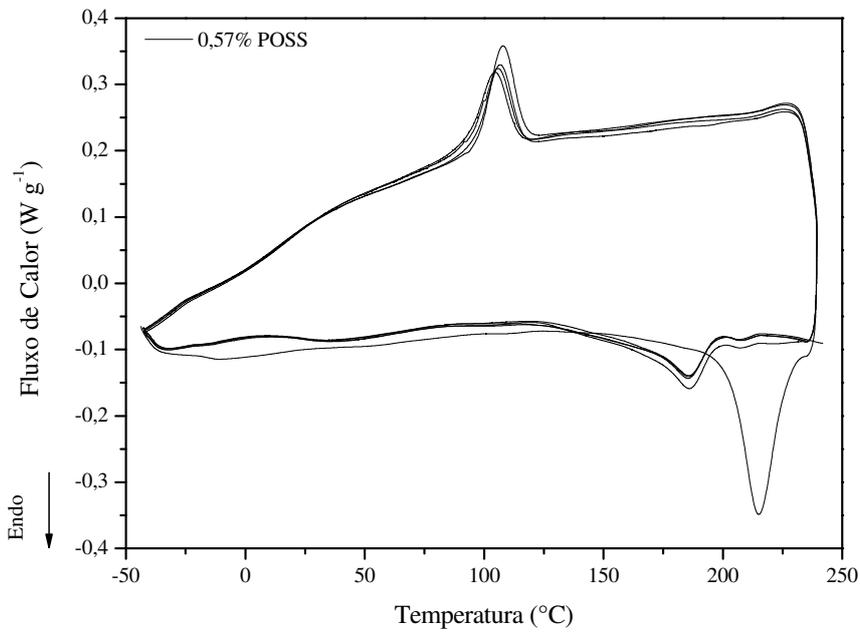


Figura 52. Termograma de DSC da amostra 0,57% POSS obtida em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento em DSC (10 °C min⁻¹, N₂)

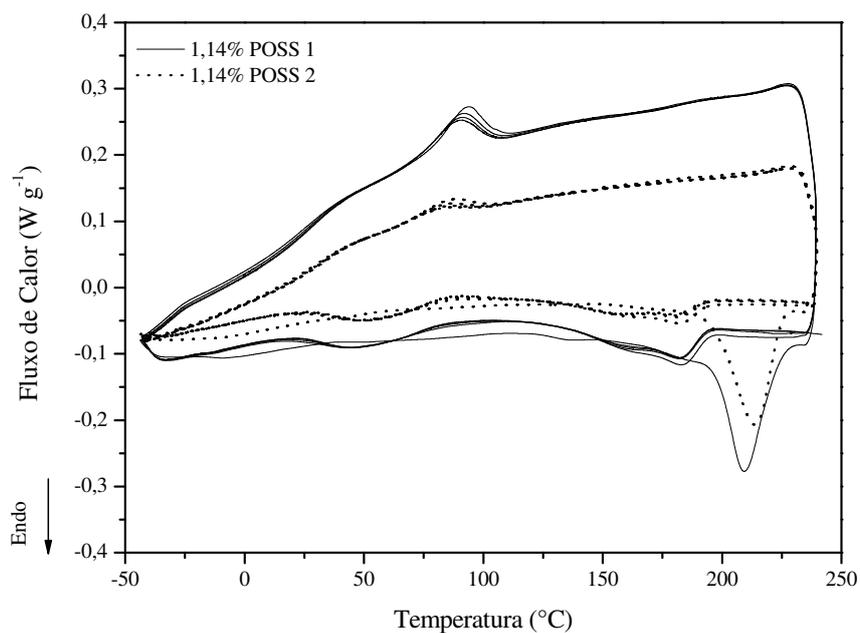


Figura 53. Termogramas de DSC das amostras de 1,14% POSS 1 e 2 obtidas em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento em DSC ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)

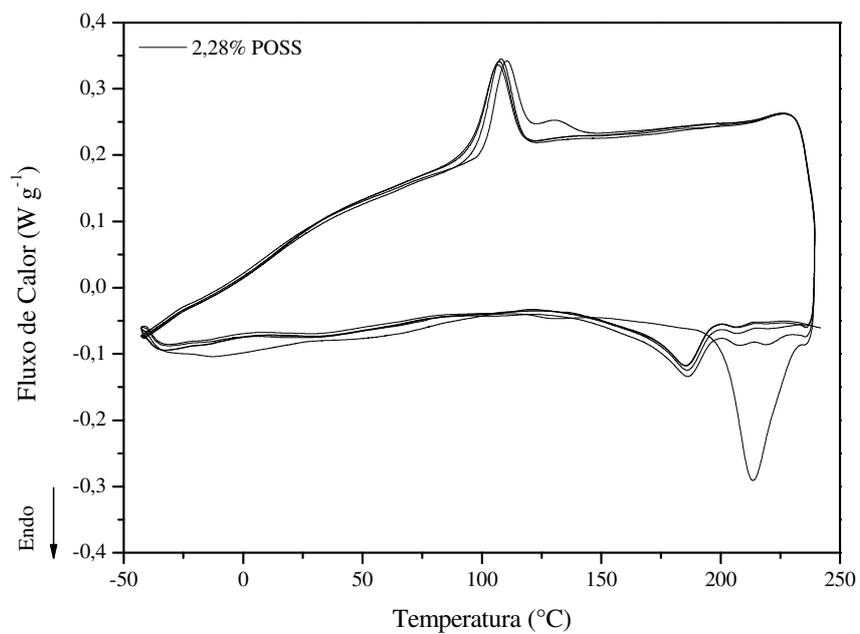


Figura 54. Termograma de DSC da amostra 2,28% POSS obtida em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento em DSC ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)

Tabela 11. Resultados de DSC dos ciclos de resfriamento das amostras de TPU contendo diferentes teores de POSS obtidas em processo contínuo

Amostra	1° Resfriamento		2° Resfriamento		3° Resfriamento		4° Resfriamento	
	T _c (°C)	ΔH _c (J g ⁻¹)	T _c (°C)	ΔH _c (J g ⁻¹)	T _c (°C)	ΔH _c (J g ⁻¹)	T _c (°C)	ΔH _c (J g ⁻¹)
TPU-BDO 1	96,5	11,5	88,0	8,4	83,5	4,3	81,3	2,0
TPU-BDO 2	100,2	13,0	89,6	10,6	82,5	5,8	78,2	2,3
0,23% POSS	90,1	7,7	88,5	6,6	87,3	6,2	86,4	5,6
0,57% POSS	108,0	12,6	106,8	11,9	105,9	11,6	104,6	11,2
1,14% POSS 1	93,9	9,1	92,0	8,3	91,3	7,8	90,7	7,7
1,14% POSS 2	88,7	4,4	87,0	3,4	87,0	3,2	87,8	3,1
2,28% POSS	110,5	16,7	108,1	12,0	107,1	11,9	106,8	11,9

Analisando-se as Figuras 50 e 53, que apresentam as análises em duplicata das amostras TPU-BDO e 1,14% POSS, juntamente com os resultados apresentados nas Tabelas 10 e 11, foi verificado que os valores das transições (T_{g1}, T_{g2}, T_c e T_m) apresentaram pequenas variações; no entanto, as entalpias de fusão e de cristalização (ΔH_m e ΔH_c, respectivamente) apresentam variações significativas, principalmente para a amostra com 1,14% de POSS. Este comportamento pode estar relacionado com a não-homogeneidade da amostra (diferentes concentrações de fase rígida ao longo da amostra, por exemplo), e a própria massa de amostra analisada (entre 6 e 10 mg), o que pode induzir a erros experimentais.

Apesar da variação significativa nos valores de entalpia das amostras ensaiadas em duplicata, o comportamento observado foi similar, conforme demonstraram as Figuras 50 e 53.

As Figuras 49 a 55 mostraram que há diferenças nos comportamentos de fusão e cristalização das amostras com o aumento no número de ciclos térmicos, principalmente para a amostra TPU-BDO. Houve redução nas temperaturas dos picos de fusão e de cristalização, bem como redução nas entalpias de fusão e cristalização, conforme as amostras foram sendo submetidas ao processo de fusão.

Para o primeiro ciclo de aquecimento, a história termo-mecânica pode promover modificações no comportamento analisado em DSC ^{87,88}. Porém, para os demais ciclos térmicos, a modificação das características das amostras está principalmente associada a reações de transuretização ⁶³, sendo que o aumento do tempo de exposição das amostras em

temperaturas acima da temperatura de fusão altera o comprimento dos segmentos rígidos e afeta o comportamento térmico das amostras ⁸. A Figura 49 também apresentou picos de cristalização “a frio” ^{79,128}, em temperaturas próximas de 80°C, nos quarto e quinto ciclos de aquecimento. Rogulska e colaboradores ¹²⁸ também observaram redução da temperatura de fusão no segundo aquecimento em DSC, para algumas amostras de poliuretanos não-segmentados derivados HDI, MDI e de polióis contendo difenilmetano.

A Figura 55 apresenta os resultados de DSC para os ciclos de aquecimento, obtidos da Tabela 10.

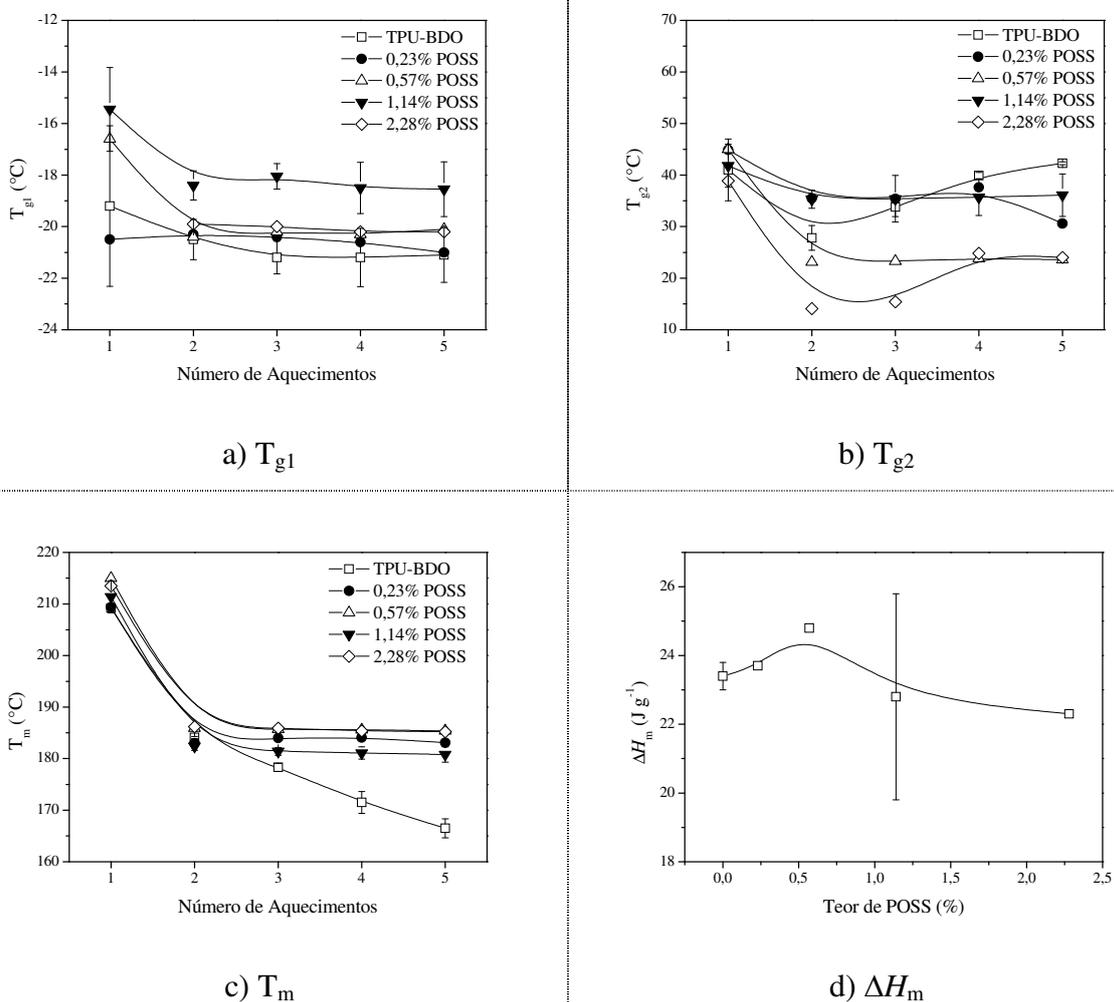


Figura 55. Resultados de DSC das amostras de TPU contendo POSS obtidas em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de aquecimento em DSC: a) T_{g1} ; b) T_{g2} ; c) T_m ; d)

ΔH_m

A Figura 55 mostrou que, considerando-se as variações observadas para as amostras ensaiadas em duplicata, houve uma tendência de aumento na T_{g1} (Figura 55a) com a incorporação de até 1,14% de POSS. Este comportamento pode estar relacionado com a restrição de movimento dos segmentos flexíveis do TPU imposta pela presença de gaiolas de POSS, o que promove um aumento na T_g . Porém, deve ser considerado que o nível de dispersão das moléculas de POSS interfere na restrição de movimentos dos segmentos de cadeia ¹⁰⁷.

A Figura 55b mostrou que a incorporação de 0,23 e 1,14% de POSS não modificou os valores da T_{g2} , enquanto as amostras contendo 0,57 e 2,28% apresentaram valores menores do que aqueles encontrados para a amostra TPU-BDO. Isto pode estar associado com a maior quantidade de cristais presentes nestas amostras, conforme observado nos valores de entalpia de cristalização (discutidos abaixo). A maior quantidade de cristais indica uma maior separação de fases, aumentando a mobilidade dos segmentos flexíveis e diminuindo a T_g .

Os resultados de T_m (Figura 55c) indicaram que a síntese de TPU contendo POSS aumentou a estabilidade térmica do poliuretano. A amostra de TPU-BDO apresentou acentuada redução da T_m com o aumento do número de ciclos de aquecimento, indicativo de reações de transuretanização, enquanto que para as amostras contendo POSS, a redução de T_m ocorreu de maneira significativa somente do primeiro para o segundo aquecimento, devido à história termo-mecânica das amostras. As amostras contendo POSS apresentaram maior estabilidade térmica devido a maior separação de fases presente nestas amostras, o que facilita a re-associação de ligações uretano com o resfriamento, após a ocorrência de dissociação destas ligações. Além disso, os grupos silanol não-reagidos podem atuar como catalisadores do tipo base de Lewis, aumentando a estabilidade das ligações uretano, deslocando o equilíbrio na direção da formação destas ligações.

Os resultados de ΔH_m (Figura 55d) não mostraram variação significativa, considerando os valores de desvio-padrão encontrados.

Comparando-se os valores de T_g da amostra de poliuretano termoplástico sintetizada em batelada no reômetro de torque (Tabela 3) com aquele observado para a amostra obtida em processo contínuo, via extrusão reativa, ambas na temperatura de 70°C, foi percebido que não houve evidência de duas transições secundárias durante o aquecimento da amostra obtida em reômetro, sendo que a única T_g desta amostra ($T_g = 0,7^\circ\text{C}$) foi observada em uma temperatura intermediária às duas transições observadas para a amostra TPU-BDO sintetizada em extrusora ($T_{g1} \approx -20^\circ\text{C}$ e $T_{g2} \approx 27^\circ\text{C}$). Este comportamento está relacionado com a capacidade de mistura de cada equipamento. A extrusora dupla-rosca co-rotante apresenta taxas de

cisalhamento muito superiores aquelas encontradas em reômetros de torque, facilitando a mistura e aumentando a eficiência de polimerização. Porém, o tempo de residência das amostras no reômetro de torque foi muito superior àquele na extrusora (60 minutos e 1 minuto, respectivamente). Estes fatores influenciaram a morfologia e a distribuição das fases nas amostras, o que modificou o comportamento térmico.

A Figura 56 apresenta os resultados das temperaturas de cristalização (T_c) e de entalpia de cristalização (ΔH_c) dos ciclos de resfriamento em DSC. Novamente, foi observado que as amostras contendo POSS apresentaram maior estabilidade térmica, conforme observado pela pequena variação nos valores de T_c e ΔH_c com o aumento do número de ciclos térmicos.

Os maiores valores de T_c das amostras com POSS (Figura 56a) podem ser indicativo de que as moléculas de POSS atuaram como agentes nucleantes, ou impurezas, criando núcleos estáveis em temperaturas maiores. A formação de aglomerados (*clusters*) de POSS, conforme observado nas análises de DRX e MEV, também pode ter induzido a um aumento nos valores de T_c . As amostras com 0,23 e 1,14% de POSS podem ter apresentado maior dispersão das moléculas de POSS, não seguindo a tendência observada para as amostras com 0,57 e 2,28% de POSS.

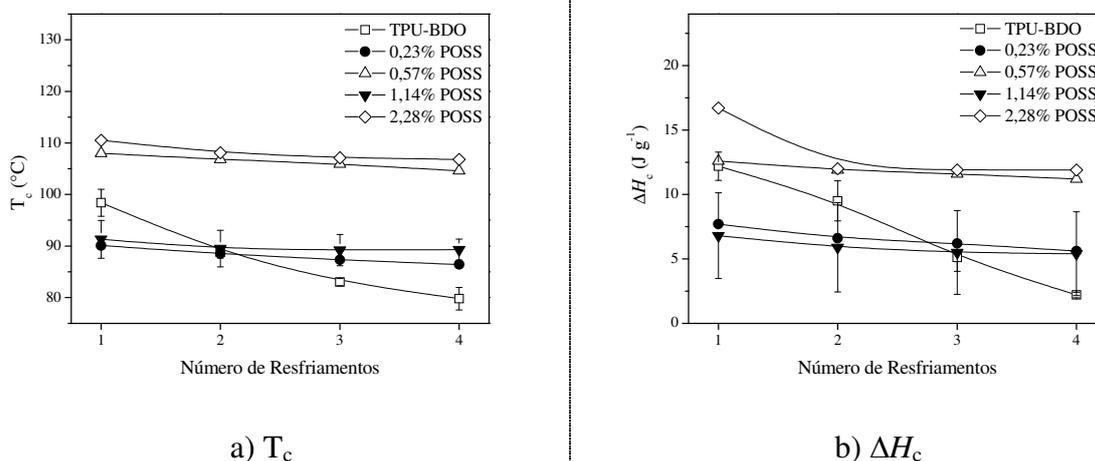


Figura 56. Resultados de DSC das amostras de TPU contendo POSS obtidas em processo contínuo, sob múltiplos ciclos de resfriamento em DSC: a) T_c ; b) ΔH_c

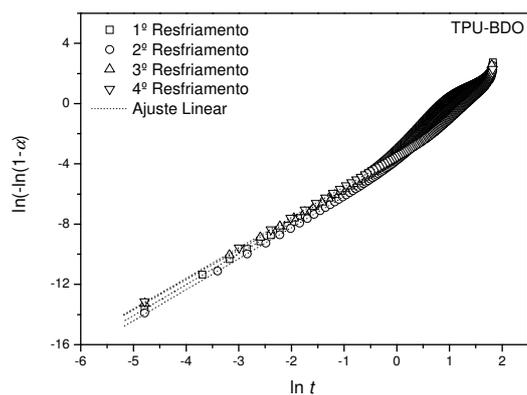
A Figura 57 e a Tabela 12 apresentam os resultados encontrados a partir do modelo de Avrami para a cristalização não isotérmica das amostras obtidas em processo contínuo.

Tabela 12. Parâmetros cinéticos da cristalização não isotérmica das amostras de TPU contendo diferentes teores de POSS, obtidas em processo contínuo

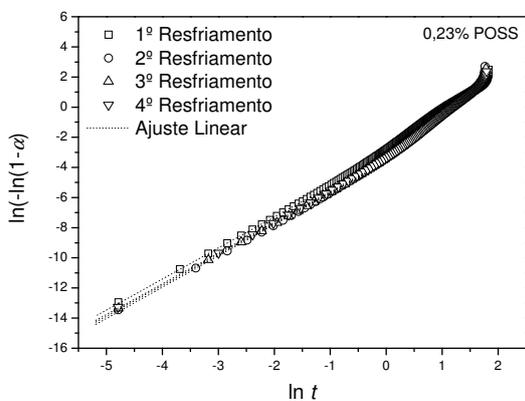
Amostra	Resfriamento	Parâmetros de Avrami			
		n	k'	$t_{1/2}$ (min)	r
TPO-BDO 1	1°	2,05	0,684	1,01	0,9999
	2°	2,06	0,663	1,02	0,9999
	3°	2,00	0,691	1,00	1,0000
	4°	2,02	0,704	0,99	1,0000
0,23% POSS	1°	2,06	0,729	0,98	0,9999
	2°	2,08	0,695	1,00	0,9998
	3°	2,05	0,696	1,00	0,9999
	4°	2,04	0,700	0,99	0,9999
0,57% POSS	1°	2,07	0,751	0,96	0,9999
	2°	2,13	0,763	0,96	0,9997
	3°	2,12	0,747	0,97	0,9996
	4°	2,12	0,728	0,98	0,9997
1,14% POSS 1	1°	2,08	0,770	0,95	0,9999
	2°	2,09	0,722	0,98	0,9998
	3°	2,00	0,715	0,98	1,0000
	4°	2,09	0,714	0,99	0,9998
2,28% POSS	1°	2,06	0,695	1,00	0,9999
	2°	1,96	0,615	1,06	0,9998
	3°	1,98	0,607	1,07	1,0000
	4°	2,03	0,615	1,06	1,0000

Todas as amostras apresentaram valores de n próximos a 2, referentes à nucleação heterogênea, formando cristais preferencialmente na forma de discos^{90,91}, independente dos ciclos de resfriamento e da quantidade de POSS.

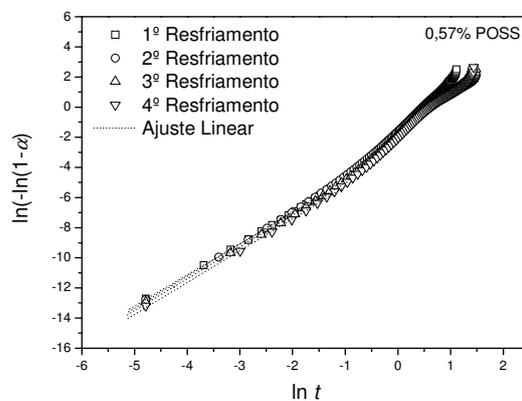
A amostra com 2,28% de POSS, a partir do segundo resfriamento, também apresentou os menores valores de k' , ou seja, apresentou nucleação e crescimento mais lentos do que das demais amostras, bem como foram observados maiores tempos de meia-vida ($t_{1/2}$). Novamente, a maior quantidade de POSS e a presença de *clusters* de POSS podem ter reduzido a mobilidade dos segmentos rígidos, diminuindo a taxa de cristalização.



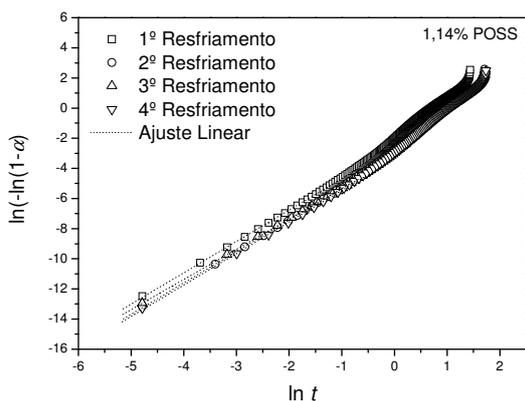
a) TPU-BDO 1



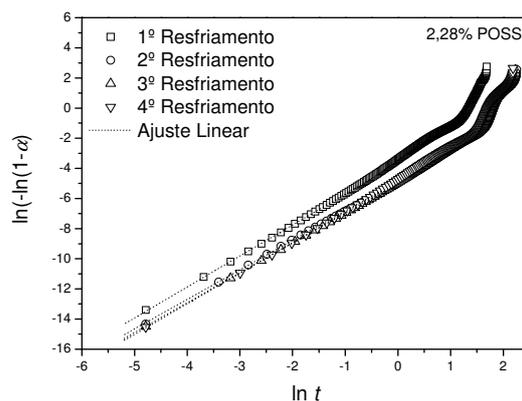
b) 0,23% POSS



c) 0,57% POSS



d) 1,14% POSS 1



e) 2,28% POSS

Figura 57. Gráficos de Avrami para a cristalização dos TPUs com diferentes teores de POSS obtidas em processo contínuo: a) TPU-BDO 1; b) 0,23% POSS; c) 0,57% POSS; d) 1,14% POSS 1; e) 2,28% POSS

6.5.6 Termogravimetria dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo

Os resultados das análises termogravimétricas do pré-polímero e dos TPUs contendo diferentes teores de POSS, obtidos via extrusão reativa, são ilustrados na Figura 58 (taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}). Estas análises mostraram que o comportamento de perda de massa dos polímeros difere daquela observada para o pré-polímero. O pré-polímero apresenta comportamento similar àqueles dos TPUs, com duas etapas de perda de massa; porém, apresenta início de perda de massa a uma temperatura significativamente inferior, devido a presença de moléculas de baixa massa molar.

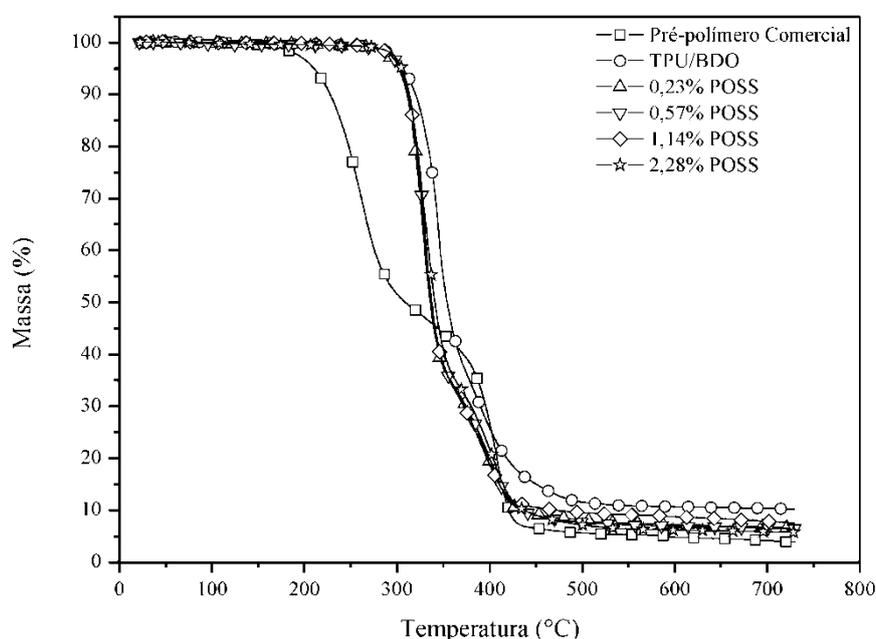


Figura 58. Perda de massa em função da temperatura para o pré-polímero comercial e para os TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo (10 °C min^{-1} , N_2)

Para os TPUs obtidos via extrusão reativa, o primeiro fenômeno térmico de degradação ($250\text{-}350\text{ °C}$) é atribuído à fase rígida (degradação das ligações uretano), enquanto o segundo fenômeno ($350\text{-}500\text{ °C}$) é associado à fase flexível (poliol) ^{93,129}. O mesmo pode ser afirmado para o pré-polímero; porém, este apresentou início de degradação em temperatura menor do que os TPUs devido à presença de moléculas de baixa massa molar que constituem o material.

A Figura 59 apresenta as curvas de DTG e a Tabela 13 apresenta os resultados das temperaturas dos picos das curvas de DTG. Foram observados dois picos principais para os polímeros sintetizados, um a aproximadamente 330°C (Pico 1) e outro a aproximadamente 390°C (Pico 2). A Tabela 13 e a Figura 59 mostraram que a amostra TPU-BDO possui menor separação de fases do que as amostras contendo POSS (os picos se apresentam mais próximos); a amostra de TPU-BDO também apresentou maior temperatura de pico da DTG para o primeiro evento de degradação do que as demais amostras. A maior interpenetração entre as fases rígida e flexível justificou a maior temperatura de pico do primeiro evento de perda de massa.

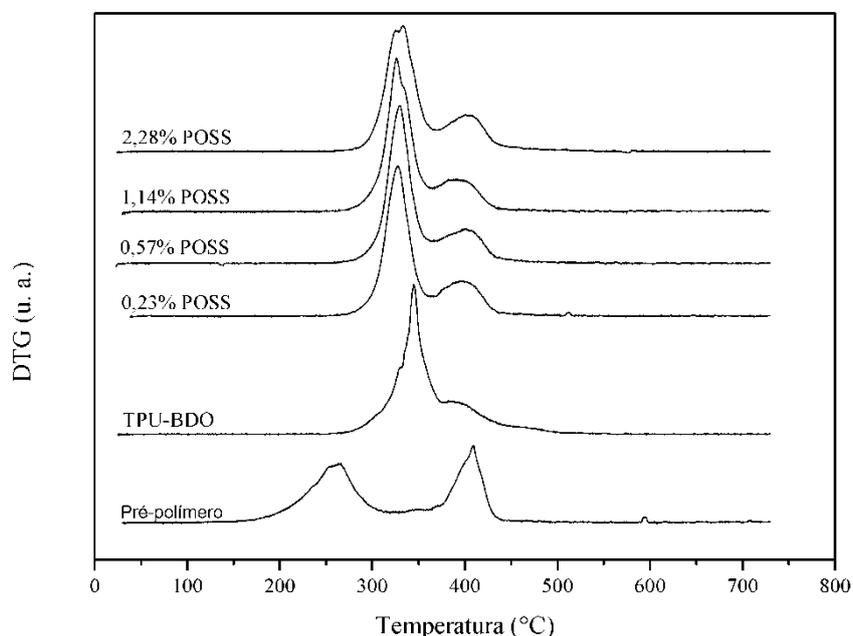


Figura 59. Derivada da perda de massa (DTG) do pré-polímero comercial e para os TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2)

Tabela 13. Temperatura dos picos observados nas curvas de DTG da Figura 59

Amostra	Pico de DTG (°C)	
	1	2
Pré-Polímero	263,4	409,4
TPU-BDO	345,0	385,3
0,23% POSS	327,3	394,1
0,57% POSS	329,7	400,1
1,14% POSS	325,7	394,6
2,28% POSS	333,4	400,7

As amostras com POSS apresentaram menores valores de temperatura para o primeiro pico de DTG. Uma vez que a estrutura química do POSS é significativamente diferente daquelas encontradas nas fases de um TPU convencional, a presença do POSS ocasionou um aumento na separação de fases, conforme observado pelo afastamento dos dois picos de DTG. Isto permitiu que a decomposição das fases ocorresse de forma mais independente, o que forneceu menores valores para o pico de DTG da fase rígida, e maiores valores de pico de máxima decomposição para a fase flexível.

6.5.7 Cinética de Degradação dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo

A Tabela 14 e a Figura 60 apresentam os resultados de energia de ativação de degradação para o pré-polímero comercial e para os TPUs contendo diferentes teores de POSS obtidas via extrusão reativa. Foi observado que o pré-polímero apresenta as menores energias de ativação, devido à sua baixa estrutura química e massa molar. A adição de POSS até 1,14% em massa promoveu um aumento na energia de ativação de degradação, comparada com aquela encontrada para o TPU-BDO. O aumento na estabilidade térmica de polímeros com a incorporação e o aumento do teor de POSS foi anteriormente observado^{28,129-131}.

Asif e Shi¹³² observaram que o aumento na quantidade de fase rígida ocasionou um aumento na energia de ativação de degradação; o aumento no teor de POSS pode contribuir com o aumento na quantidade de fase rígida e consequentemente da sua estabilidade térmica. Uma vez que o POSS possui três grupos silanol, passíveis de reagir com grupos isocianato do pré-polímero, as estruturas híbridas devem estar localizadas nos domínios rígidos. A presença de estruturas termicamente mais estáveis na fase rígida pode ocasionar um aumento na estabilidade das ligações uretano, aumentando a energia de ativação para degradação desta fase.

Além disso, a presença de estruturas híbridas pode modificar a condutividade térmica e dificultar a difusão de gases durante a etapa de degradação. A presença de uma carga inorgânica na amostra em degradação, por si só, diminui a condutividade térmica e a difusão dos gases provenientes do interior da amostra, aumentando a estabilidade térmica ¹²⁹.

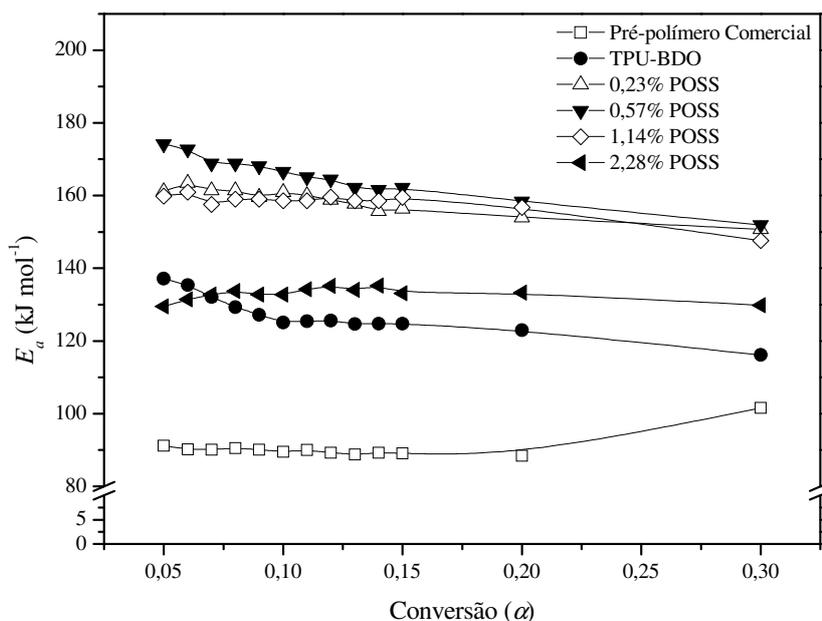


Figura 60. Energia de ativação em função da conversão para o pré-polímero comercial e para os TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo

Porém, foi observado que a incorporação de 2,28% de POSS reduziu os valores de E_a de degradação, possivelmente devido à presença significativa de aglomerados, redução da quantidade de reações entre NCO e OH, e consequente aumento no volume livre da fase rígida. Mesmo que ocorram impedimentos estéreos para a reação dos três grupos silanol presentes nas moléculas de POSS, e possível que a presença de grande quantidade de gaiolas híbridas nos domínios rígidos promova um aumento no volume livre da fase rígida, devido ao volume da própria gaiola inorgânica do POSS. Da mesma forma, um aumento na quantidade de domínios ricos em POSS e a separação de fases, observados anteriormente, contribuem para o aumento no volume livre do sistema, aumentando a mobilidade das moléculas, facilitando a ruptura de ligações covalentes e, conseqüentemente, reduzindo os valores de E_a de degradação ¹³³.

Tabela 14. Energia de ativação em função da conversão para o pré-polímero comercial e para os TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo

α	Pré-polímero Comercial		TPU-BDO		0,23% POSS	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	r	E_a (kJ mol ⁻¹)	r	E_a (kJ mol ⁻¹)	r
0,05	91,2	-0,9914	137,2	-0,9988	161,2	-0,9978
0,06	90,2	-0,9912	135,4	-0,9995	163,5	-0,9973
0,07	90,1	-0,9937	132,1	-0,9995	161,4	-0,9984
0,08	90,5	-0,9928	129,3	-0,9997	161,4	-0,9984
0,09	90,1	-0,9937	127,2	-0,9995	159,6	-0,9986
0,10	89,5	-0,9935	125,1	-0,9994	160,9	-0,9982
0,11	90,0	-0,9939	125,4	-0,9994	160,1	-0,9988
0,12	89,3	-0,9949	125,6	-0,9991	158,8	-0,9991
0,13	88,8	-0,9939	124,7	-0,9991	157,7	-0,9984
0,14	89,3	-0,9949	124,8	-0,9993	155,7	-0,9992
0,15	89,1	-0,9955	124,8	-0,9993	156,4	-0,9987
0,20	88,4	-0,9952	123,0	-0,9988	153,9	-0,9991
0,30	101,6	-0,9477	116,2	-0,9989	150,7	-0,9997

α	0,57% POSS		1,14% POSS		2,28% POSS	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	r	E_a (kJ mol ⁻¹)	r	E_a (kJ mol ⁻¹)	r
0,05	174,2	-0,9964	159,8	-0,9991	129,5	-0,9945
0,06	172,7	-0,9969	160,9	-0,9996	131,4	-0,9947
0,07	168,9	-0,9983	157,6	-0,9996	132,8	-0,9951
0,08	168,9	-0,9983	159,0	-0,9997	133,7	-0,9948
0,09	168,1	-0,9989	159,0	-0,9996	132,8	-0,9951
0,10	166,6	-0,9990	158,6	-0,9999	132,8	-0,9960
0,11	165,1	-0,9992	158,6	-0,9999	134,2	-0,9963
0,12	164,5	-0,9988	159,6	-1,0000	135,1	-0,9961
0,13	162,2	-0,9995	158,6	-0,9997	134,0	-0,9956
0,14	161,6	-0,9991	158,6	-0,9997	135,2	-0,9952
0,15	162,2	-0,9995	159,5	-0,9998	133,1	-0,9959
0,20	158,4	-0,9991	156,7	-0,9994	133,3	-0,9957
0,30	151,9	-0,9995	147,6	-0,9988	129,8	-0,9954

A Figura 61 apresenta os resultados de $Z(\alpha)$ experimentais e teóricos para o pré-polímero e para os TPUs contendo diferentes teores de POSS, obtidos em processo contínuo (via extrusão reativa).

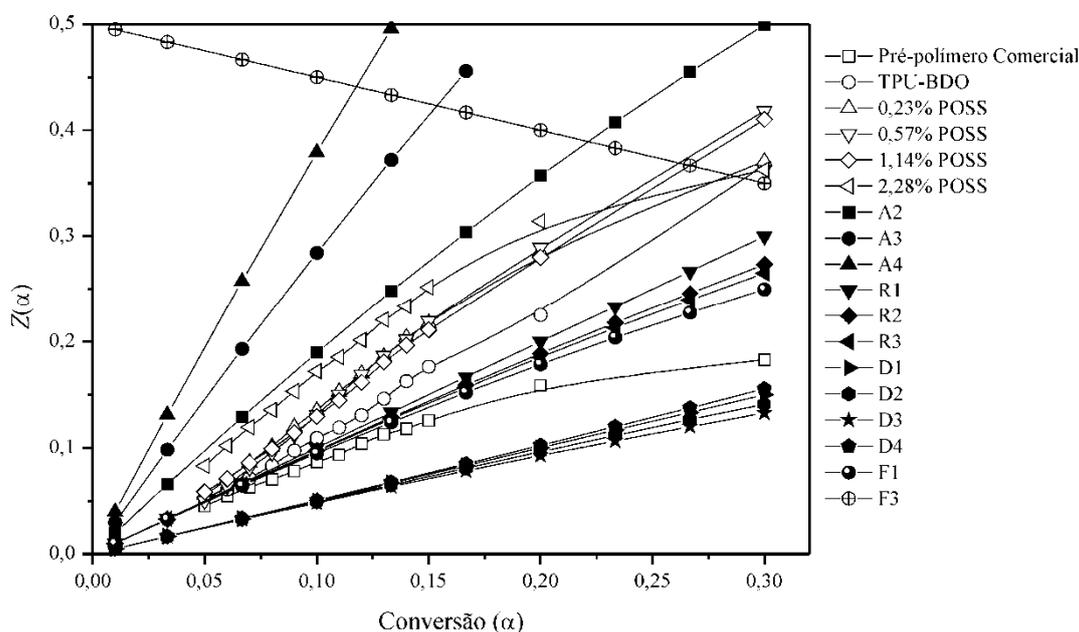


Figura 61. Curvas de $Z(\alpha)$ teóricas e experimentais em função de α para o pré-polímero e para os TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo

Comparando-se os valores de $Z(\alpha)$, foi observado que os mecanismos de decomposição para o pré-polímero e para o TPU-BDO estão relacionados com reações controladas pela fronteira da fase (movimentos uni-, bi- e tri-dimensionais; R_1 , R_2 e R_3 , respectivamente) e nucleação aleatória com um núcleo na partícula individual (F_1)^{56,59,60}.

A incorporação de POSS na síntese dos poliuretanos ocasionou uma modificação no mecanismo de degradação do material. As amostras contendo entre 0,23 e 1,14% de POSS apresentaram mecanismo intermediário entre a nucleação e crescimento (A_2)⁹⁶ e a reação unidimensional controlada pela fronteira de fase (R_1). A degradação de segmentos rígidos dentro da amostra pode justificar o mecanismo do tipo A_2 ; a presença de compostos inorgânicos nas amostras, provenientes da degradação de moléculas de POSS, atuaram como barreira à eliminação dos produtos voláteis, modificando o mecanismo de degradação¹²⁹.

A amostra contendo 2,28% de POSS apresentou mecanismo de degradação próximo a A_2 , devido à grande quantidade de resíduos inorgânicos na amostra, que atuaram como barreira térmica e a gases, bem como devido ao aumento na separação de fases e menores valores de E_a , comparados com as outras amostras contendo POSS.

6.5.8 Resultados das Análises Térmicas Simultâneas (SDT) Acoplado ao FTIR dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo

6.5.8.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Figura 62 e a Tabela 15 apresentam os resultados de DSC das amostras de TPU contendo diferentes teores de POSS, obtidas em processo contínuo, e caracterizadas por análise térmica simultânea (SDT).

Os resultados obtidos discordam daqueles encontrados nas Figuras 49 a 54, e na Tabela 10. Porém, deve ser considerado que as análises foram realizadas em equipamentos diferentes, e em condições diferentes: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ nas análises de múltiplos ciclos em um equipamento Shimadzu DSC-60, e a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ nas análises de SDT em um equipamento TA Instrument SDT Q600; os fluxos de nitrogênio foram diferentes, bem como as massas das amostras e o tipo de panela, o que modifica as respostas térmicas dos materiais analisados.

Além disso, considerando a variação encontrada nas análises de DSC (Figuras 50 e 53), bem como que as curvas apresentadas na Figura 62 são referentes ao primeiro aquecimento (sem eliminação da história termo-mecânica), não é possível afirmar que houve modificação significativa do processo de fusão do TPU com a incorporação de POSS.

Tabela 15. Resultados de DSC dos TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo, analisados por SDT

Amostra	T_m	
	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J g^{-1})
TPU-BDO	221,7	-10,4
0,23% POSS	216,1	-15,0
0,57% POSS	221,7	-13,0
1,14% POSS	226,6	-17,1
2,28% POSS	219,5	-12,7

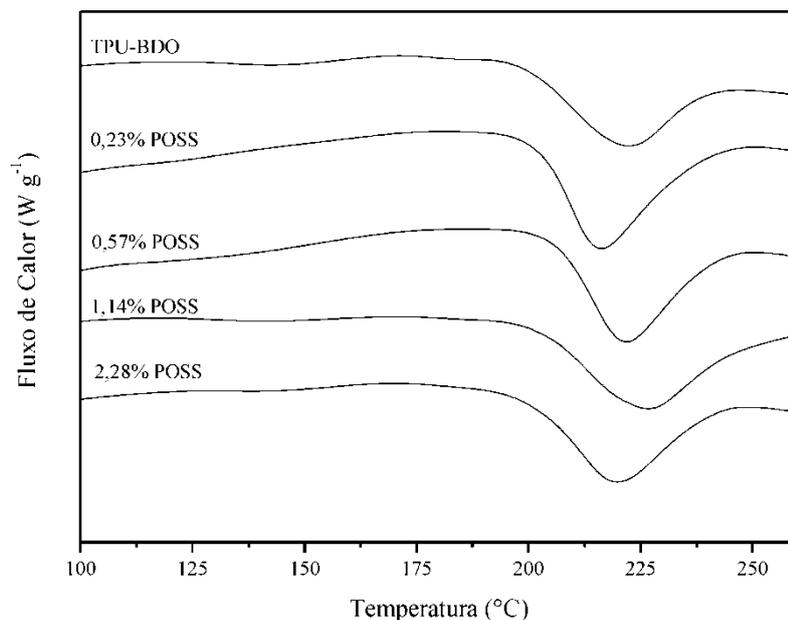


Figura 62. Termogramas de DSC dos TPUs contendo POSS obtidos em processo contínuo, analisados por SDT (20 °C min⁻¹, N₂)

6.5.8.2 Análise Termogravimétrica

As Figuras 63 e 64 apresentam o comportamento de perda de massa e de DTG, respectivamente, via análise térmica simultânea (SDT), para os TPUs contendo diferentes teores de POSS, obtidos via extrusão reativa. A Tabela 16 apresenta as temperaturas encontradas para os picos de DTG.

A Figura 63 apresentou resultados semelhantes àqueles observados nas análises obtidas a partir do equipamento Shimadzu TGA-50 (Figura 58), onde todas as amostras apresentaram dois eventos de degradação, associados à decomposição das fases rígida e flexível. A amostra TPU-BDO apresentou a curva de perda de massa levemente deslocada para temperaturas maiores, quando comparada com as demais amostras, devido à maior mistura entre as fases observada nesta amostra.

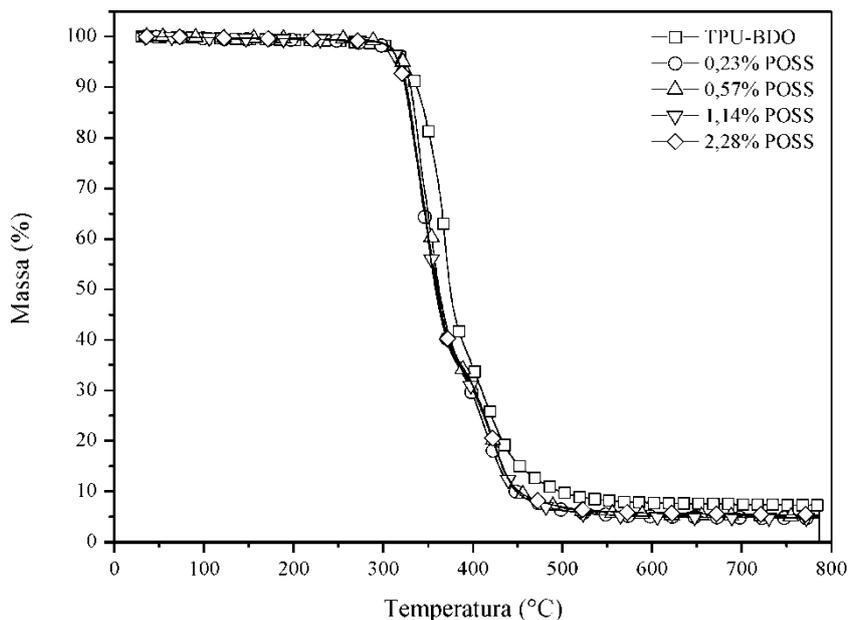


Figura 63. Perda de massa em função da temperatura para os TPUs contendo POSS e obtidos em processo contínuo, analisados por SDT (20 °C min^{-1} , N_2)

A Figura 64 apresenta um comportamento similar àquele da Figura 59, ou seja, a incorporação de POSS aumentou a separação entre as fases rígida e flexível. Porém, as amostras contendo POSS apresentaram três picos nas curvas de DTG, sendo os dois primeiros relacionados à fase rígida (aproximadamente a 340 °C e 360 °C , respectivamente) e o último (aproximadamente a 415 °C) associado à degradação da fase flexível. A identificação clara destes picos nos resultados de DTG obtidos por SDT estão relacionados com a maior taxa de aquecimento utilizada nestes ensaios, o que permitiu maior definição nos eventos de perda de massa.

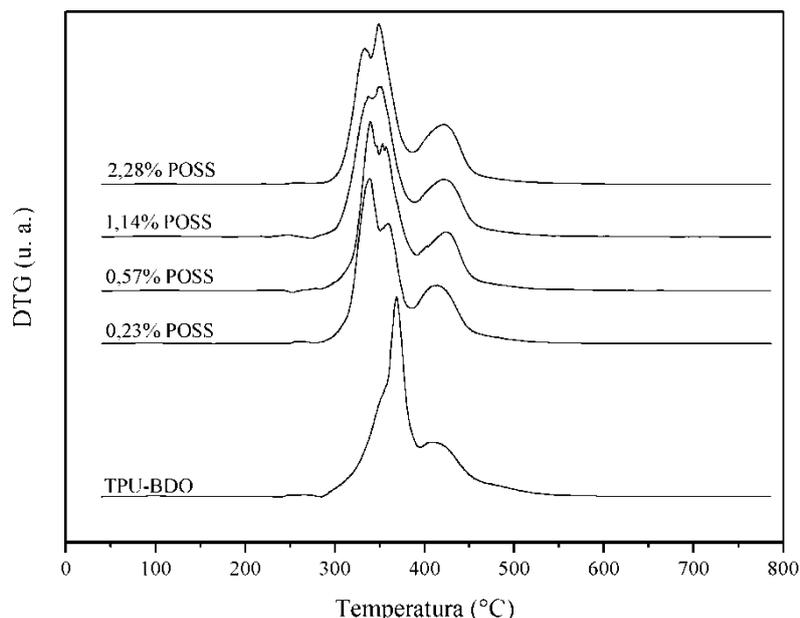


Figura 64. Derivada da perda de massa (DTG) dos TPUs contendo POSS e obtidos em processo contínuo, analisados por SDT (20 °C min⁻¹, N₂)

Tabela 16. Temperatura dos picos de DTG observados pelas análises de SDT

Amostra	Pico de DTG (°C)		
	1	2	3
TPU-BDO	-	368,6	408,7
0,23% POSS	339,2	360,1	412,7
0,57% POSS	339,6	353,2	424,4
1,14% POSS	337,6	351,1	421,2
2,28% POSS	333,3	349,0	421,6

A Figura 65 apresenta a variação da altura dos picos (Δh) de DTG das amostras extrusadas. Foi observado que a incorporação de POSS ocasionou uma tendência de queda na altura do Pico 1, enquanto os Picos 2 e 3 apresentaram tendência de aumento. A redução da altura do Pico 1 e o aumento na altura do Pico 2 são indicativos de que a incorporação do POSS ocasionou modificações nos segmentos rígidos das amostras, formando segmentos com maior estabilidade térmica. A introdução de moléculas de POSS diminuiu a mobilidade molecular, dificultando a difusão de moléculas voláteis, o que também foi observado por Lewicki e colaboradores¹³¹. Novamente, o aumento na variação de temperatura entre os picos da fase rígida e da fase flexível, observado nas amostras contendo POSS, é indicativo de que houve aumento na separação das fases.

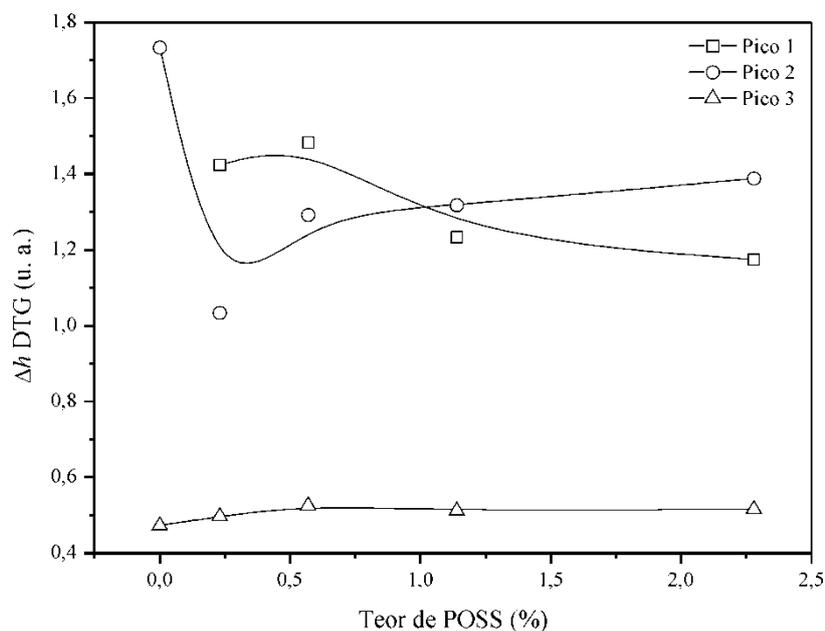


Figura 65. Variação da altura dos picos (Δh) de DTG relacionados com a fase rígida das amostras contendo POSS, observados por SDT

6.5.8.3 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier

As Figuras 66 a 70 apresentam os mapas dos espectros de infravermelho dos voláteis dos TPUs contendo POSS obtidos via extrusão reativa, em função da temperatura. As regiões escuras, observadas nas amostras, indicam que houve absorvância no espectro de infravermelho (quanto mais escuro, maior a absorvância).

As amostras não apresentam eliminação de produtos voláteis até temperaturas próximas a 300°C, visto que não houve absorvância dentro da faixa de comprimento de onda analisada.

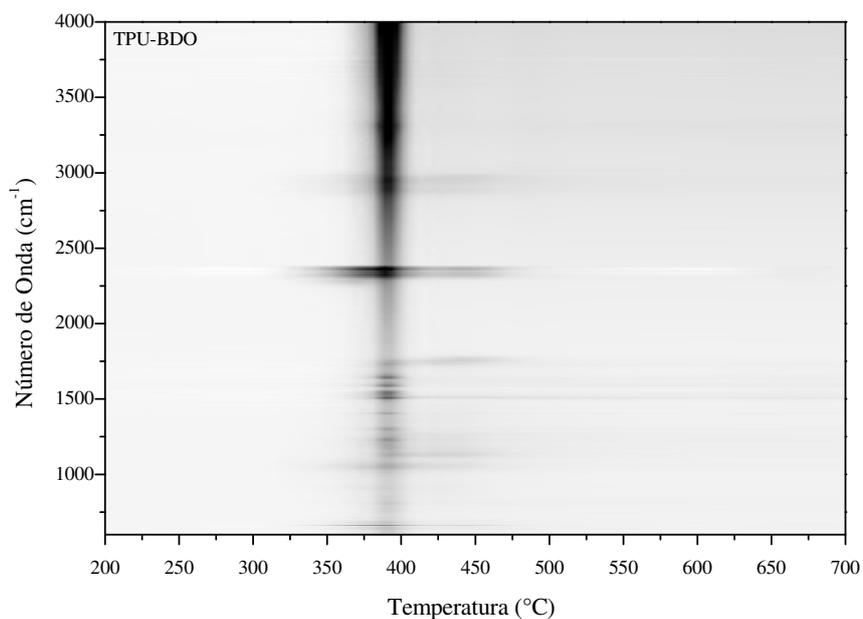


Figura 66. Mapa do espectro de infravermelho dos voláteis da amostra TPU-BDO em função da temperatura (regiões mais escuras indicam maior absorvância).

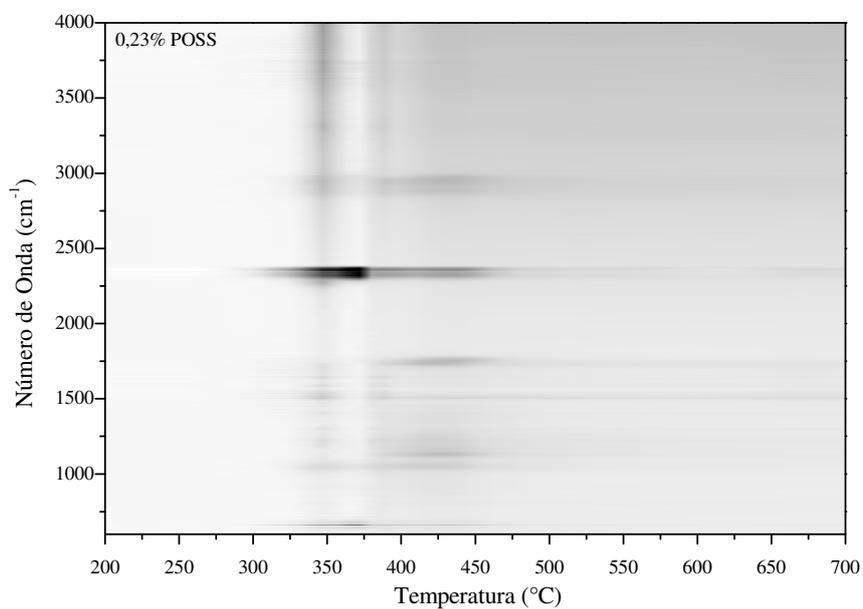


Figura 67. Mapa do espectro de infravermelho dos voláteis da amostra 0,23% POSS em função da temperatura (regiões mais escuras indicam maior absorvância).

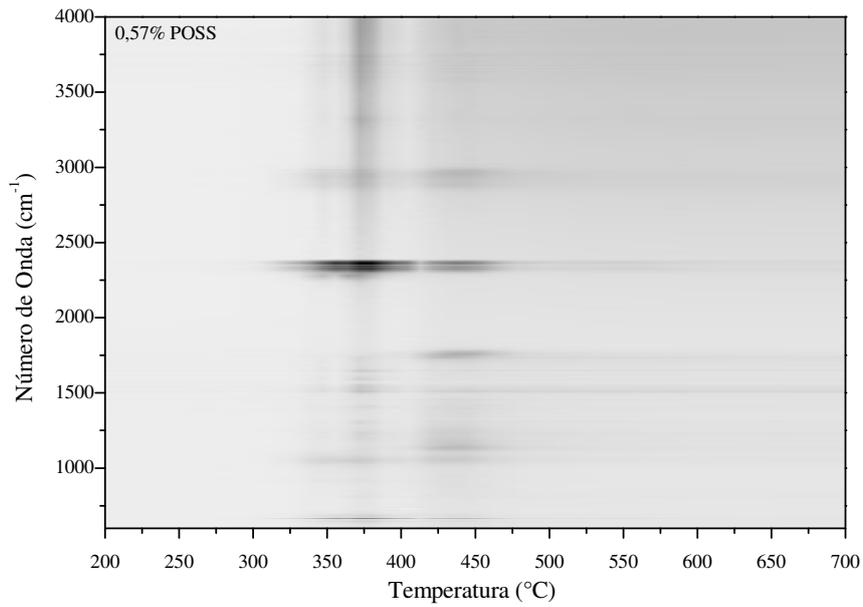


Figura 68. Mapa do espectro de infravermelho dos voláteis da amostra 0,57% POSS em função da temperatura (regiões mais escuras indicam maior absorvância).

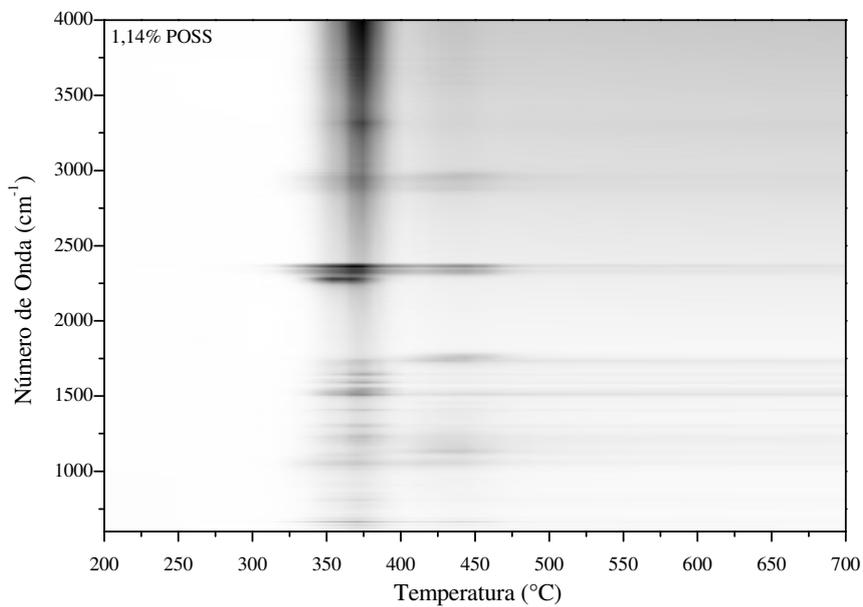


Figura 69. Mapa do espectro de infravermelho dos voláteis da amostra 1,14% POSS em função da temperatura (regiões mais escuras indicam maior absorvância).

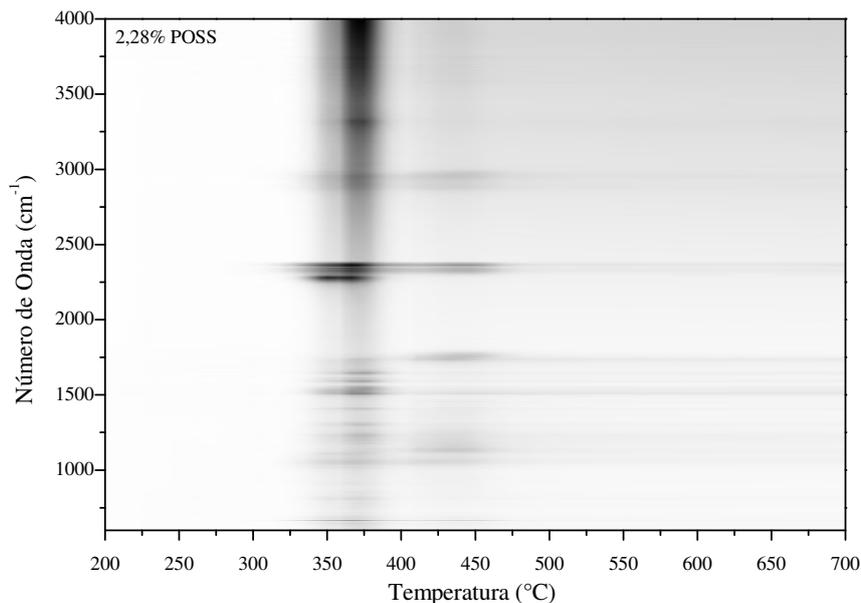


Figura 70. Mapa do espectro de infravermelho dos voláteis da amostra 2,28% POSS em função da temperatura (regiões mais escuras indicam maior absorvância).

Nas Figuras 66 a 70, observa-se que a amostra TPU-BDO (Figura 66) apresentou uma única faixa de temperatura onde houve absorção do espectro de infravermelho, enquanto as amostras contendo POSS apresentaram pelo menos duas faixas de temperatura onde houve absorção significativa. Este comportamento corrobora os resultados das análises termogravimétricas, onde o TPU-BDO apresentou menor separação das etapas de degradação das fases rígida e flexível, comparado com as amostras contendo POSS.

Além disso, foi observado que os espectros apresentaram regiões de absorção similares, sendo que no início do processo de degradação (aproximadamente 300°C) houve absorção principalmente nas regiões de 670 (CO₂), 1060 (C-O), 2300-2360 (CO₂) e 2850-2970 cm⁻¹ (C-H), e no término do processo de decomposição (aproximadamente 500°C) houve absorção nas regiões de 670 (CO₂), 830 (C-O), 1060 (C-O), 1140 (C-O), 1530 (N-H), 1600 (N-H), 1730 (C=O), 2300-2360 (CO₂), 2850-2970 (C-H) e 3200-3400 cm⁻¹ (N-H e O-H) ^{92,93,104,108}.

A partir das Figuras 66 a 70, foi observado que houve eliminação de moléculas contendo grupos C-H e moléculas de CO₂ ao longo de todo o processo de degradação, conforme indicado pela presença das bandas na região de 2850-2970 cm⁻¹ e das bandas a 2300-2360 e a 670 cm⁻¹, respectivamente ^{92,93,104}.

As Figuras 71 a 75 apresentam os espectros de infravermelho dos voláteis das amostras extrusadas a diferentes temperaturas de degradação, correspondendo às temperaturas máximas nos picos de DTG.

Com o aumento da temperatura, foi observada uma mudança significativa entre os espectros relacionados à degradação da fase rígida e flexível. Durante a degradação da fase rígida, foram observadas absorções significativas em 670 (CO₂), 1060 (C-O), 1510 (N-H), 1540 (N-H), 1590 (N-H), 2300-2360 (CO₂), 2850-2970 (C-H) e 3320 cm⁻¹ (N-H). Na degradação da fase flexível, as bandas a 3320, 2300-2360, 1590, 1540 e 670 cm⁻¹ diminuíram de intensidade, enquanto as bandas a 1140 (C-O) e 1750 cm⁻¹ (C=O) passaram a ter absorbâncias intensas. Assim, foi observado que durante o primeiro estágio de degradação, são liberados compostos de hidrocarbonetos e compostos contendo grupos amina, bem como foi liberado dióxido de carbono. No segundo estágio de perda de massa, foram eliminados compostos contendo grupos éster e/ou cetona, e a formação de CO₂ e de compostos amínicos foi reduzida.

Herrera e colaboradores⁹³ estudaram a degradação de TPU baseados em MDI e polioli poliéster, e encontraram espectros de infravermelhos semelhantes aos apresentados nesta tese. Herrera observou que o espectro de infravermelho observado no primeiro estágio de degradação (na temperatura de pico de DTG) apresentou como principais produtos de decomposição o dióxido de carbono (CO₂, com absorções a 2360, 2320 e 670 cm⁻¹), absorções a 2940 cm⁻¹ associadas a CH₂, e absorções a 1045 cm⁻¹ relacionadas com vibrações de C-O-C e C-O-H. O espectro encontrado no pico de DTG associado à degradação dos segmentos flexíveis mostrou que as bandas características de CO₂ continuam presentes; também foram observadas bandas a 1770, 1280 e 1145 cm⁻¹, que foram associadas à formação de ciclopentanona (absorções de CH₂ e de C=O) durante a degradação.

Cervantes-Uc e colaboradores⁹² estudaram a degradação de poliuretanos alifáticos segmentados e nanocompósitos destes materiais contendo argila, e observaram que durante o primeiro estágio de degradação houve absorção principalmente nas bandas de 2357 e 2310 cm⁻¹ (atribuídas a dióxido de carbono, CO₂), e picos a 2926 e 2859 cm⁻¹ (relacionados a estiramentos C-H); assim, os gases liberados durante a degradação da fase rígida são compostos principalmente de moléculas de hidrocarbonetos e de CO₂. O CO₂ foi associado à decomposição dos grupos uretano, e os hidrocarbonetos à decomposição do butanodiol.

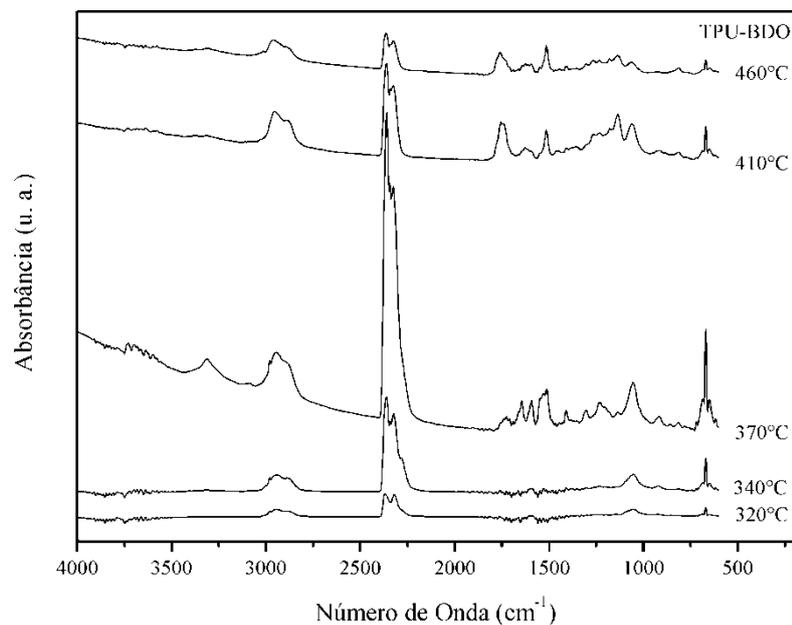


Figura 71. Espectros de infravermelho dos voláteis da amostra TPU-BDO em diferentes temperaturas de degradação

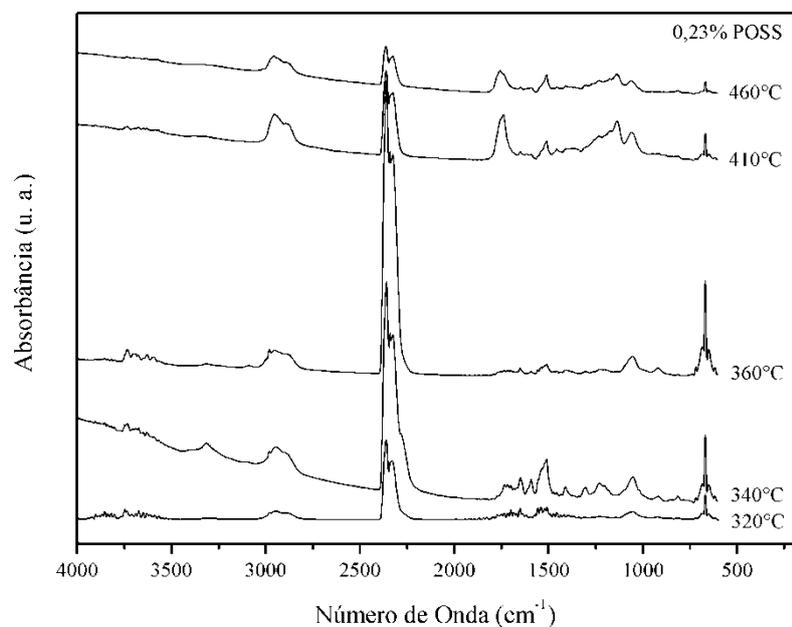


Figura 72. Espectros de infravermelho dos voláteis da amostra 0,23% POSS em diferentes temperaturas de degradação

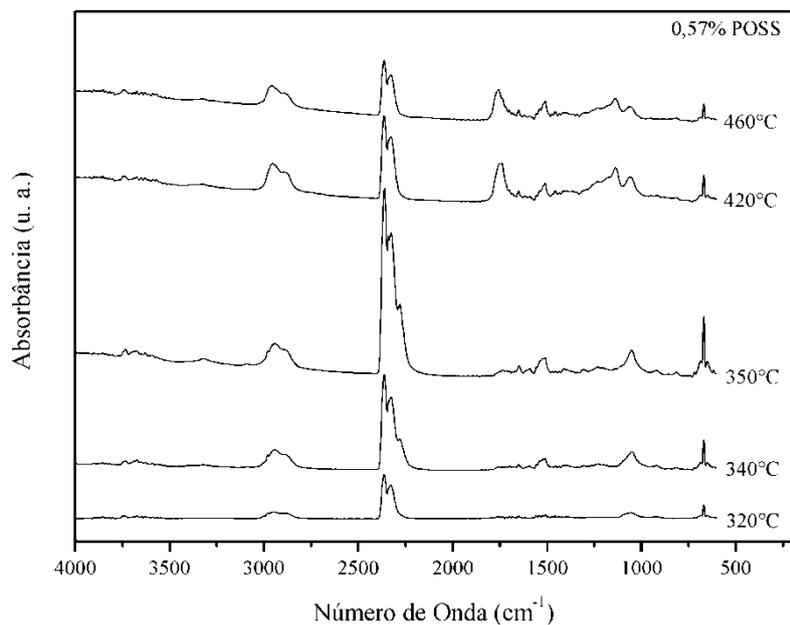


Figura 73. Espectros de infravermelho dos voláteis da amostra 0,57% POSS em diferentes temperaturas de degradação

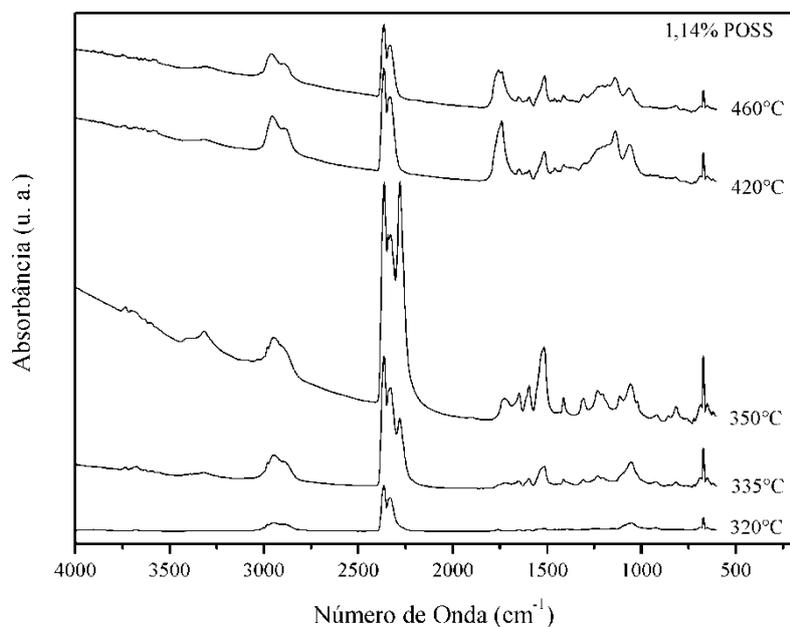


Figura 74. Espectros de infravermelho dos voláteis da amostra 1,14% POSS em diferentes temperaturas de degradação

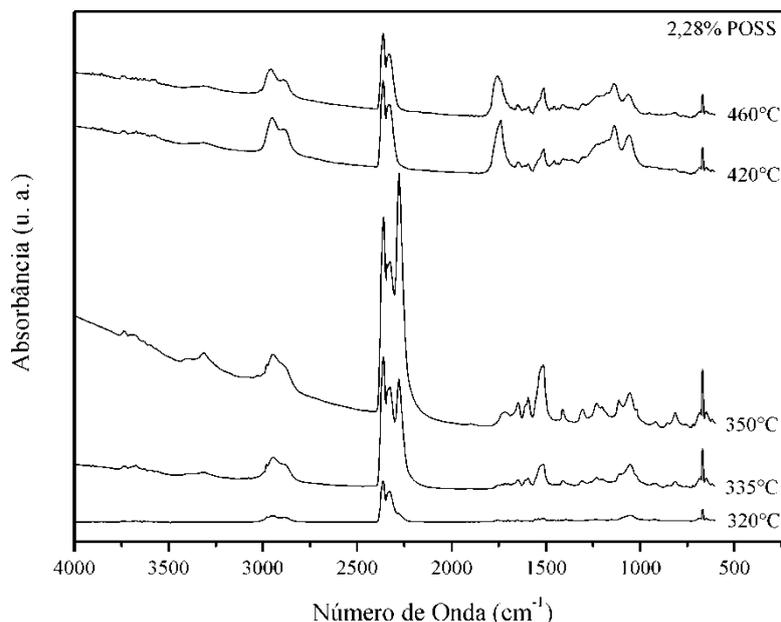


Figura 75. Espectros de infravermelho dos voláteis da amostra 2,28% POSS em diferentes temperaturas de degradação

Comparando-se os espectros de infravermelho das amostras na temperatura de 320°C, não foi observada nenhuma diferença significativa com relação aos picos de absorbância encontrados; somente a amostra com 0,23% de POSS apresentou maior intensidade, indicando uma possível menor temperatura de degradação.

Entre 330 e 370°C (decomposição da fase rígida), todas as amostras apresentaram acentuada absorção a 3320 cm^{-1} , relacionada à presença de compostos contendo N-H ou OH. Com o aumento do teor de POSS (Figuras 73 a 75), as amostras apresentaram a formação e o aumento de picos próximos a 2280 cm^{-1} e 815 cm^{-1} , associados a grupos Si-H e Si-O, respectivamente ^{134,135}. Estas bandas indicam que compostos derivados das moléculas de POSS estão sendo eliminados durante a degradação da fase rígida, porém em uma etapa posterior (no segundo pico de DTG). Isso corrobora os resultados das curvas de DTG (Figuras 64 e 65), onde com o aumento da quantidade de POSS houve um aumento da intensidade do segundo pico de DTG.

Entre 410 e 420°C, foi observado que o TPU-BDO apresentou absorções a 850, 1260 e 1620 cm^{-1} atribuídos a estiramentos de C-N e N-H ^{104,108}. Como esta amostra possui maior mistura de fases, ainda há eliminação de compostos provenientes da fase rígida, mesmo em

temperaturas elevadas. Todas as amostras contendo POSS apresentaram redução na intensidade da absorção 3320 cm^{-1} , indicando que compostos contendo NH/OH estão sendo liberados em menor quantidade.

Na temperatura de 460°C , não foi observada nenhuma diferença significativa nos espectros das amostras estudadas.

6.5.10 Análise Termo-dinâmico-mecânica (DMA) dos TPUs Contendo POSS Obtidos em Processo Contínuo

As Figuras 76, 77 e 78 apresentam os resultados do módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e fator de perda ($\tan \delta$), respectivamente, para as amostras de TPU contendo diferentes teores de POSS, obtidos via extrusão reativa.

Na Figura 76, observa-se que os valores de G' apresentaram uma variação significativa em temperaturas acima de 50°C , onde as amostras com teores de 0,23 e 0,57% de POSS apresentaram menor capacidade de armazenamento de energia. As demais amostras apresentaram comportamento semelhante de G' .

As amostras contendo 0,23 e 0,57% de POSS apresentaram aumento da mobilidade das cadeias de TPU acima da temperatura de transição vítrea, diminuindo os valores de G' . Este comportamento pode estar associado a uma diminuição do arranjo molecular na fase rígida e/ou aumento do volume livre, em função da introdução de estruturas híbridas. A dispersão de moléculas de POSS pode aumentar o volume livre do sistema e, conseqüentemente, aumentar a mobilidade molecular²⁸. Além disso, moléculas dispersas na fase rígida podem ter agido como impurezas, diminuindo o grau de cristalinidade. As amostras com menores teores de POSS podem ter apresentado maior dispersão destas moléculas ao longo das cadeias de TPU, visto que a introdução de quantidades maiores do que 0,5% em massa tendem promover formação de domínios ricos em POSS, conforme observado nas análises de DRX e MEV.

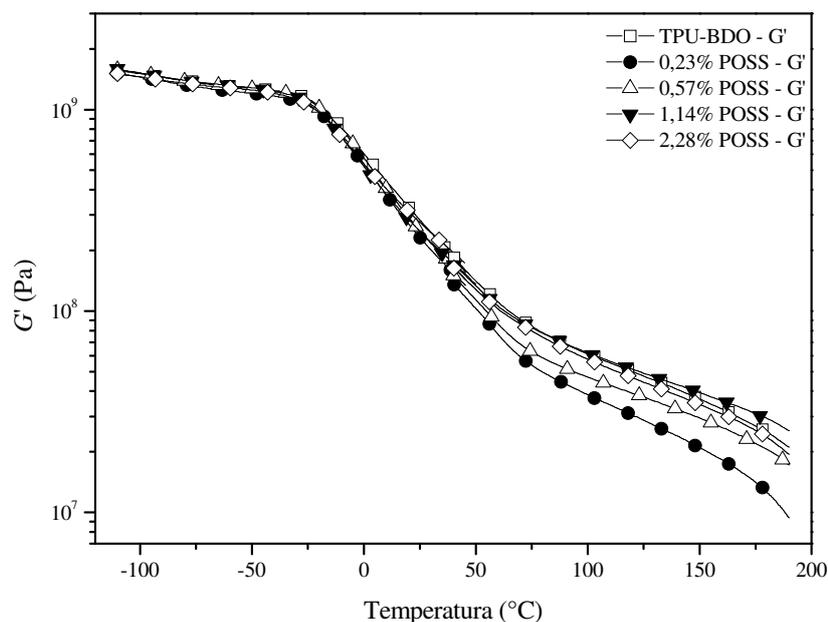


Figura 76. Módulo de armazenamento (G') em função da temperatura para as amostras extrusadas ($3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 1 Hz , $0,1\%$, N_2)

A Figura 77 apresenta os resultados de G'' para as amostras de TPU contendo POSS, obtidos em processo contínuo. Foi observado que as amostras contendo 0,23 e 0,57% de POSS apresentaram um maior valor de G'' na temperatura de -85°C , enquanto a amostra com 1,14% de POSS apresentou comportamento semelhante àquele do TPU-BDO e a amostra com 2,28% de POSS apresentou o menor valor de G'' nesta temperatura. A transição observada na temperatura próxima de -85°C está relacionada com uma transição β , devido aos movimentos dos grupos éster dos segmentos flexíveis^{2,133,136}. A introdução de pequenas quantidades de POSS (até 0,57% em massa) aumenta a separação de fases, o que torna a transição a -85°C mais definida. O aumento subsequente do teor de POSS tornou esta transição mais larga e menos intensa, indicando que teores maiores do que 0,57% de POSS alteraram a mobilidade dos segmentos flexíveis, devido a um aumento no volume livre, bem como possibilidade de interação dos segmentos de POSS com o grupo éster da fase flexível. Em temperaturas maiores do que 50°C , o comportamento foi similar àquele do G' , onde as amostras com 0,23 e 0,57% de POSS apresentaram os menores valores, em função do maior nível de dispersão e menor quantidade de aglomerados de moléculas de POSS.

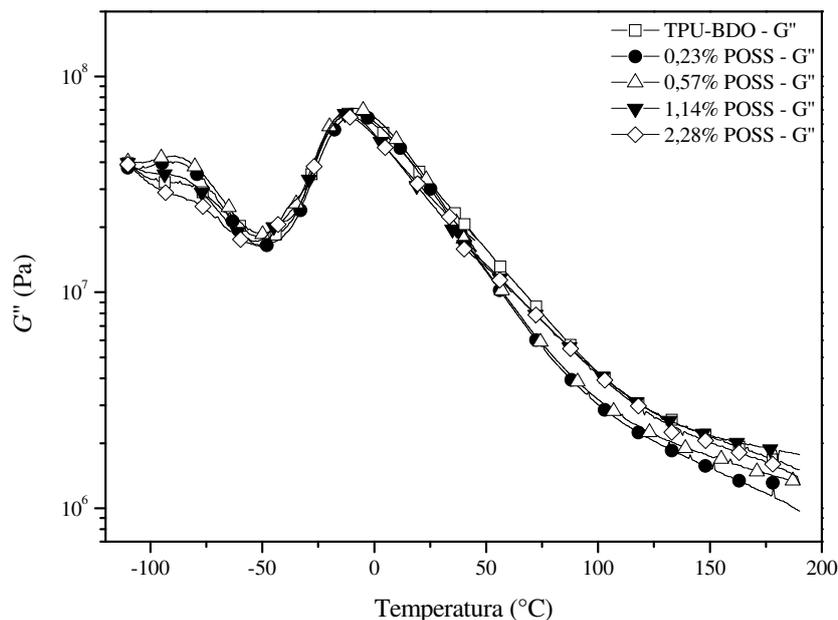


Figura 77. Módulo de perda (G'') em função da temperatura para as amostras extrusadas (3 °C min^{-1} , 1Hz , $0,1\%$, N_2)

A Figura 78 apresenta os resultados de $\tan \delta$ em função da temperatura, dos TPUs contendo diferentes teores de POSS, obtidos em processo contínuo. O comportamento observado a -85°C foi semelhante àquele observado na Figura 77, indicando que as moléculas de POSS afetam a mobilidade dos grupos éster presentes nos segmentos flexíveis. Já a transição α , associada à temperatura de transição vítrea da fase flexível, apresentou diferenças significativas com a incorporação de POSS. A amostra TPU-BDO apresentou uma T_g larga, com pico a aproximadamente 33°C . A incorporação de 0,23 e de 0,57% de POSS alterou a forma do pico associado à T_g , apresentando-se de forma bimodal, com picos principais a 19°C e picos secundários a aproximadamente 55°C . Os picos secundários são concordantes com os valores de T_{g2} observados nas análises de DSC. Esta modificação nos picos de $\tan \delta$ ocorreu em função do aumento da separação de fases encontrado nestas amostras, conforme observado nas análises de TGA.

As amostras contendo 1,14 e 2,28% de POSS também apresentaram dois picos de $\tan \delta$ associados à T_g , em aproximadamente 15 e 55°C , respectivamente, porém ambos os picos apresentaram amplitudes semelhantes. Este comportamento corrobora a modificação

observada a -85°C , indicando que o POSS afeta a mobilidade dos grupos éster presentes nos segmentos flexíveis.

Assim, o aumento na separação de fases e a formação de uma fase rica em POSS podem modificar a mobilidade dos segmentos flexíveis, fazendo com que ocorram duas etapas na transição vítrea destes segmentos. Mesmo assim, a largura total do pico de $\tan \delta$ não foi modificada, visto que os segmentos flexíveis não devem ter apresentado variação de comprimento com o aumento da quantidade de POSS.

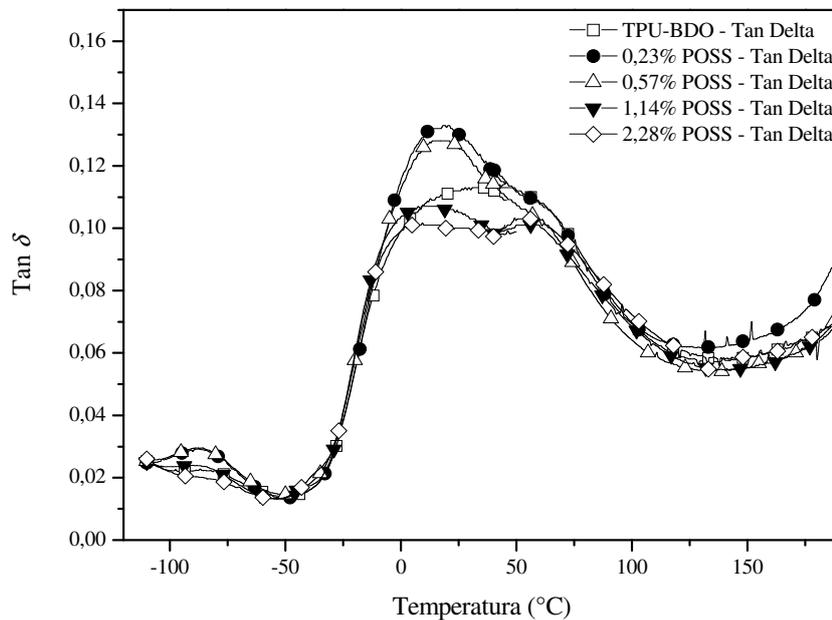


Figura 78. Fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para as amostras extrusadas ($3^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 1Hz, 0,1%, N_2)

7. CONCLUSÕES

A incorporação de POSS no poliuretano termoplástico ocasionou modificações significativas nas propriedades térmicas do material, principalmente aumentando a estabilidade térmica do TPU, tornando os processos de fusão e cristalização menos sensíveis à exposição do material a temperaturas maiores que seu ponto de fusão, e modificando os mecanismos de degradação em função da presença de estruturas híbridas orgânico-inorgânicas no TPU.

Os resultados das amostras sintetizadas em batelada mostraram que o aumento na temperatura de síntese de 70°C para 90°C levou a ocorrência de reações laterais, o que alterou o comportamento de fusão e de cristalização das amostras.

As análises de TGA dos TPUs obtidos em batelada mostraram que houve um aumento na separação de fases com o aumento da temperatura de síntese.

O aumento da temperatura das sínteses dos TPU em batelada promoveu pequenas alterações na energia de ativação de degradação. O mecanismo de decomposição se apresentou como reações controladas pela fronteira da fase (R_n) e nucleação aleatória com um núcleo na partícula individual (F_1).

Foi observado que o trisilanol de isooctila POSS reage com o MDI, formando um polímero reticulado, que apresentou maior estabilidade térmica que o polímero constituído de MDI e BDO.

Os resultados da cinética de polimerização avaliada por DSC e reômetro oscilatório mostraram que houve uma tendência de aumento nos valores de E_a de síntese com o aumento da quantidade de POSS, devido a um possível efeito retardante do POSS no sistema.

O processo de síntese em processo contínuo via extrusão reativa, mostrou-se satisfatório, bem como o processo de pós-cura, conforme observado pelos resultados de FTIR, onde foi observada a formação dos grupos funcionais característicos dos poliuretanos.

A incorporação de POSS não alterou significativamente a massa molecular e a polidispersão dos poliuretanos. O processo de extrusão reativa formou polímero com valores de massa molecular numérica média maiores do que 24000 g mol⁻¹, e massa molecular ponderal média maiores do que 85000, com polidispersões maiores do que 3,5.

As análises de DRX mostraram a formação de uma nova fase cristalina com a incorporação de POSS, e as análises de MEV indicaram a formação de prováveis domínios ricos em POSS nos poliuretanos sintetizados com este componente.

A incorporação de POSS ocasionou um aumento significativo na estabilidade térmica dos poliuretanos, tornando-os menos sensíveis à exposição em temperaturas acima de sua fusão. A adição de 2,28% de POSS levou a uma tendência de redução na taxa de cristalização.

A incorporação de POSS ocasionou um aumento na separação das fases rígida e flexível, ocasionando um aumento na distância entre os picos de DTG de cada fase.

A adição de POSS até 1,14% em massa promoveu um aumento na energia de ativação de degradação da fase rígida, comparada com aquela encontrada para a amostra TPU-BDO, devido a uma redução na mobilidade molecular da fase rígida imposta pelas gaiolas do oligômero poliédrico.

A presença de POSS também modificou o mecanismo de degradação, que se situou entre reações controladas pela fronteira da fase (R_n) e nucleação e crescimento (A_2), devido a presença de compostos inorgânicos que dificultaram a difusão dos compostos voláteis durante a degradação.

Através das análises de SDT foi possível observar que o POSS é degradado em temperaturas maiores do que as observadas para as ligações uretano, formando compostos contendo grupos Si-H e Si-O.

As análises termo-dinâmico-mecânicas mostraram que o POSS interage com os grupos éster, modificando a transição observada a -85°C , bem como modifica a temperatura de transição vítrea dos segmentos flexíveis, criando dois picos característicos desta transição em temperaturas próximas a 15 e 55°C .

8. REFERÊNCIAS

1. Howard, G. T.; *Intern. Biodet. & Biodeg.* **2002**, 49, 245.
2. Fiorio, R.; *Dissertação de Mestrado*; Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais; Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre, 2007, p 80.
3. Kumar, C. R.; Karger–Kocsis, J.; *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 2231.
4. Ghose, S.; Isayev, A. I.; *J. Cell. Plast.* **2004**, 40, 167.
5. Nakajima-Kambe, T.; Shigeno-Akutsu, Y.; Nomura, N.; Onuma, F.; Nakahara, T.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1999**, 51, 134.
6. Vilar, W. D.; *Química e tecnologia dos poliuretanos*; Vilar Consultoria: Rio de Janeiro, 1999.
7. Oertel, G.; *Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing application, properties*; Hanser: New York, 1994.
8. Lu, Q.-W.; Hernandez-Hernandez, M. E.; Macosko, C. W.; *Polymer* **2003**, 44, 3309.
9. Verhoeven, V. W. A.; *PhD Thesis*; University of Groningen, 2006, p 158.
10. Fiorio, R.; Zattera, A. J.; Ferreira, C. A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112, 2896.
11. Almeida, C. L.; Akcelrud, L. C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **1999**, 9, 23.
12. rick, A.; Rochman, A.; *Polym. Test.* **2004**, 23, 413.
13. Sánchez-Adsuar, M. S.; *Int. J. Adhes. Adhes.* **2000**, 20, 291.
14. Spontak, R. J.; Patel, N. P.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, 5, 334.
15. Almeida, C. L.; Akcelrud, L. C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2000**, 10, 193.
16. Servay, T.; Voelkel, R.; Schmiedberger, H.; Lehmann, S.; *Polymer* **2000**, 41, 5247.
17. Lu, Q.-W.; Macosko, C. W.; *Polymer* **2004**, 41, 1981.
18. Pompe, G.; Pohlers, A.; Pötschke, P.; Pionteck, J.; *Polymer* **1998**, 39, 5147.
19. Yeganeh, H.; Shamekhi, M. A.; *Polymer* **2004**, 45, 359.
20. Jeong, H. M.; Kim, B. K.; Choi, Y. J.; *Polymer* **2000**, 41, 1849.
21. Ando, T.; *Polym. J.* **1993**, 25, 1207.
22. Sun, X.; Toth, J.; Lee, L. J.; *Polym. Eng. Sci.* **1997**, 37, 143.
23. David, D. J.; Staley, H. B.; *Analytical chemistry of polyurethanes*; Wiley Interscience: New York, 1969.
24. Parnell, S.; Min, K.; *Polymer* **2005**, 46, 3649.
25. Chujo, Y.; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 806.

26. Liu, Y.; Zheng, S.; Nie, K.; *Polymer* **2005**, 46, 12016.
27. Kickelbick, G.; *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*; Kickelbick, G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2007, p 1-48.
28. Madbouly, S. A.; Otaigbe, J. U.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 1283.
29. Schwab, J. J.; Lichtenhan, J. D.; *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, 12, 707.
30. Sellinger, A.; Laine, R. M.; *Macromolecules* **1996**, 29, 2327.
31. Bizet, S.; Galy, J.; Gérard, J.-F.; *Polymer* **2006**, 47, 8219.
32. Liu, L.; Tian, M.; Zhang, W.; Zhang, L.; Mark, J. E.; *Polymer* **2007**, 48, 3201.
33. Strachota, A.; Whelan, P.; Kríz, J.; Brus, J.; Urbanová, M.; Slouf, M.; Matejka, L.; *Polymer* **2007**, 48, 3041.
34. Chen, J.-H.; Yao, B.-X.; Su, W.-B.; Yang, Y.-B.; *Polymer* **2007**, 48, 1756.
35. Miladinov, V. D.; Hanna, M. A.; *Ind. Crop. Prod.* **2000**, 11, 51.
36. Baron, R.; Vauchel, P.; Kaas, R.; Arhaliass, A.; Legrand, J.; *Chem. Eng. Sci.* **2010**, 65, 3313.
37. Todd, D. B.; *Plastics compounding: equipment and processing*; Carl Hanser Verlag: Munich, 1998.
38. Wildi, R. H.; Maier, C.; *Understanding compounding*; Carl Hanser Verlag: Munich, 1998.
39. Kowalski, R. C.; *Reactive extrusion – principles and practice*; Xanthos, M., Ed.; Hanser: Munich, 1992, p 7-30.
40. Puaux, J.-P.; Cassagnau, P.; Bozga, G.; Nagy, I.; *Chem. Eng. Process.* **2006**, 45, 481.
41. Zhu, L.; Narh, K. A.; Hyun, K. S.; *Intern. J. Heat Mass Transfer* **2005**, 48, 3411.
42. Rauwendaal, C.; *Polymer extrusion*; Munich, 2001.
43. Andersen, P. G.; *The Werner and Pfleiderer twin-screw corotating extruder system*; Carl Hanser Verlag: Munich, 1998.
44. Hatakeyama, T.; Quinn, F. X.; *Thermal analysis – fundamentals and applications to polymer science*; John Wiley & Sons: West Sussex, 1999.
45. Avrami, M.; *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103.
46. Avrami, M.; *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 212.
47. Avrami, M.; *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 177.
48. Bianchi, O.; Oliveira, R. V. B.; Fiorio, R.; Martins, J. D. N.; Zattera, A. J.; Canto, L. B.; *Polym. Test.* **2008**, 27, 722.
49. Jeziorny, A.; *Polymer* **1978**, 19, 1142.
50. Begenir, A.; Michielsen, S.; Pourdeyhimi, B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 111, 1246.

51. Ozawa, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, 38, 1881.
52. Flynn, J. H.; Wall, L. A.; *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1966**, 70, 487.
53. Ozawa, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 2071.
54. Erceg, M.; Kovacic, T.; Klaric, I.; *Polym. Deg. Stab.* **2005**, 90, 86.
55. Criado, J. M.; Pérez-Maqueda, L. A.; Gotor, F. J.; Málek, J.; Koga, N.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, 72, 901.
56. Núñez, L.; Villanueva, M.; Núñez, M. R.; Rial, B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92.
57. Senum, G. I.; Yang, R. T.; *J. Therm. Anal.* **1977**, 11, 445.
58. Pérez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, 60, 909.
59. Mothé, C. G.; Araujo, C. R. d.; Oliveira, M. A. d.; Yoshida, M. I.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, 67, 305.
60. Tiptipakorn, S.; Damrongsakkul, S.; Ando, S.; Hemvichian, K.; Rimdusit, S.; *Polym. Deg. Stab.* **2007**, 92, 1265.
61. Finnigan, B.; Martin, D.; Halley, P.; Truss, R.; Campbell, K.; *Polymer* **2004**, 45, 2249.
62. Nair, P. R.; C. P. Reghunadhan Nair; Francis, D. J.; *Eur. Polym. J.* **1996**, 32, 1415
63. Hentschel, T.; Münstedt, H.; *Polymer* **2001**, 42, 3195.
64. Schuur, M. v. d.; Noordover, B.; Gaymans, R. J.; *Polymer* **2006**, 47, 1091.
65. Heintz, A. M.; Duffy, D. J.; Hsu, S. L.; Suen, W.; Chu, W.; Paul, C. W.; *Macromolecules* **2003**, 36, 2695.
66. Brown, S. B.; *Reactive extrusion: principles and practice*; Xanthos, M., Ed.; Hanser: Munich, 1992, p 75-199.
67. Kannan, R. Y.; Salacinski, H. J.; Edirisinghe, M. J.; Hamilton, G.; Seifalian, A. M. *Biomaterials* **2006**, 27, 4618.
68. Soong, S. Y.; Cohen, R. E.; Boyce, M. C.; *Polymer* **2007**, 48, 1410.
69. Bliznyuk, V. N.; Tereshchenko, T. A.; Gumenna, M. A.; Gomza, Y. P.; Shevchuk, A. V.; Klimenko, N. S.; Shevchenko, V. V.; *Polymer* **2008**, 49, 2298.
70. 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.; *Polymer* **2001**, 42, 599.
71. Tao, W.; Zhou, H.; Zhang, Y.; Li, G.; *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, 2831.
72. Pacheco, M. F. M.; Bianchi, O.; Fiorio, R.; Zattera, A. J.; Zeni, M.; Giovanela, M.; Crespo, J. S.; *J. Elast. Plast.* **2009**, 41, 323.
73. Pacheco, M. F. M.; Fiorio, R.; Zattera, A. J.; Zeni, M.; Crespo, J. S.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2007**, 17, 234.

74. ASTM D5155. *ASTM International*: West Conshohocken, 2010.
75. Xanthos, M.; *Reactive extrusion: principles and practice*; Hanser, Munich, 1992.
76. Keuleers, R. R.; Janssens, J. F.; Desseyne, H. O.; *Thermochim. Acta* **2002**, 385, 127.
77. Aboulkas, A.; harfi, K. E.; Bouadili, A. E.; *Energ. Conver. Manag.* **2010**, 51, 1363.
78. Kittel, C.; *Introduction to solid state physics*; John Wiley & Sons: Hoboken, 2005, p 680.
79. Hatakeyama, T.; Izuta, Y.; Hirose, S.; Hatakeyama, H.; *Polymer* **2002**, 43, 1177.
80. Naguib, H. F.; Aziz, M. S. A.; Sherif, S. M.; Saad, G. R.; *J. Polym. Res.* **2010**, online first.
81. Lach, R.; Michler, G. H.; Grellmann, W.; *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, 295, 484.
82. Schmalz, H.; *PhD Thesis*: Bayreuth, 2003, p 277.
83. Schmalz, H.; Knoll, A.; Müller, A. J.; Abetz, V.; *Macromolecules* **2002**, 35, 10004.
84. Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C.; *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* **2006**, 45, 969.
85. Chattopadhyay, D. K.; Sreedhar, B.; Raju, K. V. S. N.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 1772.
86. Yan, H.; Xu, J.; Mai, K.; Zeng, H.; *Polymer* **1999**, 40, 4865.
87. Koberstein, J. T.; Galambos, A. F.; *Macromolecules* **1992**, 25, 5618.
88. Koberstein, J. T.; Galambos, A. F.; Leung, L. M.; *Macromolecules* **1992**, 25, 6195.
89. Liu, T.; Mo, Z.; Wang, S.; Zhang, H.; *Polym. Eng. Sci.* **1997**, 37, 568.
90. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E.; *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*; E-Papers: Rio de Janeiro, 2001.
91. Sperling, L. H.; *Introduction to physical polymer science*; John Wiley & Sons: Hoboken, 2006.
92. Cervantes-Uc, J. M.; Espinosa, J. I. M.; Cauich-Rodríguez, J. V.; Ávila-Ortega, A.; Vázquez-Torres, H.; Marcos-Fernández, A.; Román, J. S.; *Polym. Deg. Stab.* **2009**, 94, 1666.
93. Herrera, M.; Matuschek, G.; Kettrup, A.; *Polym. Deg. Stab.* **2002**, 78, 323.
94. Bajsić, E. G.; Rek, V.; Agić, A.; *J. Elast. Plast.* **2003**, 35, 311.
95. Agić, A.; Bajsić, E. G.; Rek, V.; *J. Elast. Plast.* **2006**, 38, 105.
96. Mallakpour, S.; Taghavi, M.; *React. Funct. Polym.* **2009**, 69, 206.
97. Gómez-Romero, P.; Sanchez, C.; *Functional hybrid materials*; WileyVCH Verlag: Weinheim, 2004.
98. Yosomiya, R.; Morimoto, K.; *Polym. Bull.* **1984**, 12, 41.
99. Kulik, N. V.; Negievic, L. A.; Kachan, A. A.; *Theor. Exp. Chem.* **1971**, 7, 568.

100. Kulik, N. V.; Negievich, L. A.; Kurgan, N. P.; Belitskaya, G. F.; Kachan, A. A.; *Theor. Exp. Chem.* **1970**, 6, 48.
101. Yosomiya, R.; Morimoto, K.; Suzuki, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 671.
102. Trovati, G.; Sanches, E. A.; Neto, S. C.; Mascarenhas, Y. P.; Chierice, G. O.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 115, 263.
103. Corish, P. J.; *Anal. Chem.* **1959**, 31, 1298.
104. Silverstein, M. S.; Webster, F. X.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*; Silverstein, M. S.; Webster, F. X., Eds.; LTC: Rio de Janeiro, 2000, p 67-135.
105. Zhang, J.; Hu, C. P.; *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 3708.
106. Odian, G.; *Principles of polymerization*; John Willey & Sons: Hoboken, 2004.
107. Zhang, S.; Zou, Q.; Wu, L.; *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, 291, 895.
- 108 Xu, L.; Li, C.; Ng, K. Y. S.; *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 3952.
109. Tsiang, R. C.-C.; Liu, J.-M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 4260.
110. Gandhi, K. S.; Babu, S. V.; *Macromolecules* **1980**, 13, 791.
111. Nunes, R. C. R.; Pereira, R. A.; Fonseca, J. L. C.; Pereira, M. R.; *Polym. Test.* **2001**, 20, 707.
112. Dai, X.; Xu, J.; Guo, X.; Lu, Y.; Shen, D.; Zhao, N.; Luo, X.; Zhang, X.; *Macromolecules* **2004**, 37, 5615.
113. Nanda, A. K.; Wicks, D. A.; Madbouly, S. A.; Otaigbe, J. U.; *Macromolecules* **2006**, 39, 7037.
114. Zia, K. M.; Bhatti, I. A.; Barikani, M.; Zuber, M.; Sheikh, M. A.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2008**, 43, 136.
115. Wang, T.-L.; Yang, C.-H.; Shieh, Y.-T.; Yeh, A.-C.; *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 387.
116. Pizzatto, L.; Lizot, A.; Fiorio, R.; Amorim, C. L.; Machado, G.; Giovanela, M.; Zattera, A. J.; Crespo, J. S.; *Mater. Sci. Eng., C* **2009**, 29, 474.
117. Rogulska, M.; Kultys, A.; Podkoscielny, W.; *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 1402.
118. Wang, L.-F.; Wei, Y.-H.; *Colloids Surf., B* **2005**, 41, 249.
119. Wang, L.-F.; *Polymer* **2007**, 48, 7414.
120. Androsch, R.; Blackwell, J.; Chvalun, S. N.; Festel, G.; Eisenbach, C. D.; *Acta Polymer* **1997**, 48, 363.
121. Wang, W.; Guo, Y.-l.; Otaigbe, J. U.; *Polymer* **2009**, 50, 5749.
122. Fu, B. X.; Hsiao, B. S.; White, H.; Rafailovich, M.; Mather, P. T.; Jeon, H. G.; Phillips, S.; Lichtenhan, J.; Schwab, J.; *Polym Int.* **2000**, 49, 437.

123. Wu, J.; Ge, Q.; Mather, P. T.; *Macromolecules* **2010**, 43, 7637.
124. Hartmann-Thompson, C.; *Applications of polyhedral oligomeric silsesquioxanes*; Springer: New York, 2011.
125. Sánchez-Soto, M.; Schiraldi, D. A.; Illescas, S.; *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 341.
126. Fiorio, R.; Zattera, A. J.; Ferreira, C. A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112, 2896.
127. Seymour, R. W.; Cooper, S. L.; *Macromolecules* **1973**, 6, 48.
128. Rogulska, M.; Podkomcielny, W.; Kultys, A.; Pikus, S.; Posdzik, E.; *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 1786.
129. Chattopadhyay, D. K.; C. Webster, D.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 1068.
130. Liu, H.; Zheng, S.; *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 196.
131. Lewicki, J. P.; Pielichowski, K.; Croix, P. T. D. L.; Janowski, B.; Todd, D.; Liggat, J. J.; *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 1099.
132. Asif, A.; Shi, W. *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 669.
133. Fiorio, R.; Zattera, A. J.; Ferreira, C. A.; *Polym. Eng. Sci.* **2010**.
134. Viard, J.; Beche, E.; Durand, J.; Berjoan, R.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **1997**, 17, 2029.
135. Riccio, M.; Montanari, T.; Castellano, M.; Turturro, A.; Negroni, F. M.; Busca, G.; *Colloids Surf., A* **2007**, 294, 181.
136. Ulcnik-Krump, M.; Freitas, L. D. L.; *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44, 838.