



## NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU) E SEPIOLITA (SEP): INFLUÊNCIA DO PROTOCOLO DE MISTURA NOS COMPORTAMENTOS TÉRMICO, REOLÓGICO E MECÂNICO

De Vitto, M.; Marini, J.\*

Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos/SP, 13565-905

\* [juliano.marini@ufscar.br](mailto:juliano.marini@ufscar.br)

### RESUMO

Neste trabalho avaliou-se a influência do protocolo de mistura nos comportamentos térmico, reológico e mecânico de nanocompósitos de poliuretano termoplástico (TPU) e sepiolita (SEP). Os nanocompósitos com teor contante de SEP (5% em massa) foram obtidos por mistura no estado fundido através de duas rotas (mistura direta, AD, ou em duas etapas, MB, com a produção de um *masterbatch* de TPU/SEP e posterior diluição no TPU) e conformados na forma de filmes por moldagem por compressão. A presença de SEP ou protocolo de mistura não apresentaram influência no comportamento de cristalização, mas alteraram significativamente a cinética de decomposição térmica do TPU. Aumentos significativos na viscosidade, módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ), e no módulo elástico (E) sob tração, com pequena redução na deformação na ruptura, indicam que um estado de dispersão otimizado da SEP na matriz de TPU foi obtido através do protocolo de mistura MB.

**Palavras-chave:** poliuretano termoplástico, sepiolita, nanocompósitos, reologia, propriedades mecânicas.

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de nanocompósitos de matrizes poliméricas vem sendo extensivamente estudado nas últimas décadas. Nanocompósitos poliméricos são compósitos reforçados por cargas (nanopartículas), geralmente inorgânicas, as quais possuem pelo menos uma dimensão em escala nanométrica (menor que 100 nm). A adição de uma nanopartícula (NP) a uma matriz polimérica pode resultar em alterações significativas nos comportamentos térmicos (aumento da temperatura de transição vítrea, maior estabilidade térmica), mecânicos (aumento de módulo elástico e resistência à tração, sem perdas significativas na tenacidade) e de permeação (redução da permeabilidade a gases), quando comparadas aos polímeros puros ou compósitos convencionais (1).

A sepiolita (SEP) é um argilomineral, com fórmula química  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{4.8}\text{H}_2\text{O}$  e estruturalmente formada por blocos e túneis alternados, que crescem na direção fibrilar. Microcristais de sepiolita podem ter áreas específicas “externas” de até 300 m<sup>2</sup>/g e áreas específicas “internas”, devido a canais e poros, de até 400 m<sup>2</sup>/g, podendo absorver até 2,5 vezes o seu peso em água (2). O uso da sepiolita vem sendo avaliado, em aplicações biomédicas e farmacêuticas, principalmente devido a sua toxicidade nula, morfologia, alta área específica, alta capacidade de absorção, propriedades reológicas e capacidade de trocas de íons (3). Encontra-se na literatura a produção de nanocompósitos poliméricos com inserção de sepiolita visando o desenvolvimento de dispositivos com liberação controlada de fármacos (4) e para suportes (*scaffolds*) para crescimento celular (5). A inserção de fármacos é facilitada devido sua estruturação em forma de túneis e química superficial e se alcançado um estado de dispersão e distribuição otimizado em uma matriz polimérica, a taxa de liberação de substâncias ativas tende a ser mais homogênea.

Nesta área de aplicações, é de destaque o uso de poliuretanos termoplásticos (TPUs), material polimérico com características elastoméricas e processabilidade análoga a dos termoplásticos. TPUs são copolímeros em bloco contendo segmentos rígidos (*hard segments*, HS) e segmentos flexíveis (*soft segments*, SS), separados em microfases ou domínios (6). Os SS são formados por domínios amorfos constituídos geralmente por polióis de cadeias longas enquanto os HS são compostos principalmente pelo conjunto diisocianato/extensor de cadeia. O TPU é um material

de escolha para várias aplicações biomédicas devido a sua flexibilidade, biocompatibilidade, bio-estabilidade e isolamento elétrico (7).

Dessa forma, nanocompósitos de TPU/SEP apresentam um grande potencial para aplicações como materiais funcionais na área biomédica e até o presente momento, permanecem pouco explorados. Neste trabalho buscou-se avaliar diferentes protocolos de mistura no estado fundido para obtenção de um estado de mistura otimizado da SEP na matriz polimérica, avaliando-se os comportamentos reológico, térmico e mecânico em comparação com a matriz de TPU pura processada nas mesmas condições.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Materiais**

Foram utilizados os seguintes materiais comerciais para a produção dos nanocompósitos:

- i. Poliuretano termoplástico, TPU: Thermollan MXB01 natural, produzido pela Scandiflex do Brasil. Segundo o fabricante, a síntese dessa resina é baseada na reação de um poliól poliéster (ácido adípico) com 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), utilizando monoetileno glicol (MEG) como extensor de cadeia;
- ii. Sepiolita, SEP: produto de especificação #70253, fornecido pela Sigma-Aldrich/Merck.

### **Obtenção dos nanocompósitos de TPU/SEP**

Os nanocompósitos de TPU com teor 5% em massa de SEP foram obtidos através de mistura no estado fundido, utilizando-se um reômetro de torque HAAKE, modelo Rheomix 600p, rotores do tipo *roller*, na temperatura de 180°C, rotação de 100 rpm e tempo de mistura de 5 min. Duas metodologias (protocolos de mistura) foram avaliadas: diluição direta (AD) da SEP na matriz de TPU e processamento em duas etapas, com a produção inicial de um concentrado (*masterbatch*, MB) de TPU/SEP (na proporção de 80/20 em massa), com posterior diluição deste concentrado na matriz de TPU.

## **Caracterização dos nanocompósitos de TPU/SEP**

Os nanocompósitos de TPU/SEP foram caracterizados reologicamente nos regimes permanente (viscosidade,  $\eta$ , em função da taxa de cisalhamento,  $\dot{\gamma}$ ) e oscilatório (módulos de armazenamento,  $G'$ , e de perda,  $G''$ , em função da frequência de oscilação,  $\omega$ ) em um reômetro de tensão controlada ARG2, da TA Instruments, utilizando-se geometria de placas paralelas, com diâmetro de placas de 25 mm, distância entre placas de 1 mm, a 200°C. A estabilidade térmica foi avaliada através de ensaios de análise termogravimétrica (TGA), realizados em um equipamento da TA Instruments, modelo Q50, a uma taxa de 20°C/min, a partir de 30°C até 800°C, em atmosfera de N<sub>2</sub>. A influência da SEP no comportamento térmico dos nanocompósitos foi avaliada por calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando-se um equipamento da TA Instruments, modelo Q2000, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min, aplicando-se a seguinte programação experimental: i) aquecimento a 10°C/min, de 30°C até 200°C; ii) isoterma de 5 min, a 200°C, para eliminação do histórico térmico das amostras; iii) resfriamento a 10°C/min, de 200°C a -80°C; iv) aquecimento a 10°C/min, de -80°C até 200°C.

## **Conformação e caracterização dos filmes**

Os materiais obtidos foram conformados através de moldagem por compressão, a 180°C e pressão constante (utilizando uma prensa hidráulica modelo MA098/A, da Marconi Equipamentos para Laboratórios). Utilizou-se um ciclo de pré-aquecimento / prensagem / alívio / prensagem / resfriamento. A partir dos filmes obtidos, corpos de prova foram produzidos e avaliados mecanicamente através de ensaios de tração de acordo com a norma ASTM D882, utilizando uma máquina de ensaios Instron, modelo 5569, à temperatura ambiente e taxa de deformação aplicada de 500 mm/min.

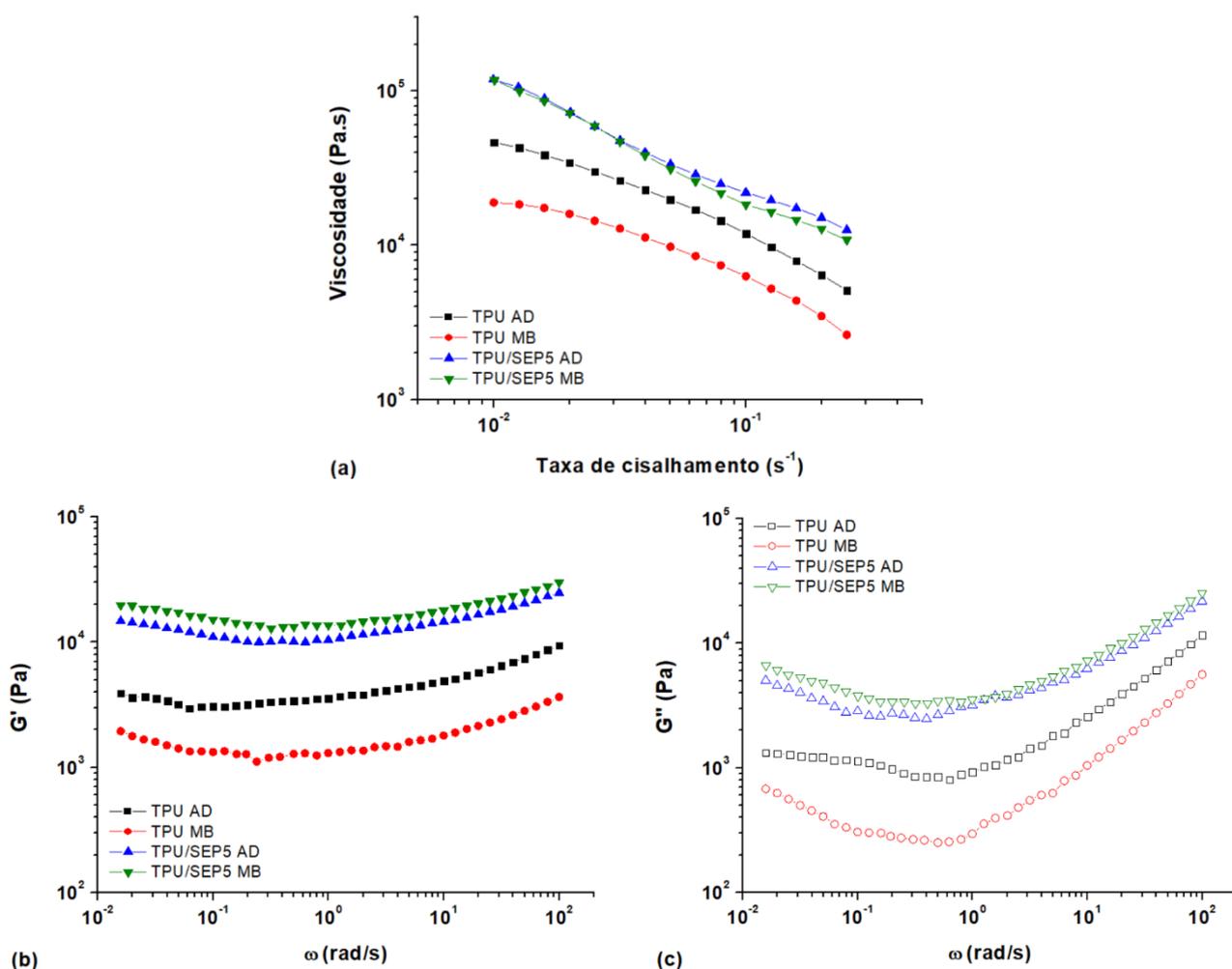
## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Comportamento reológico**

Os resultados dos ensaios reológicos são apresentados na Figura 1. As amostras de TPU puro apresentaram comportamento pseudoplástico mesmo em baixas taxas de cisalhamento (Figura 1.a) devido a sua estruturação molecular

singular, com presença de domínios rígidos e flexíveis que possuem, mesmo no estado plastificado, comportamentos reológicos distintos (8). É possível observar também uma redução da viscosidade do TPU MB em comparação com TPU AD, que pode estar relacionada a uma possível maior degradação termomecânica no material processado através do protocolo de duas etapas. A inclusão de SEP resultou em um aumento considerável da viscosidade para ambos os protocolos de mistura, indicando uma ação efetiva das nanopartículas como pontos de ancoramento molecular das cadeias poliméricas.

**Figura 1:** Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, (b)  $G'$  e (c)  $G''$  em função da frequência ( $\omega$ ) dos nanocompósitos, a 200°C.



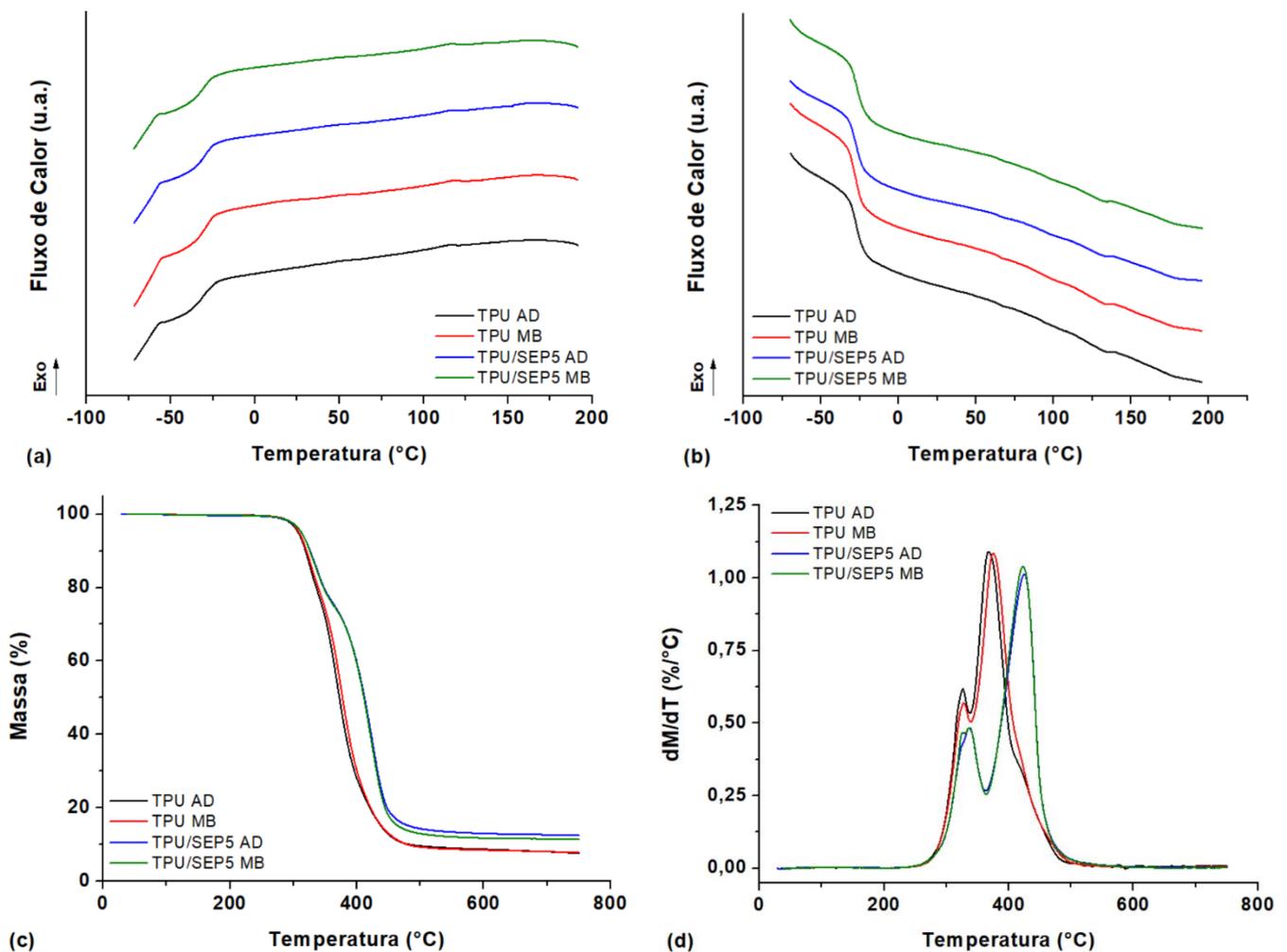
Em relação ao comportamento no regime oscilatório (Figuras 1.b e 1.c), verificou-se que o TPU puro apresenta, como esperado, um comportamento elástico predominante ( $G' > G''$  em toda faixa de frequências analisadas) e que a adição de SEP ao TPU aumentou significativamente tanto o comportamento elástico quanto o

viscoso, o que é um indicativo de que há um maior ancoramento do sistema quando a SEP é adicionada, causado por uma boa interação entre a carga e a matriz. Esse comportamento foi ainda mais pronunciado para a amostra TPU/SEP5 MB, indicando um possível estado otimizado de dispersão e distribuição da SEP no nanocompósito obtido pelo protocolo de mistura em duas etapas (6).

### Comportamento térmico

Nas Figura 2 e Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de DSC e TGA.

**Figura 2:** Curvas de DSC dos ciclos de (a) resfriamento e (b) segundo aquecimento e curvas de TGA de (c) variação de massa e (d) derivada da variação de massa ( $dM/dT$ ).



Pode-se considerar que as amostras não apresentaram cristalinidade significativa, conforme esperado para TPUs com altos teores de segmentos flexíveis (SS) em sua composição (6). Nem a presença de SEP e nem o protocolo de mistura alteraram significativamente os valores de temperaturas de transição vítrea dos segmentos flexíveis (SS) e rígidos (HS) do TPU.

**Tabela 1:** Valores das temperaturas de transição vítrea dos segmentos flexíveis ( $T_{g,SS}$ ) e rígidos ( $T_{g,HS}$ ) do TPU, obtidas por DSC, e de temperaturas de início ( $T_{onset}$ ), pico ( $T_{max}$ ) e final ( $T_{endset}$ ) de decomposição dos diferentes eventos térmicos (I e II) observados durante os ensaios de TGA.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_{g,SS}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{g,HS}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{onset,I}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{max,I}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{max,II}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{endset,II}</math> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
TPU AD	- 27	64	305	326	366	460	3
TPU MB	- 28	66	305	328	375	465	2
TPU/SEP5 AD	- 28	65	308	337	425	452	6
TPU/SEP5 MB	- 27	65	309	336	423	456	6

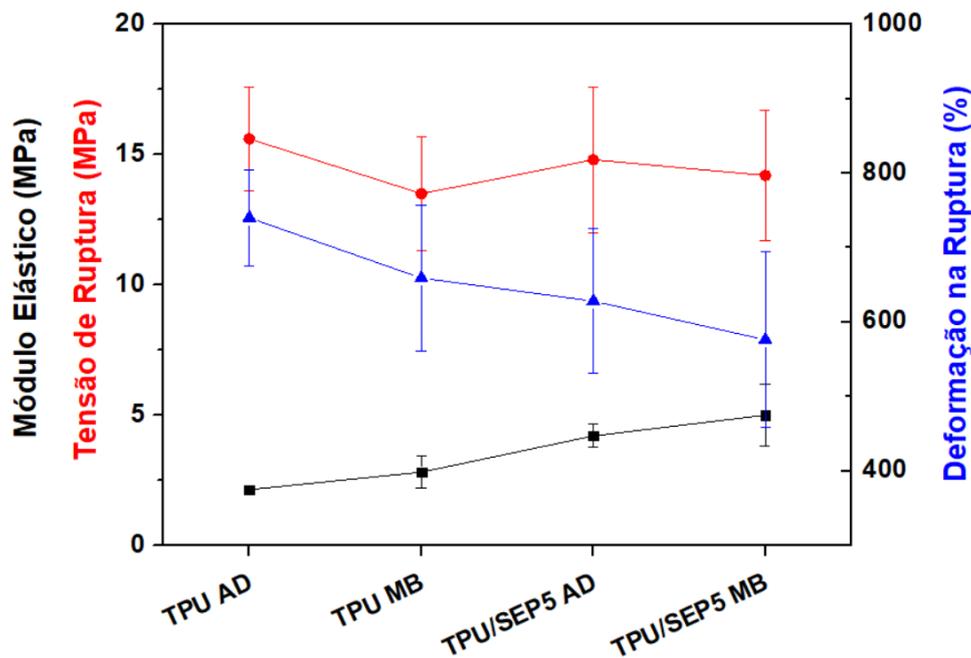
A decomposição térmica do TPU durante ensaio de TGA em atmosfera de  $N_2$  ocorre acima de  $300^\circ C$ , em duas etapas: (I) decomposição das ligações uretano em isocianato e álcool, com possível formação de aminas primárias e secundárias; (II) quebra de ligações éster dos segmentos flexíveis dos polióis do poliuretano (6). Apesar da presença de SEP e os diferentes protocolos de mistura empregados não apresentaram alteração significativa nas temperaturas de início ( $T_{onset}$ ) e final ( $T_{endset}$ ) de degradação térmica do TPU, observou-se consideráveis aumentos em relação às temperaturas de decomposição máxima ( $T_{max}$ ) das etapas I ( $\sim 10^\circ C$ ) e II ( $> 50^\circ C$ ). Portanto, a inserção de SEP possibilitou um atraso considerável na cinética de decomposição da matriz de TPU, aumentando sua estabilidade térmica.

### **Comportamento mecânico**

Os resultados dos ensaios de tração uniaxial estão sintetizados na Figura 3. Como esperado, as amostras de TPU apresentaram um comportamento mecânico típico de elastômeros termoplásticos, com baixo valor de módulo elástico (E) e alta deformação na ruptura ( $\epsilon_r$ ). Nota-se que os nanocompósitos de TPU/SEP5

apresentaram um incremento médio de aproximadamente 85% nos valores de módulo elástico quando comparados às matrizes de TPU processadas pelos mesmos protocolos de mistura, com manutenção dos valores de tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ) e pequena redução (~ 15%) na deformação na ruptura. Além do reforçamento mecânico esperado em termos de rigidez, os resultados de  $\sigma_r$  e manutenção da ductilidade indicam a presença de boas interações entre SEP e TPU (mesmo sem tratamento superficial de organofilização nas nanopartículas de SEP ou utilização de agentes de compatibilização), além de um melhor estado de dispersão da SEP quando aplicado o protocolo de mistura em duas etapas (MB).

**Figura 3:** Valores de módulo elástico, tensão e deformação na ruptura sob tração.



## CONCLUSÃO

O efeito do protocolo de mistura na obtenção de nanocompósitos de TPU/SEP através de mistura no estado fundido foi investigado. Os resultados das caracterizações reológicas, térmicas e mecânicas demonstram a obtenção de um estado de mistura otimizado (em termos de dispersão e distribuição das nanopartículas de SEP na matriz de TPU) quando empregado o protocolo de mistura em duas etapas, com dispersão prévia de altos teores de SEP na matriz de TPU e posterior diluição do concentrado. A melhoria da dispersão e distribuição da SEP através do protocolo MB levou a um maior ancoramento molecular, resultando em

incrementos significativos na estabilidade térmica e comportamento mecânico do nanocompósito.

## **AGRADECIMENTOS**

O presente trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processo 427639/2016-6).

## **REFERÊNCIAS**

- (1) TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, v. 53, p. 73-197, 2006. doi.org/10.1016/j.mser.2006.06.001
- (2) RUIZ-HITZKY, E. Molecular access to intercrystalline tunnels of sepiolite. *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY*, v. 11, p. 86-91, 2001. doi.org/10.1039/B003197F
- (3) RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; DARDER, M.; RYTWO, G. Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications. *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY*, v. 20, p. 9306-9321, 2010. doi.org/10.1039/C0JM00432D
- (4) GÜR, E.; ALTINISIK, A.; YURDAKOC, K. Preparation and characterization of chitosan/sepiolite bionanocomposites for tetracycline release. *POLYMER COMPOSITES*, v. 38, p. 1810-1818, 2017. doi.org/10.1002/pc.23751
- (5) KILLEN, D.; FRYDRYCH, M.; CHEN, B. Porous poly(vinyl alcohol)/sepiolite bone scaffolds: preparation, structure and mechanical properties. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C*, v. 32, p. 749-757, 2012. doi.org/10.1016/j.msec.2012.01.019
- (6) MARINI, J.; POLLET, E.; AVEROUS, L.; BRETAS, R. E. S. Elaboration and properties of novel biobased nanocomposites with halloysite nanotubes and thermoplastic polyurethane from dimerized fatty acids. *POLYMER*, v. 55, p. 5226-5234, 2014. doi.org/10.1016/j.polymer.2014.08.049
- (7) BACKES, E. H.; HARB, S. V.; PINTO, L. A.; MOURA, N. K.; MORGADO, G. F. M.; MARINI, J.; PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A. Thermoplastic polyurethanes: synthesis, fabrication techniques, blends, composites, and applications. *JOURNAL OF*

MATERIALS SCIENCE, v. 59, p. 1123-1152, 2024. doi.org/10.1007/s10853-023-09077-z

(8) RODOLFO, M. G.; COSTA, L. C.; MARINI, J. Toughened poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane uncompatibilized blends. JOURNAL OF POLYMER ENGINEERING, v. 42, p. 214-222, 2022. doi.org/10.1515/polyeng-2021-0262

## **THERMOPLASTIC POLYURETHANE (TPU) AND SEPIOLITE (SEP) NANOCOMPOSITES: INFLUENCE OF THE MIXING PROTOCOL ON THERMAL, RHEOLOGICAL, AND MECHANICAL BEHAVIORS**

### **ABSTRACT**

This study evaluated the influence of the mixing protocol on the thermal, rheological, and mechanical behaviors of thermoplastic polyurethane (TPU) and sepiolite (SEP) nanocomposites. The nanocomposites, containing a constant SEP content (5% by mass), were prepared by melt mixing using two routes: direct mixing (AD) and a two-step process (MB) involving the production of a TPU/SEP masterbatch followed by dilution in TPU. The presence of SEP or the mixing protocol did not influence the crystallization behavior but significantly altered the thermal decomposition kinetics of TPU. Significant increases in viscosity, storage ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) moduli, and tensile elastic modulus ( $E$ ), with a slight reduction in elongation at break, suggest that an optimized dispersion state of SEP in the TPU matrix was achieved using the MB mixing protocol.

**Keywords:** thermoplastic polyurethane, sepiolite, nanocomposites, rheology, mechanical properties.