

Síntese e Caracterização de Poliuretanos Reforçados com Dióxido de Titânio

Suelen M. Subda^{1,2}, Evelyn M. de A. Bittencourt^{1,2}, Vinicius D. da Silva³, Marcus Seferin^{1,2}, Sandra Einloft^{1,3}, Carlos L. P. Carone^{1,3} (orientador)

¹Faculdade de Química (FAQUI), PUCRS, ²Programa de Educação Tutorial (PET-Química), ³Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) - PUCRS

Introdução

Os poliuretanos (PU's) foram descobertos por Otto Bayer em 1937. Eles são normalmente produzidos pela reação de um isocianato com um polioli, podendo-se também acrescentar outros reagentes que atuarão como extensores de cadeia, contendo dois ou mais grupos reativos (VILAR, 1999). Eles estão presentes em muitos aspectos na vida moderna, representando uma classe de polímeros que têm encontrado uma ampla utilização na área médica, automotiva e industrial, podendo ser encontrados em produtos como móveis, revestimentos, materiais de construção, espumas rígidas e flexíveis, tintas e adesivos (HOWARD, 2002). Contudo, com a crescente demanda por novos materiais e com a necessidade de se melhorar ou modificar as propriedades dos polímeros puros, novos compostos começaram a ser estudados. E uma das formas de se alcançar este objetivo é por meio da incorporação de nanocargas como, por exemplo, argila, talco, carbonato de cálcio, fibras de vidro e dióxido de titânio (TiO₂), na matriz polimérica (RODRIGUES, *et al.* 2007). Porém, para que este material seja considerado um nanocompósito polimérico torna-se necessário que, pelo menos, uma das dimensões da carga esteja em escala nanométrica. Observam-se, então, melhorias na rigidez, tenacidade e nas propriedades térmicas em relação ao polímero virgem (THOMAS *et al.* 2008). Esta maximização das propriedades deve-se ao drástico aumento na superfície de contato entre as cargas e a matriz polimérica (VLADIMIROV *et al.* 2006). Dessa forma, o presente trabalho tem por objetivo a síntese e caracterização de nanocompósitos Poliuretano/TiO₂, por polimerização *in situ*, com a finalidade de aumentar as propriedades térmicas do PU, adicionando-se dióxido de titânio comercial nas proporções de 0,5%, 3% e 7% em relação à massa do PU puro sintetizado.

Metodologia

A síntese foi realizada a partir da reação entre a poli (-caprolactona) diol (PCL) e o hexametildiisocianato (HDI) na razão molar NCO/OH 1:1. Dibutildilaureato de estanho (DBTDL) foi utilizado como catalisador (0,1% em relação à massa do polioliol), etilmetilcetona (MEK) foi utilizado como solvente (aproximadamente 50 mL). O dióxido de titânio (TiO₂) foi adicionado como nanocarga nas proporções 0,5%, 3% e 7% em massa em relação ao polímero puro.

As reações foram feitas em uma única etapa e conduzidas em atmosfera de N₂, utilizando-se um reator de vidro de 500 mL com entrada de cinco bocas, as quais foram acopladas agitação mecânica, termopar para controle de temperatura (40°C), sistema de refluxo, funil de adição para solvente. O sistema foi mantido em refluxo por um tempo reacional de 2h30min.

Utilizou-se a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) com um equipamento TA Instruments modelo Q20, para avaliar modificações na temperatura de fusão (T_m) e na temperatura de cristalização (T_c). As análises por DSC foram realizadas em dois ciclos, sendo utilizado apenas o segundo ciclo para recolher as informações dos materiais. Para o estudo da temperatura de degradação dos materiais, realizaram-se Análises Termo-Gravimétricas (TGA) com um equipamento TA Instruments SDT modelo Q600. Para avaliação preliminar das dimensões e da distribuição das cargas na matriz polimérica utilizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no modo BSE (elétrons retroespalhados), auxiliada por Espectrômetro de Raio-X por Energia Dispersa (EDS).

Resultados e Discussão

Pela análise do segundo ciclo de aquecimento por DSC, observou-se que tanto para a T_m, quanto para a T_c observou-se uma sutil variação em relação ao polímero puro, sugerindo um aumento na cristalinidade do material.

O estudo por TGA mostrou um aumento nas temperaturas de degradação dos nanocompósitos (317°C; puro – 360°C; 7%) demonstrando que a resistência térmica aumentou relativamente à quantidade de carga adicionada.

As micrografias obtidas por MEV a partir dos nanocompósitos mostraram que quanto maior o percentual de nanocarga (ou reforço) adicionada, maior a tendência para aglomeração, resultando em uma distribuição menos uniforme no polímero. Os melhores resultados em termos de uniformidade de distribuição na matriz polimérica foram obtidos

quando se utilizou 0,5% de carga, pois ao se adicionar maior quantidade de TiO₂ ocorreram focos de aglomerações (Figura 1).

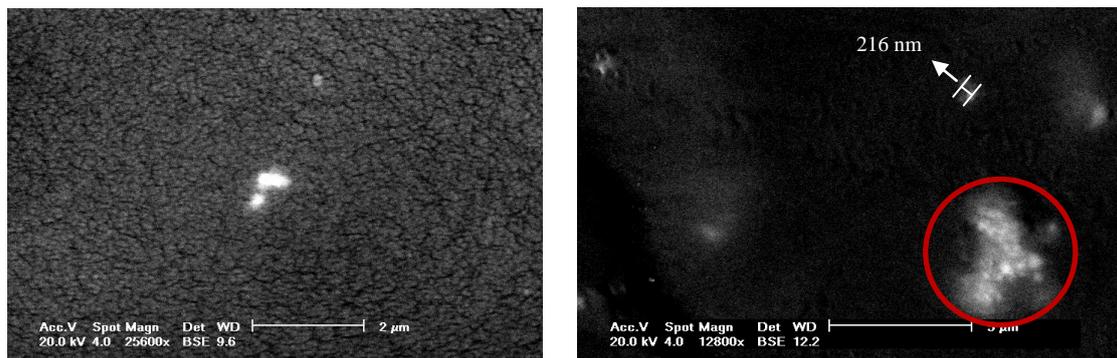


Figura 1 – Micrografias A) 0,5% e B) 3,0% de TiO₂ adicionados. Na figura 1B é visível o foco de aglomeração de carga.

Conclusão

Com base nos resultados obtidos concluiu-se que os nanocompósitos sintetizados via polimerização *in situ* apresentaram, de forma geral, propriedades térmicas superiores ao polímero puro.

A partir das análises Termogravimétricas, evidenciou-se um aumento significativo nas temperaturas de degradação, sendo atingida a maior resistência térmica para o nanocompósito sintetizado com adição de 7% de TiO₂. Desta forma, conclui-se que o método se mostrou eficiente para a síntese de nanocompósitos de poliuretano reforçados com TiO₂, obtendo-se materiais com propriedades térmicas diferenciadas. Ressalta-se, ainda, a não necessidade de qualquer tratamento prévio na carga comercial utilizada, o que leva a uma redução no custo do processo.

Referências

HOWARD, G., Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*. Vol. 49, (2002), pp. 245 – 252.

RODRIGUES, A.W. et al., Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipirileno/argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas. *Polímeros: ciência e tecnologia*. Vol. 17, Nº 003 (2007) pp. 219 – 227.

P. S. THOMAS *et al* *Composites Science and Technology*. 2008, 68, 3220.

VILAR, D. Walter. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. Segunda Edição, (1999) pp. 1.1- 2.10

V. Vladimirov *et al* *Composites Science and Technology*. 2006, 66, 2935.