

Propriedades Mecânicas e Térmicas e Morfologia de Compósitos de Poliuretano Termoplástico (TPU) com Argila

Leandro Pizzatto*, Rudinei Fiorio†, Marcelo Giovanela* e Janaina da Silva Crespo**

Resumo

Neste trabalho, compósitos de elastômero termoplástico de poliuretano (TPU) foram preparados com diferentes teores de argila (1, 3 e 10% m/m). A argila Cloisite®30B (C30B) foi incorporada na matriz de TPU via processamento por fusão em uma extrusora de dupla rosca. O método de síntese do TPU foi a polimerização em duas etapas do poliálcool poliéster e do di-isocianato de 4,4' difenil metano com butano-1,4-diol como extensor de cadeia. A dispersão da argila e seu efeito sobre as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos foram investigadas. A caracterização dos compósitos de TPU com argila foi realizada por meio das análises de microscopia eletrônica de varredura, microanálise de energia dispersiva e difração de raios X. As propriedades mecânicas foram avaliadas através da resistência à tração. O TPU com 3% m/m de argila apresentou os melhores resultados com aumento nos valores de tensão e alongamento na ruptura (28% e 35%, respectivamente), quando comparado ao TPU puro (amostra sem argila). As análises de calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria, para os compósitos, indicaram que a argila não afetou significativamente as temperaturas de transição vítrea, de fusão e de degradação da matriz polimérica, mas restringe o movimento molecular.

Palavras-chave

Poliuretano, Argila, Compósitos, Morfologia, Propriedades Mecânicas, Propriedades Térmicas

Mechanical and Thermal Properties and Morphology of Thermoplastic Polyurethane (TPU)/Clay Composites

Abstract

In this study, thermoplastic polyurethane (TPU) composites were prepared with different nanoclay contents (1, 3 and 10 wt%). The nanoclay Cloisite®30B (C30B) was dispersed in the TPU matrix by melt processing using a twin-screw extruder. The synthesis method of TPU involved the two-step bulk polymerization of polyesterpolyol and 4,4' diphenylmethanediisocyanate with butane-1,4-diol as the chain extender. The dispersion of the nanoclay particles and its effect on the mechanical and thermal properties of the composites was investigated. The characterization of TPU/nanoclay composites was carried out by means of scanning electron microscopy, energy dispersion microanalysis and X ray diffraction. The mechanical characterization was performed through determination of the tensile strength. The TPU 3 wt% composite showed the best improvement with increases in stress and tensile at break (28% and 35%, respectively), compared to the neat TPU (sample without nanoclay). The differential scanning calorimetry and thermogravimetry analyses for composites indicated that the nanoclay did not affect significantly the glass transition, melt, and degradation temperatures of the polymeric matrix, but reduces the molecular mobility.

Keywords

Polyurethane, Nanoclay, Composites, Morphology, Mechanical Properties, Thermal Properties

I. INTRODUÇÃO

Os poliuretanos termoplásticos (TPUs) foram os primeiros materiais elastoméricos processados pelas técnicas usuais de termoplásticos, como injeção, extrusão ou sopro. Os mesmos têm sido utilizados para a fabricação de produtos de alto desempenho nas indústrias de transporte, construção de

máquinas e equipamentos, revestimento de fios e cabos, e em artigos esportivos, de lazer e de limpeza [1].

Do ponto de vista molecular, os TPUs podem ser descritos como copolímeros em bloco do tipo (AB)_n. Um dos blocos corresponde ao segmento flexível, normalmente de poliéter ou poliéster, sendo que este bloco confere ao polímero o caráter elastomérico. Estes blocos são essencialmente cadeias

*Universidade de Caxias do Sul - Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia; † Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – Laboratório de Polímeros
jrcrespo@ucs.br, mgiovanl@ucs.br

Data de envio: 17/06/2015

Data de aceite: 30/10/2015

<http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v3iss2p50>

lineares com massas molares na ordem de 15.000 a 40.000 g mol⁻¹, apresentando temperatura de transição vítrea menor do que 0°C. O segundo bloco, chamado de segmento rígido, é formado pela reação de um diisocianato com um diol de baixa massa molar, chamado de extensor de cadeia. O segmento rígido se comporta como uma reticulação dispersa

Nos últimos anos, os compósitos de polímero/nanopartículas têm atraído grande atenção por parte da indústria, uma vez que o uso de argilas como reforço em polímeros resulta normalmente em materiais com excelentes propriedades mecânicas [6]. Esses compósitos contendo nanoestruturas exibem notável aumento nas propriedades, quando comparados aos compósitos com cargas convencionais, como resistência mecânica, resistência ao calor, permeabilidade a gases e inflamabilidade. Além disso, a incorporação de argilas promove modificações nas propriedades térmicas, relacionadas com a morfologia obtida, como aumento na temperatura de transição vítrea e na estabilidade térmica [4, 5].

Os compósitos de TPU/nanopartículas podem ser obtidos através de polimerização em massa [7-12], polimerização em solução [13], incorporação em extrusora [14, 15] e extrusão reativa [16]. De acordo com a literatura, os compósitos de TPU com a argila Cloisite® 30B (C30B) são os que apresentam os melhores resultados com relação às propriedades mecânicas quando comparadas às demais nanopartículas [6-11, 14, 15, 17].

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo incorporar a argila C30B em uma matriz de TPU, bem como investigar a dispersão das nanopartículas de argila na mesma e seus efeitos nas propriedades mecânicas dos compósitos obtidos. Esses compósitos foram preparados com diferentes teores de C30B (0, 1, 3 e 10% m/m).

II. MATERIAL E MÉTODOS

Materiais. Para a síntese do TPU foram utilizados como segmento rígido o MDI (Isocom L, NCO livre 29 %, Coim) e o extensor de cadeia butano-1,4-diol (MM = 90 g mol⁻¹, Caldic). O segmento flexível foi formado pelo polioli poliéster poliadiapato monoetilenoglicol (Diexter G200, Mw = 2000 g mol⁻¹, Coim). A argila C30B foi fornecida pela Southern Clay Products.

Síntese do TPU Puro. O TPU puro foi obtido via polimerização em massa, pelo método do pré-polímero. Inicialmente, o polioli foi seco sob vácuo por 12 h a 90°C. O polioli foi resfriado a 70°C, sendo adicionado ao MDI a 40°C. Para a obtenção do pré-polímero, a reação foi mantida a 80°C por 2 h sob agitação de 150 rpm. Foi verificado o teor de NCO livre do pré-polímero, de acordo com a norma ASTM D5155-07 [18]. Em seguida, adicionou-se o butano-1,4-diol, na temperatura de 40°C, ao pré-polímero pré-aquecido a 80°C, sob agitação e durante 14 min. Após a finalização da reação de polimerização, o TPU foi colocado em um molde retangular aquecido a 110°C. O material foi retirado do molde após 1 h, sendo pós-curado a 110°C por 24 h.

Obtenção dos compósitos via extrusora dupla rosca. O TPU puro foi seco em estufa a vácuo por 4 h a 80°C. Diferentes quantidades de C30B (0, 1, 3 e 10% m/m) foram incorporadas ao TPU em uma extrusora dupla rosca (MH-COR-20-32-LAB) a 210°C com velocidade da rosca de 200 rpm. Os compósitos de TPU obtidos via extrusão foram denominados TPU, TPU 1%, TPU 3% e TPU 10%, sendo que

na fase flexível e pode ser fundido sem degradação das ligações uretânicas, permitindo o seu processamento como termoplástico [2-3]. Devido às diferentes combinações dos segmentos rígidos e flexíveis podem-se formular materiais com diferentes propriedades, desde macios e flexíveis até duros com alto módulo de elasticidade [4, 5].

os números indicam o teor de argila no compósito.

Caracterização do TPU e dos compósitos. Para a caracterização dos materiais, os corpos de prova foram preparados pelo processo de compressão, a 200°C e durante 5 min, sendo a pressão de 7,5 MPa. Em seguida, os corpos de prova foram pós-curados a 80°C, durante 24 h, sendo posteriormente avaliados pelas técnicas abaixo relacionadas.

Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Atenuada. Os espectros de infravermelho das amostras foram registrados em um espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet iS10 através da técnica de refletância total atenuada (ATR), utilizando uma célula de seleneto de zinco, no intervalo compreendido entre 4000 e 800 cm⁻¹.

Difração de Raios X. As amostras foram analisadas em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, utilizando radiação de CuK α com filtro de comprimento de onda de 1,541 Å. Os dados foram adquiridos no modo passo a passo com amplitude de passo em 2 θ igual a 0,05° e com tempo de contagem por passo igual a 2,4 s; a faixa de 2 θ analisada foi de 2 a 30°.

Microscopia Eletrônica de Varredura. As amostras foram previamente fraturadas em nitrogênio líquido, sendo as superfícies de fratura recobertas posteriormente com uma fina camada de ouro. A morfologia do material foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS-550, com tensão de aceleração de 15kV e detector de elétrons secundários.

Microanálise por Energia Dispersiva. As análises de microanálise foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS-550, equipado com um detector de energia dispersiva de raios X.

Ensaio de Resistência à Tração. As propriedades de tensão e alongamento na ruptura foram determinadas em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 3000, de acordo com a norma ASTM D638-04 [19]. Para este ensaio foram utilizados cinco corpos de prova, sendo que a velocidade de separação das garras foi de 500 mm min⁻¹.

Calorimetria Diferencial de Varredura. As análises de DSC foram realizadas em um analisador Shimadzu DSC-50. Para a normalização da história térmica foi feito um aquecimento (40 °C min⁻¹, de 20 a 200°C), seguido de um resfriamento (-10 °C min⁻¹, 200°C até -40°C), seguido de um segundo aquecimento (10°C min⁻¹, de 20 a 200°C). A massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg e todas as análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 mL min⁻¹).

Análise Termogravimétrica. As análises de TGA foram realizadas em um analisador Shimadzu TA-50. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, da temperatura ambiente até 900°C, sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 mL min⁻¹). A massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg.

III. RESULTADOS

Caracterização do TPU Puro. A estrutura química do TPU sintetizado foi inicialmente analisada por espectroscopia de infravermelho por refletância atenuada (Figura 1).

Os espectros de PU baseados em isocianatos aromáticos normalmente apresentam três regiões distintas: a primeira, referente à absorção do estiramento N-H ($3500-3200\text{ cm}^{-1}$); a segunda, correspondente à absorção do estiramento CH_2 ($2900-2700\text{ cm}^{-1}$); e a terceira, concernente às vibrações da carbonila ($1750-1650\text{ cm}^{-1}$) [20]. Essas bandas de absorção foram observadas no espectro do TPU sintetizado, juntamente com absorções a 1532 cm^{-1} (acoplamento das vibrações do grupo C-N ao N-H do grupo -CO-NH-); 1453 e 1411 cm^{-1} (deformação angular simétrica no plano de CH_2); 1225 cm^{-1} (vibrações do C-O acoplado ao estiramento de C=O do grupo uretano); e 1078 cm^{-1} (deformação fora do plano do C-H do -O- acoplado à deformação fora do plano de O=C-O do grupo uretano) [21]. Além disso, a banda por volta de 2250 cm^{-1} , característica do grupo NCO, não foi observada indicando que a reação ocorreu de forma completa.

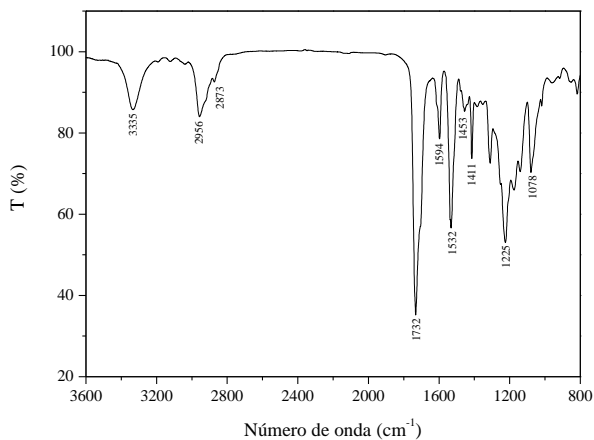


Figura 1. Espectro de infravermelho do TPU puro.

Morfologia e Dispersão da Argila nos Compósitos. Os espaçamentos basais da argila foram calculados a partir dos difratogramas de raios X (Figura 2), utilizando-se a equação de Bragg.

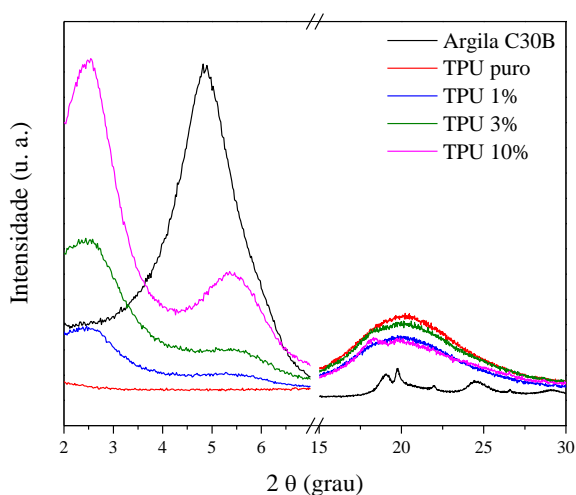


Figura 2. Difratogramas de raios X para a argila C30B, o TPU puro e os compósitos preparados.

O pico de difração em $2\theta = 4,8^\circ$ (espaçamento $d = 1,7\text{ nm}$) corresponde à argila C30B, enquanto o pico largo em $2\theta = 20,2^\circ$ corresponde ao TPU.

Para os compósitos TPU 1% e TPU 3%, um pico intenso

com distância interplanar igual a $3,20\text{ nm}$ ($2\theta = 2,5^\circ$) foi observado, indicando que a maior parte das camadas de argila C30B foram intercaladas pelas cadeias do TPU. No espaçamento interplanar $d = 1,5\text{ nm}$, um pico foi observado somente no TPU 10%, provavelmente devido ao excesso de argila nesse compósito, e conseqüentemente uma pobre dispersão. Em outros dois trabalhos citados na literatura, a dispersão decai com o aumento do teor de argila na matriz polimérica [16, 22].

Na Figura 3 são apresentados os resultados de microscopia eletrônica de varredura e de mapeamento do silício, obtido por microanálise por energia dispersiva para as amostras TPU 1% (Figura 3a), TPU-E 3% (Figura 3b) e TPU 10% (Figura 3c). Observou-se uma uniformidade dos pontos de silício, indicando que a argila está dispersa na matriz polimérica de maneira homogênea e em escala micrométrica. Rehab e colaboradores obtiveram resultado similar em nanocompósitos de PU/MMT [23]. Esse resultado é corroborado pela análise de difração de raios X, que evidenciou a intercalação do polímero nas galerias da argila.

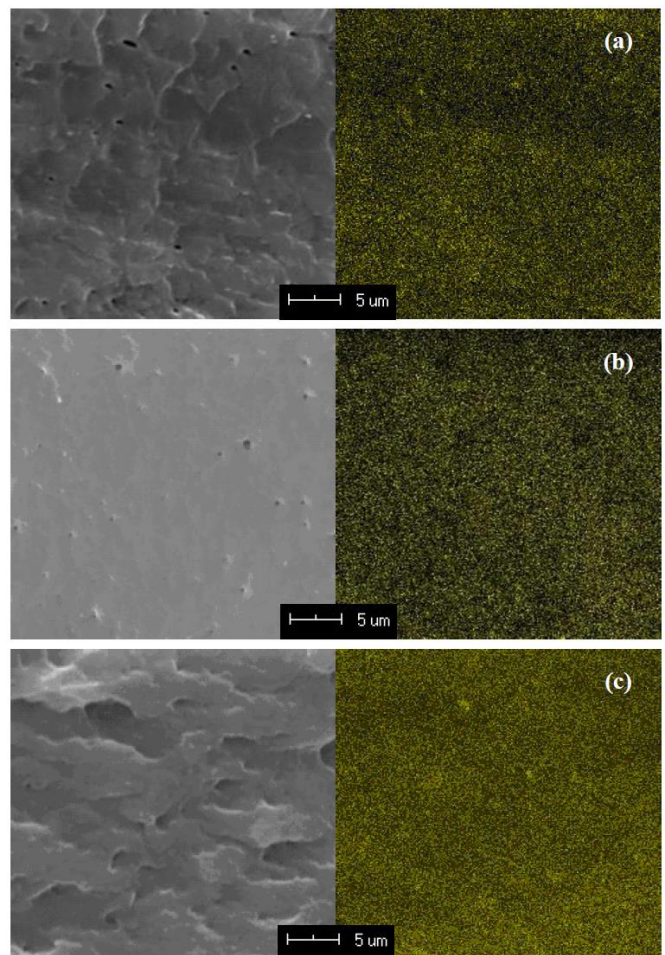


Figura 3. Micrografias de MEV (à esquerda) e mapeamento de silício (à direita) dos compósitos: (a) TPU 1%, (b) TPU 3% e (c) TPU 10%.

Ensaio de Resistência à Tração. Os valores de tensão e alongamento na ruptura do TPU puro e de seus compósitos são apresentados na Figura 4.

Para os compósitos, a amostra TPU 3% mostrou um aumento dos valores de tensão e alongamento na ruptura (de 28% e 35%, respectivamente) em comparação ao TPU puro. Dan e colaboradores [24] observaram um comportamento

similar nas propriedades de tensão de compósitos de TPU obtidos por incorporação por fusão.

A tensão e o alongamento na ruptura dos compósitos são dependentes da concentração e do estado de dispersão da argila. O valor da energia mostra correlação com a tensão e o alongamento na ruptura. Para os compósitos, o aumento nos valores das propriedades mecânicas pode ser atribuído à intercalação da argila observado por difração de raios X, bem como à boa dispersão na matriz confirmada pelo mapeamento de silício. A amostra TPU 10% apresentou o maior módulo elástico (aumento de 224 %); no entanto, as outras propriedades tiveram um decréscimo quando comparadas ao TPU 3%. Um aumento no módulo elástico não é incomum para compósitos de polímeros sem uma notável interação interfacial entre a matriz polimérica e a carga inorgânica [24]. A presença de aglomerados de C30B implicou em um aumento nas concentrações de tensões, o que reduziu as propriedades mecânicas do compósito TPU 10%.

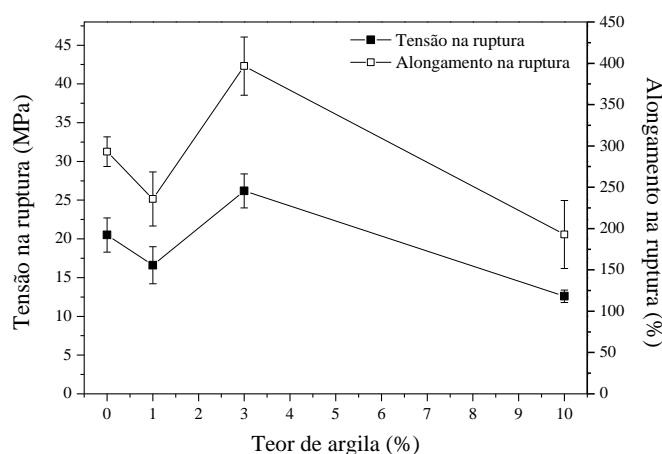


Figura 4. Ensaio de resistência à tração (tensão e alongamento na ruptura).

O compósito TPU 1% apresentou o menor valor de tensão e alongamento na ruptura, em relação ao TPU puro e TPU 3%. Essa redução pode estar associada à ação da argila como impureza, o que diminuiu as propriedades em tração.

Análise Térmica. Os resultados das análises de DSC estão apresentados na Tabela 1. Como pode ser observado, a T_g da fase flexível sofreu um pequeno aumento com a incorporação da argila, devido ao aumento da rigidez do material pela presença da carga. A temperatura de fusão cristalina (T_m) e a entalpia de fusão (ΔH), correspondentes à fase rígida, sofreram por outro lado uma pequena diminuição quando da incorporação da argila, indicando que a presença da C30B dificulta a formação de cristais, restringindo o movimento das cadeias de TPU.

Tabela 1. Resultados de DSC para o TPU puro e os compósitos preparados.

Amostra	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH (J g ⁻¹)
TPU puro	- 5,7	135,9	20,3
TPU 1%	- 5,0	134,2	19,2
TPU 3%	- 4,8	130,3	15,5
TPU 10%	- 3,1	126,9	16,0

As curvas de TGA e DTG dos compósitos estão

apresentadas na Figura 5 e os resultados sumarizados na Tabela 2.

Segundo Herrera e colaboradores [25], os PUs sofrem degradação térmica quando submetidos a temperaturas elevadas. Dentre os principais produtos formados na degradação do PU encontram-se ácido cianídrico, acetonitrila, e outros compostos nitrogenados. Esses autores realizaram análises de TGA em um PU com segmentos flexíveis de poliéster e observaram através de curvas de DTG, dois picos sobrepostos em 340°C e 380°C. O primeiro e o segundo estágios de degradação estão relacionados à cisão das ligações uretanos (fase rígida) e à degradação dos segmentos flexíveis de poliálcool, respectivamente.

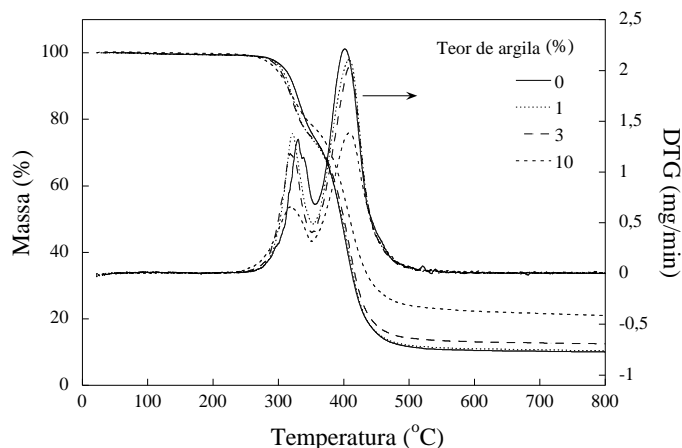


Figura 5. Curvas de TGA e DTG para o TPU puro e os compósitos preparados.

Para todos os compósitos, observou-se uma diminuição da primeira temperatura de degradação (T_1) com a incorporação de argila. Esta diminuição ocorre devido à degradação do agente orgânico que normalmente é adicionado à argila para a compatibilização com sistemas poliméricos [5]. A segunda temperatura de degradação (T_2) foi similar para todos os compósitos, independente do teor de argila adicionado, indicando que a mesma não afeta o comportamento térmico de degradação da matriz polimérica.

Tabela 2. Resultados de TGA e DTG para o TPU puro e os compósitos preparados.

Amostra	T_1 (°C)	P_1 (%)	T_2 (°C)	P_2 (%)	Resíduo a 800°C
TPU puro	330,1	26,1	401,1	64,2	9,7
TPU 1%	321,5	25,6	407,9	63,5	10,9
TPU 3%	318,2	25,5	408,5	62,0	12,5
TPU 10%	318,0	21,6	407,5	57,3	21,1

T_1 : primeira temperatura de decomposição; T_2 : segunda temperatura de decomposição; P_1 : primeira perda de massa; P_2 : segunda perda de massa.

IV. CONCLUSÕES

O processo de incorporação de C30B na matriz polimérica de TPU, através de extrusão, mostrou uma provável dispersão satisfatória de argila, obtendo-se intercalação nos compósitos com até 3% em massa de argila. A amostra contendo 10% de argila apresentou, além de intercalação, provável formação de aglomerados. A incorporação de 3% de argila no TPU ocasionou um aumento considerável, tanto na resistência à tração quanto no alongamento na ruptura do material, sendo,

portanto, interessante do ponto de vista tecnológico. As propriedades térmicas do TPU foram pouco afetadas pela incorporação de argila; porém, foi observado que a argila pode restringir o movimento molecular das cadeias de TPU, ocasionando uma pequena redução da temperatura de pico de fusão, e redução da entalpia de fusão.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Empresa Travi Plásticos Industriais Ltda. pelo apoio financeiro.

V. BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Aurilia, et al., Detailed analysis of dynamic mechanical properties of TPU nanocomposite: the role of the interfaces, *European Polymer Journal*, vol. 47, pp. 925-936, 2011.
- [2] C. B. Wang, and S. L. Cooper, Morphology and properties of segmented polyether polyurethane ureas, *Macromolecules*, vol. 16, pp. 775-786, 1983.
- [3] S. L. Cooper, and A. V. J. Tobolsky, Properties of linear elastomeric polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 10, pp. 1837-1844, 1966.
- [4] Y. I. Tien, and K. H. Wei, The effect of nano-sized silicate layers from montmorillonite on glass transition, dynamic mechanical, and thermal degradation properties of segmented polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 86, pp. 1741-1748, 2002.
- [5] A. Pattanayak, A., and S. C. Jana, Properties of bulk-polymerized thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Polymer*, vol. 46, pp. 3394-3406, 2005.
- [6] Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane, *Chemistry of Materials*, vol. 10, pp. 3769-3771, 1998.
- [7] M. Song, et al., A study on phase morphology and surface properties of polyurethane/organoclay nanocomposite, *European Polymer Journal*, vol. 41, pp. 259-266, 2005.
- [8] H. Xia, et al., Relationship between mechanical properties and exfoliation degree of clay in polyurethane nanocomposites, *Polymer International*, vol. 54, pp. 1392-1400, 2005.
- [9] J. Jin, et al., A study on viscoelasticity of polyurethane-organoclay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, p. 3677-3683, 2006.
- [10] A. Pattanayak, and S. C. Jana, Properties of bulk-polymerized thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Polymer*, vol. 46, pp. 3394-3406, 2005.
- [11] T. Chen, et al., Structure and properties of polyurethane/nanosilica composites, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 95, pp. 1032-1039, 2005.
- [12] J. Xiong, et al., Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, pp. 132-137, 2006.
- [13] A. Pattanayak, and S. C. Jana, Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods, *Polymer*, vol. 46, pp. 3275-3288, 2005.
- [14] C. Zilg, et al., Polyurethane nanocomposites containing laminated anisotropic nanoparticles derived from organophilic layered silicates, *Advanced Materials*, vol. 11, pp. 49-52, 1999.
- [15] Z. S. Petrovic, et al., Structure and properties of polyurethane-silica nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 76, pp. 133-151, 2000.
- [16] J. Ma, et al., Synthesis and characterization of elastomeric polyurethane/clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, pp. 1444 -1448, 2001.
- [17] L. Pizzato, et al., *Morfologia e propriedades mecânicas de Compósitos de TPU com argila*, 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, 2009.
- [18] ASTM D5155-07, *Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials Determination of the Isocyanate Content of Aromatic Isocyanates*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.
- [19] ASTM D638-14, *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- [20] G. Trovati, et al., Characterization of polyurethane resins using FTIR, TGA, and XRD, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 115, pp. 263-268, 2010.
- [21] R. M. Silverstein, et al., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, LTC, Rio de Janeiro, 2006.
- [22] Y. I. Tien, and K. H. Wei, High-tensile-property layered silicates/polyurethane nanocomposites by using reactive silicates as pseudo chain extenders, *Macromolecules*, vol. 34, pp. 9045- 9052, 2001.
- [23] A. Rehab, and N. Salahuddin, Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay, *Materials Science and Engineering A*, vol. 399, pp. 368-376, 2005.
- [24] C. H. Dan, et al., Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites, *Polymer*, vol. 47, pp. 6718-6730, 2006.
- [25] M. Herrera, et al., Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 78, p.323-331, 2002.