



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Gisele dos Santos Miranda

**Estudo da incorporação de diferentes tipos de argilas
hidrofílicas em dispersões aquosas de poliuretanos para
formação de nanocompósitos**

Rio de Janeiro

2009

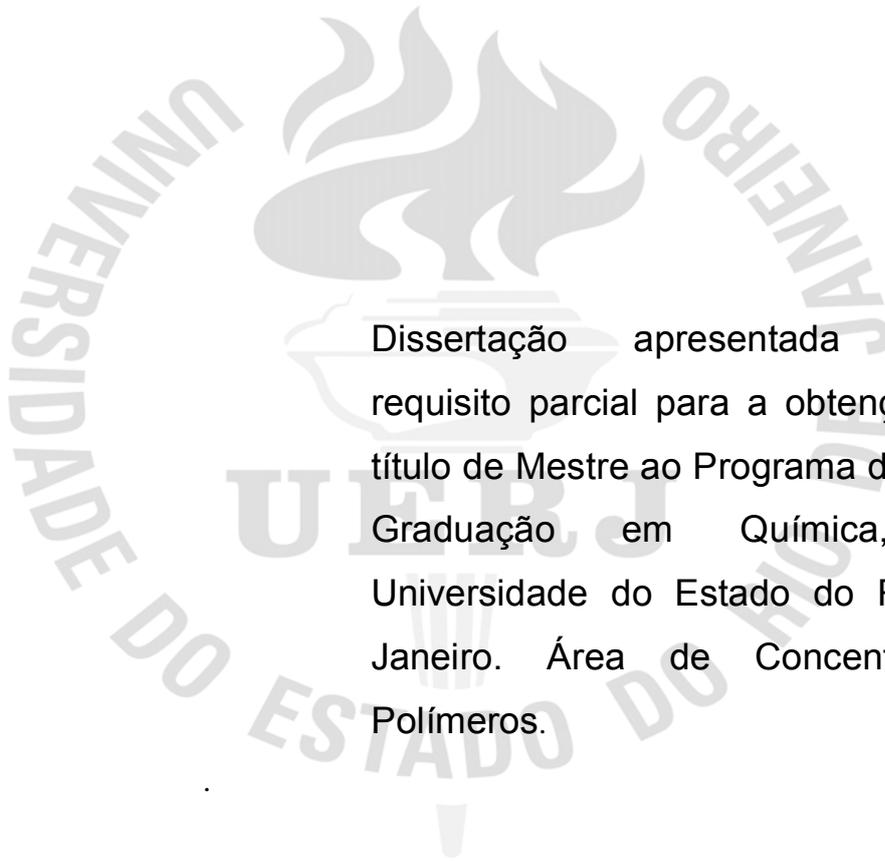
Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

GISELE DOS SANTOS MIRANDA

**Estudo da incorporação de diferentes argilas hidrofílicas em
dispersões aquosas de poliuretanos para a formação de
nanocompósitos**



Dissertação apresentada como
requisito parcial para a obtenção de
título de Mestre ao Programa de Pós-
Graduação em Química, da
Universidade do Estado do Rio de
Janeiro. Área de Concentração:
Polímeros.

Orientadora: Prof^a Dr.^a Marcia Cerqueira Delpech

Rio de Janeiro

2009

Ficha Catalográfica

CATALOGAÇÃO NA FONTE UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

M672 Miranda, Gisele dos Santos.
Estudo da incorporação de diferentes tipos de argilas hidrofilicas em dispersões aquosas de poliuretanos para formação de nanocompósitos. / Gisele dos Santos Miranda. - 2009.
180 f.

Orientador : Marcia Cerqueira Delpech.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Síntese de poliuretanos - Teses. 2. Dispersões aquosas – Teses. 3. Materiais nanoestruturados – Teses. I. Delpech, Marcia Cerqueira. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU541.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Gisele dos Santos Miranda

**Estudo da incorporação de diferentes argilas hidrofílicas em
dispersões aquosas de poliuretanos para a formação de
nanocompósitos**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Polímeros.

Aprovado em: 15 de Julho de 2009

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Marcia Cerqueira Delpech (Orientador)
Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dr.^a Fernanda Margarida Barbosa Coutinho
Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dr.^a Maria Inês Bruno Tavares
Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano.-IMA/ UFRJ

Rio de Janeiro

2009

DEDICATÓRIA

“À minha família e a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para a conclusão desta importante etapa em minha vida”.

Agradecimentos

A Deus por ter me proporcionado mais esta conquista.

Aos meus pais, Valdir e Wilma, pelo amor, carinho e força que foram e sempre serão fundamentais na minha jornada pela vida.

Ao meu Maridão Marcio Rebello pela cumplicidade, amor, presença, incentivo, e principalmente compreensão, durante todos esses anos. Esta conquista é nossa!!!!

À minha família em especial à Kele Miranda e Neidy Rebello pela ajuda com os suprimentos de todos os gêneros.

Aos meus queridos professores do PPGQ que com todo entusiasmo e dedicação fizeram com que eu me apaixonasse pelos polímeros e decidisse prosseguir com meus estudos nesta área.

À professora Marcia Delpech pela competência, amizade, paciência, orientação e pelos valiosos ensinamentos tanto nas disciplinas teóricas quanto no desenvolvimento desta dissertação.

À Professora Fernanda Coutinho por toda dedicação, competência e suporte que nos dá em qualquer assunto e em qualquer momento.

Ao amigo e estagiário Wagner Lucas pela paciência, trabalho e amizade.

Aos amigos e colegas de turma, Marcia Costa, Flávia Omena, Lessandra Couto, Alexandre Zacarias, Cíntia Nogueira, André Simões, Andréa Barbalho, Valmir de Miranda, Rodrigo da Costa, Thiago Bouças, Harrison Corrêa, Gleydston, Wemerson e Paulo. Foi MARA!!!!

Aos amigos do Lab 303, Wagner Lucas, Luciana Cunha, Cristiana Ayres, Diego, Andrea, pelos momentos em que dividimos tudo: gargalhadas, tristezas, lamentações, conquistas, idéias e principalmente esperança de dias melhores.

Aos colegas do Lab 304 (nossos vizinhos) pelas conversas, momentos breves de descontração e empréstimos de materiais.

À funcionária do IQ/UERJ, Lorna Rubenich – Campus-RJ pelas análises de TGA.

À professora Mariza e ao funcionário Ricardo Hudson do IP/UERJ, Campus - Friburgo pela amizade, orientação, dedicação e pelas análises de propriedades mecânicas.

Ao amigo Pedro Paulo Merat sempre com imprescindíveis dicas e novas idéias.

As amigas da secretaria do IQ-UERJ; Luciana, Viviane, Denise, Marize e Samara e as funcionárias da biblioteca pelo maravilhoso convívio.

Aos funcionários do Instituto Alberto Luiz Coimbra – COPPE/UFRJ, Ricardo pela orientação e apoio nas análises de Raios-x, TGA e Carla pelas análises no SEM.

À Dra. Léa Lopes do IMA/UFRJ, pelo treinamento no Viscosímetro Brookfield e orientação sobre esta técnica de análise e à Marcinha pelas análises de FTIR.

Aos Professores do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano; Elizabeth Lucas, Claudia Elias, Ricardo Michel, e amiga Luciana (Lapin 3) pela orientação e apoio na realização das análises de Absorbância e Espalhamento de luz.

RESUMO

Miranda, Gisele dos Santos. *Estudo da incorporação de diferentes argilas hidrofílicas em dispersões aquosas de poliuretano para a formação de nanocompósitos*. 2009. f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Neste trabalho foram sintetizados nanocompósitos à base de poliuretanos em dispersão aquosa (NWPU) e argilas hidrofílicas do tipo montmorilonita (MMT) de natureza sódica e cálcica. Os monômeros empregados na síntese foram: poli(glicol propilênico) (PPG); copolímero em bloco à base de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico) (EG-b-PG), com teor de 7% de EG; ácido dimetilolpropiónico (DMPA) e diisocianato de isoforona (IPDI). Os NWPU tiveram as argilas, previamente deslaminadas em água e incorporadas à formulação no momento da dispersão do prepolímero. Dispersões aquosas (WPU), sem a presença de argila, foram sintetizadas como base, nas quais foram variadas a razão NCO/OH e a proporção de copolímero em relação ao PPG. Nas formulações NWPU, foram variados também o teor de argila em relação à massa de prepolímero e o tipo de argila sódica e cálcica. As dispersões foram avaliadas, quanto ao teor de sólidos totais, tamanho médio de partícula e viscosidade. Os filmes vazados a partir das dispersões foram caracterizados por espectrometria na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-x (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). A resistência térmica dos filmes foi determinada por termogravimetria (TG) e a resistência mecânica dos filmes foi avaliada por ensaios mecânicos em dinamômetro. O grau de absorção de água dos filmes também foi determinado. A formação de nanocompósitos à base de água foi confirmada pela ausência do pico de XRD, característico das argilas empregadas na maioria dos filmes analisados. As micrografias obtidas por SEM confirmam uma dispersão homogênea das argilas na matriz poliuretânica. Os filmes à base de nanocompósitos (NWPU) apresentaram propriedades superiores às apresentadas por aqueles obtidos a partir das dispersões sem argilas (WPU). Os revestimentos formados a partir da aplicação das dispersões aderiram à maioria dos substratos testados (metal, vidro, madeira e papel) formando superfícies homogêneas.

Palavras chave: poliuretanos, dispersões aquosas, nanocompósitos, argilas, montmorilonita, formulações não-poluentes

ABSTRACT

In this work nanocomposites (NWPU) based on waterborne polyurethanes and hydrophilic montmorillonite clays (MMT) were synthesized. Polypropyleneglycol (PPG), poly(ethylene glycol-b-propylene glycol) (EG-b-PG) containing 7% of ethylene glycol (EG), dimethylolpropionic acid (DMPA) and isophorone diisocyanate (IPDI) were employed in polyurethane synthesis. The NWPU were prepared with calys previously exfoliated in water, and were added at the moment of dispersion. Different formulations were obtained from WPU, without clays, by varying the NCO/OH ratio, and the proportions of PPG and EG-b-PG. For NWPU formation was varied the content of clays with different cations (Na^+ and Ca^{+2}). The properties of the dispersions were evaluated in terms of their solid content, particle size and viscosity. The cast films obtained were characterized by infrared spectrometry (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). The thermal stability of the films was evaluated by thermogravimetry (TG) and mechanical properties in a dynamometry. X-ray diffraction and scanning electron microscopy examinations were determined confirming the nanocomposite formation. NWPU films showed improved properties in comparison with WPU Coatings obtained by the application of the dispersions in substrates as wood, metals, paper and glass were homogeneous and showed good adherence.

Keywords: polyurethanes, aqueous dispersions, nanocomposites, clays, montmorillonite, non-polluting systems

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Principais reações do grupo isocianato	27
Figura 2 -	Principais sistemas de obtenção de poliuretanos	27
Figura 3 -	Dispersão coloidal de poliuretanos	31
Figura 4 -	Representação esquemática do processo de síntese do PU em massa	34
Figura 5 -	Representação da estrutura da MMT	37
Figura 6 -	(a) Representação esquemática da folha de silicato tetraédrica e (b) Folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita.	42 42
Figura 7 -	Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita	42
Figura 8 -	Inchamento de bentonitas sódicas: (a) até 20 Å nas argilas úmidas naturais; (b) entre 14 Å e 40 Å nas argilas hidratadas; e (c) no gel tixotrópico ou sol, com mais água.	44 44 44
Figura 9 -	(a) Procedimentos de modificação química de superfícies inorgânicas: 1- esterificação na superfície; 2- adsorção de polímeros; 3- ligação de moléculas orgânicas à superfície; (b) Esquema de uma cadeia polimérica com grupos alcóxido pendentes.	45 45
Figura 10 -	Preparação de nanocompósitos lamelares contendo poli(óxido de etileno) através do processo de esfoliação/adsorção	51
Figura 11 -	Estruturas dos nanocompósitos	52
Figura 12 -	Representação esquemática dos três casos extremos, típicos de compósitos “polímeros-argila” que podem ser obtidos na interação polímeros argilo-mineral.	53
Figura 13 -	Reagentes empregados na síntese dos WPU e NWPU	61

Figura 14 -	Aparelhagem utilizada nas sínteses das dispersões aquosas e na delaminação das argilas hidrofílicas	62
Figura 15 -	Formação da cadeia poliuretânica	64
Figura 16-	Apresentação esquemática das avaliações feitas nos ensaios preliminares	71
Figura 17-	(a) analisador de tamanho de partícula,	81
	(b) esquema de funcionamento do equipamento	81
Figura 18-	Viscosímetro Brookfield	82
Figura 19-	Espectrômetro de infravermelho (FTIR)	83
Figura 20-	(a) Máquina Shimatsu Autograph	84
	(b) Garras utilizadas neste ensaio	84
Figura 21-	Analisador termogravimétrico	87
Figura 22-	Esquema de um microscópio eletrônico de varredura	88
Figura 23-	Difratômetro de raios-x	89
Figura 24-	Espectros do poli(glicol propilênico) (PPG) e do copolímero em bloco à base de glicol etilênico e glicol propilênico (EG-b-PG)	92
Figura 25-	Espectro de FTIR do diisocianato de isoforona (IPDI)	92
Figura 26-	Espectro de FTIR do ácido dimetilol propiônico (DMPA)	93
Figura 27-	Modelos óptico-cristalográficos da muscovita que mostra clivagem basal perfeita segundo (d=001)	97
Figura 28-	Ativação da Bentonita	98
Figura 29-	Difratogramas das argilas hidrofílicas empregadas nesta dissertação	99
Figura 30-	Micrografias das argilas MMT	
	(a) Brasgel NT,	101
	(b) Brasgel PA,	101
	(c) JReminas,	101
	(d) Volclay (aumento de 5000x)	101
Figura 31-	Espectro da argila Volclay	102
Figura 32-	Espectro da argila JReminas	102
Figura 33-	Espectro da argila Brasgel PA (BRAPA)	103
Figura 34-	Espectro da argila Brasgel NT (BRANT)	103
Figura 35-	Comportamento da cadeia de WPU	114

Figura 36-	Comportamento das NWPUs dos Blocos 1, 2 e 3 contendo diferentes teores da argila Jreminas	115
Figura 37-	Comparação entre os TMP dos NWPUs dos Blocos 1 e 2	117
Figura 38-	Comportamento dos Blocos 1 e 3 (0 e 50% de copolímero EG-b-PG respectivamente) nas WPU e NWPU	118
Figura 39-	Formação das micelas que estabilizam as bolhas dos filmes vazados	125
Figura 40-	Filmes gerados de dispersões do Bloco 2 em superfície de	
	(a) polietileno e	128
	(b) teflon	128
Figura 41-	Difratogramas de raios-x dos WPU dos Blocos 1, 2 e 3	129
Figura 42-	Difratogramas de raios-x dos NWPU Bloco1	
	(a) com BRANT e	130
	(b) BRAPA	130
Figura 43-	Difratogramas de raios-x dos NWPU Bloco 1	
	(a) com JREMINAS e	131
	(b) VOLCLAY	131
Figura 44-	Difratogramas de raios-x dos NWPU Bloco 2	
	(a) com BRANT,	132
	(b) BRAPA,	132
	(c) JREMINAS e	133
	(d) VOLCLAY	133
Figura 45-	Difratogramas de raios-x dos NWPU Bloco 3	
	(a) com BRANT,	134
	(b) BRAPA,	134
	(c) JREMINAS e	134
	(d) VOLCLAY	134
Figura 46-	Espectros de absorção dos filmes de WPU, Blocos 1, 2, 3	136
Figura 47-	(a) Espectros de absorção dos filmes de WPU e NWPU do Bloco 1 com teor de 0,5% de argilas: BP (Brasgel PA), VL (Volclay), JR (Jreminas), BT (Brasgel NT)	139
	(b) Espectros de absorção dos filmes de WPU e NWPU do Bloco 2 com teor de 0,5% de argilas: BP (Brasgel PA), VL (Volclay), JR (Jreminas), BT (Brasgel NT)	140

	(c) Espectros de absorção dos filmes de WPU e NWPU do Bloco 3 com teor de 0,5% de argilas: BP (Brasgel PA), VL (Volclay), JR (Jreminas), BT (Brasgel NT)	140
Figura 48-	Micrografias de SEM para os WPU, (a) Bloco 1 e (b) Bloco 2, com aumento de 2000x	141
Figura 49-	Micrografias de SEM para as NWPU (a) Bloco 1 e (b) Bloco 3 com aumento de 2000x	142
Figura 50-	(a) Micrografias obtidas em aumento de 2000x dos filmes WPU e NWPU do Bloco1	143
	(b) Micrografias obtidas em aumento de 2000x dos filmes WPU e NWPU do Bloco 2	144
	(c) Micrografias obtidas em aumento de 2000x dos filmes WPU e NWPU do Bloco3	145
Figura 51-	(a) Micrografias obtidas em aumento de 2000x dos filmes WPU e NWPU do Bloco1	146
	(b) Micrografias obtidas em aumento de 2000x dos filmes WPU e NWPU do Bloco2	147
	(c): Micrografias obtidas em aumento de 2000x dos filmes WPU e NWPU do Bloco3	148
Figura 52-	Comportamento dos NWPU do Bloco1, frente à degradação térmica	151
Figura 53-	Comportamento dos NWPU do Bloco2, frente à degradação térmica	151
	(a): Curvas de TG em (a,b e c) e DTG em (d) dos NWPU com diferentes teores da argila BRAPA no Bloco1	152
	(b): Curvas de TG em (a) e DTG em (b e c) dos NWPU com diferentes teores da argila BRAPA no Bloco2	153
Figura 54 -	Percentual de absorção de água do WPU dos Blocos 1, 2 e 3, em 20 dias	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades mecânicas de filmes de poliuretano à base de água e à base de solvente orgânico	31
Tabela 2 -	Fórmulas químicas das argilas mais usuais em nanocompósitos	39
Tabela 3 -	Dados utilizados na síntese	65
Tabela 4 -	Divisão dos Blocos (WPU e NWPU)	72
Tabela 5 -	Teores de argila empregados em cada formulação	73
Tabela 6 -	(a) Códigos do WPU e NWPU referentes aos Bloco 1	74
	(b) Códigos do WPU e NWPU referentes aos Bloco 2	75
	(c) Códigos do WPU e NWPU referentes aos Bloco 3	76
Tabela 7 -	Principais bandas de absorção na região do infravermelho dos monômeros	94
Tabela 8 -	Valor dos parâmetros obtidos por TG dos monômeros di-hidroxilados	95
Tabela 9 -	Distâncias interplanares típicas para argilominerais	97
Tabela 10 -	Ângulos de difração e distância interplanar dos planos d(001) de todas as argilas utilizadas nessa dissertação	99
Tabela 11 -	Grau de inchamento de argilas comerciais de diferentes naturezas catiônicas	100
Tabela 12 -	Principais bandas de absorção na região do infravermelho das argilas hidrofílicas empregadas neste estudo	104
Tabela 13 -	Características das polimerizações	106
Tabela 14 -	Resultados de teor de sólidos totais dos Blocos 1,2 e 3	107
Tabela 15 -	Média de teor de sólidos dos NWPU em função do teor de argila, de uma forma geral (todos os Blocos)	108
Tabela 16 -	Médias de teores de sólidos nos NWPU em função do teor de argila de cada Bloco	109
Tabela 17 -	Teor de sólidos em função de cada argila e teor empregado nas formulações	110
Tabela 18 -	Comparação entre os teores de sólidos dos Blocos 1 e 2	111
Tabela 19 -	Tamanho médio de partícula dos três blocos WPU	115

Tabela 20 - Valores de TMP obtidos para NWPUs com 0,5% de argila	116
Tabela 21 - Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com rotor (spindle) 18	120
Tabela 22 - (a) Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com rotor (spindle) 18 para Bloco 1	121
(b) Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com rotor (spindle) 18 para o Bloco 2	122
Tabela 23 - Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com rotor (spindle) 31 para Bloco 1	123
Tabela 24 - Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com rotor (spindle) 31 para Bloco 2	123
Tabela 25 - Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com rotor (spindle) 31 para Bloco 3	124
Tabela 26 - Características de adesão, dos WPUs, avaliada em diferentes substratos	126
Tabela 27 - Valores das distâncias interplanares nos NWPUs	131
Tabela 28 - Valores das distâncias interplanares nos NWPUs	132
Tabela 29 - Principais bandas de absorção para os grupamentos identificados nos filmes de WPU	137
Tabela 30 - Dados obtidos a partir das curvas de TG e DTG de WPU	149
Tabela 31 - (a) Resultados obtidos para o ensaio de tração para WPU e NWPU do Bloco 1	154
(b) Resultados obtidos para o ensaio de tração para WPU e NWPU do Bloco 2	155
(c) Resultados obtidos para o ensaio de tração para WPU e NWPU do Bloco 3	156
Tabela 32 - (a) (%) Água absorvida dos filmes do Bloco 1	159
(b) (%) Água absorvida dos filmes do Bloco 2	160
(c) (%) Água absorvida dos filmes do Bloco 3	160

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM- American Society for Testing and Materials
ATR- Refletância total atenuada
DMPA-ácido dimetilol propiônico
DSC - calorimetria diferencial de varredura
EG- Glicol etilênico
EG-b-PG- copolímero em bloco à base de glicol etilênico e glicol propilênico
FTIR- espectroscopia na região de infravermelho
HMDI- diisocianato de 4,4'- díciclo-hexilmetano
HYD- hidrazina
IPDI- diisocianato de isoforona
NCO- grupo isocianato
NCO/OH - razão entre o número de equivalentes-grama de grupamentos isocianato e hidroxila
NH₂- grupo amina
NWPU- nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretanos
PEG- poli(glicol etilênico)
PUs-Poliuretanos
SEM: microscopia eletrônica de varredura
TEA- trietilamina
T_c- temperatura de cristalização
T_g- temperatura de transição vítrea
TG- Termogravimetria
T_m- temperatura de fusão
TMP- tamanho médio de partícula
T onset- temperatura inicial de degradação
VOCs- compostos orgânicos voláteis
WPU- Dispersões aquosas de poliuretanos

Parte desta Dissertação foi apresentada nos seguintes eventos científicos:

- 18º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais (CBECIMAT) em Porto de Galinhas, Recife, 2008, sob o título de “Síntese de nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água obtidos através da incorporação de argilas hidrofílicas e hidrofóbicas”.
- 48º Congresso Brasileiro de Química (CBQ 2008) sob o título de “Influência da incorporação de argilas hidrofílicas e hidrofóbicas na morfologia e propriedade mecânica de nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água”.
- XI Simpósio Latinoamericano E IX Congreso Iberoamericano de Polimeros Colloquium (SLAP 2008) em Lima, Peru, 2008, sob o título de "Desenvolvimento de formulações à base de nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água”.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVO	24
2.1	Objetivo geral	24
2.2	Objetivos específicos	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	Polímeros	25
3.2	Poliuretanos	25
3.3	Poliuretanos dispersos em água	30
3.4	Nanotecnologia	35
3.5	Materiais nanoestruturados	36
3.5.1	<u>Argilas</u>	40
3.5.1.1	Bentonitas	40
3.5.2	<u>Modificação química de superfícies inorgânicas</u>	44
3.6	Métodos de síntese de nanocompósitos de matrizes poliméricas	48
3.7	Nanocompósitos de Poliuretano	54
3.7.1	<u>Propriedades observadas nos nanocompósitos à base de PU</u>	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1	Materiais	57
4.2	Equipamentos	58
4.3	Procedimento experimental	59
4.3.1	<u>Reagentes químicos</u>	60
4.3.2	<u>Aparelhagem</u>	62
4.3.3	<u>Síntese das dispersões aquosas de poliuretanos (WPU's)</u>	62
4.3.3.1	Secagem dos poliói	62
4.3.3.2	Síntese do prepolímero e neutralização dos grupos carboxílicos	63
4.3.3.3	Dispersão aquosa e extensão de cadeia	63
4.3.4	<u>Cálculos estequiométricos</u>	64

4.3.5	<u>Determinação do teor de sólidos totais</u>	69
4.3.6	<u>Preparação de filmes a partir das dispersões (WPU)s</u>	69
4.4	Formulações estudadas	70
4.5	Avaliação e preparo das argilas	76
4.5.1	<u>Grau de inchamento das argilas</u>	76
4.5.2	<u>Distribuição do tamanho dos grânulos de argila</u>	77
4.5.3	<u>Delaminação das argilas hidrofílicas</u>	77
4.5.4	<u>Inserção das argilas hidrofóbicas</u>	77
4.6	Caracterização	78
4.6.1	<u>Determinação do tamanho médio de partícula por espalhamento de Luz (LS)</u>	79
4.6.2	<u>Determinação da viscosidade aparente</u>	81
4.6.3	<u>Espectrometria na região do Infravermelho (FTIR)</u>	82
4.6.4	<u>Propriedades mecânicas</u>	83
4.6.4.1	Resistência à tração	83
4.6.5	<u>Análise termogravimétrica (TGA)</u>	86
4.6.6	<u>Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (SEM)</u>	87
4.6.7	<u>Difração de raios-x (XRD)</u>	88
4.6.8	<u>Absorção de água</u>	89
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
5.1	Monômeros	91
5.1.1	<u>Dosagem dos grupos NCO presentes do IPDI</u>	91
5.1.2	<u>Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</u>	91
5.1.3	<u>Análise termogravimétrica (TGA)</u>	95
5.2	Argilas	96
5.2.1	<u>Identificação do plano basal d (001) das argilas por difração de raios-X (XRD)</u>	96
5.2.2	<u>Grau de inchamento das argilas</u>	99
5.2.3	<u>Teor de umidade de todas as argilas</u>	100
5.2.4	<u>Distribuição de tamanho dos grânulos de argila</u>	100
5.2.5	<u>Análise da morfologia das argilas por microscopia eletrônica de varredura (SEM)</u>	100

5.2.6	<u>Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das argilas hidrofílicas</u>	101
5.3	Dispersões aquosas dos WPU	105
5.3.1	<u>Característica do sistema reacional</u>	105
5.3.1.1	Dispersões aquosas de poliuretanos – WPU	105
5.3.1.2	Nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretanos – NWPU	107
5.3.2	<u>Teor de sólidos totais</u>	107
5.3.2.1	Dispersões aquosas de poliuretanos – WPU	107
5.3.2.2	Nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretanos – NWPU	108
5.3.2.2.1	Influência do teor de argila empregado nos NWPU	108
5.3.3	<u>Influência da razão NCO/OH no teor de sólidos totais</u>	110
5.3.3.1	Dispersões aquosas de poliuretanos - WPU	110
5.3.3.2	Nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretanos - NWPU	111
5.3.4	<u>Influência da inserção do copolímero EG-b-PG no teor de sólidos totais</u>	112
5.3.4.1	Dispersões aquosas de poliuretanos - WPU	112
5.3.4.2	Nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretanos – NWPU	113
5.3.5	<u>Avaliação do tamanho médio de partícula</u>	113
5.3.5.1	Dispersões aquosas de poliuretanos – WPU	114
5.3.5.2	Nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretanos – NWPU	115
5.3.5.3	Influência da razão NCO/OH no tamanho médio de partícula das WPU	116
5.3.5.4	Influência da razão NCO/OH no tamanho médio de partícula das NWPU	117
5.3.5.5	Influência da inserção do copolímero EG-b-PG no TMP dos WPU	117
5.3.5.6	Influência da inserção do copolímero EG-b-PG no TMP dos NWPU	118

5.3.6	<u>Avaliação da viscosidade das dispersões em fluxo contínuo</u>	119
5.3.6.1	Dispersões aquosas de poliuretanos – WPU	119
5.3.6.2	Nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretanos - NWPU	121
5.4	Caracterização dos filmes produzidos a partir das WPU e NWPU	125
5.4.1	<u>Características visuais de adesão</u>	126
5.4.1.1	Dispersões aquosas de poliuretanos - WPU	126
5.4.1.2	Nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretanos (NWPU)	127
5.4.2	<u>Difração de raios-x (XRD)</u>	129
5.4.2.1	Dispersões aquosas de poliuretanos – WPU	129
5.4.2.2	Nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretanos (NWPU)	130
5.4.3	<u>Avaliação dos filmes obtidos por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</u>	135
5.4.4	<u>Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (SEM)</u>	141
5.4.5	<u>Avaliação dos filmes de nanocompósitos (NWPU) por termogravimetria (TG)</u>	148
5.4.6	<u>Avaliação mecânica dos filmes de WPU e NWPU</u>	153
5.4.7	<u>Absorção de água dos filmes vazados</u>	157
6.	CONCLUSÃO	162
7.	SUGESTÕES	165
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	166

INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com as questões e exigências ambientais vem contribuindo muito para o desenvolvimento de sistemas químicos menos agressivos como é o caso das dispersões aquosas e, dentre essas, se destacam aquelas à base de poliuretanos.

Dispersões aquosas de poliuretanos (WPU) são usadas em diversas áreas industriais como: a têxtil, a moveleira, a automotiva, a aeroespacial, a de calçados e adesivos, além de revestimentos para uma ampla gama de substratos.

A grande flexibilidade na seleção de monômeros possibilita a obtenção de PUs com características físico-químicas diversificadas (COUTINHO *et al*, 2004). Aliado a este fato, misturas de materiais poliméricos têm contribuído para o desenvolvimento de compósitos com propriedades aperfeiçoadas em relação às apresentadas pelos componentes individuais. A mistura entre diversos polímeros, e a incorporação de materiais inorgânicos nanoparticulados aos mesmos, têm sido uma prática bastante investigada. Isso tem incentivado o estudo de nanocompósitos com polímeros como, por exemplo, entre poliuretanos e argilas com estrutura laminada (GIANNELI, 2005).

Os nanocompósitos poliméricos compreendem uma nova classe de materiais onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas, tais como argilas e outros minerais, são finamente dispersos em de uma matriz polimérica, formando um material híbrido (AYRES, 2006). Esses híbridos exibem boas propriedades ópticas, além de apresentarem propriedades superiores às dos polímeros puros ou às dos compósitos convencionais, com a vantagem de utilizarem teores muito menores de compostos inorgânicos (máximo de 10% em nanocompósitos contra 40% em compósitos convencionais). Com isso são observados aumentos significativos na resistência mecânica, resistência a solventes e à chama, barreira à permeabilidade gasosa, dentre outras propriedades. (ARAÚJO *et al*, 2006; ESTEVES *et al*, 2004, OSMAN, 2003)

A presença de tais partículas, de espessura bem menor do que a do comprimento de onda da luz visível faz com que o produto final mantenha a transparência do polímero puro ao contrário do compósito convencional, no qual

muitas vezes é preciso sacrificar a transparência para que se obtenha um ganho em outras propriedades (AYRES, 2006)

Existem diversos tipos de síntese e estratégias de preparação de compósitos à base de poliuretanos (PUs) que podem conduzir à formação de nanoestruturas, como por exemplo, a modificação química do PU com cargas inorgânicas à base de organossilicatos ou a inserção de partículas de sílica em matrizes poliméricas. (LEITE *et al*, 2006)

A eficiência dessas argilas na modificação do polímero tem sido relacionada com o seu grau de dispersão na matriz polimérica. O fator limitante mais relevante é conseguir um alto grau de dispersão entre os silicatos hidrofílicos e a maioria dos polímeros hidrofóbicos (LEBARON *et al*, 1999).

Os poliuretanos, como a maioria dos polímeros sintéticos, não são solúveis em água. Assim, torna-se necessário promover modificações na estrutura da cadeia poliuretânica de modo a tornar possível a sua dispersão em água (LEE *et al*, 2006). Neste contexto pode ser feita a introdução de grupos iônicos provenientes dos monômeros iniciais ou de um extensor de cadeia. Dependendo do tipo de grupo iônico incorporado na cadeia polimérica, as dispersões aquosas de poliuretano podem ser classificadas como: dispersões catiônicas, aniônicas e zwitteriônicas, sendo que as aniônicas são as que predominam comercialmente (COUTINHO *et al*, 2005; COUTINHO *et al*, 2003; DELPECH, 1996)

A inserção desses segmentos hidrofílicos, nas cadeias de poliuretano é fator fundamental não só para sua dispersão em água como também para a incorporação de argilas não-modificadas quimicamente, ou seja, de natureza hidrofílica, com o intuito de desenvolver novas formulações com propriedades superiores as dos poliuretanos puros (KIM *et al*, 2003; OSMAN *et al*, 2003).

Assim, o foco geral desta Dissertação foi o estudo da incorporação de diferentes argilas do tipo montmorilonita (MMT) não modificadas em dispersões aquosas de poliuretano através da síntese e caracterização destas formulações.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral:

Sintetizar e caracterizar poliuretanos dispersos em água e preparar formulações a partir da incorporação, *in situ*, de diferentes tipos de argilas hidrofílicas com a finalidade de produzir nanocompósitos.

2.2 Objetivos específicos:

- ✚ Estudo do o caráter hidrofílico / organofílico das argilas.
- ✚ Avaliação da estabilidade do sistema poliuretano/argila, utilizando argilas hidrofílicas e organofílicas.
- ✚ Estudo da influência do teor de segmentos rígidos (NCO) nas propriedades de poliuretanos e nanocompósitos de poliuretanos.
- ✚ Estudo da morfologia dos poliuretanos e nanocompósitos obtidos.
- ✚ Estudo da correlação entre as propriedades dos compósitos/ nanocompósitos formados, em função da estrutura da argila após deslaminação.
- ✚ Avaliação do método empregado no processo de deslaminação das argilas hidrofílicas através da nanoestrutura observada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros

A indústria de polímeros é, talvez, o segmento da indústria petroquímica que mais cresce no Brasil. A razão desse crescimento deve-se à progressiva substituição de outros materiais, tais como vidro, madeira, papel e metais, por produtos feitos a partir desses materiais sintéticos. Essa indústria é caracterizada, de acordo com Pavitt (1984), como sendo “science based”, por ser dependente de constantes inovações tecnológicas para que suas empresas possam se manter competitivas. Assim, a capacidade de criar tecnologia é vital para o processo de sobrevivência em longo prazo, no mercado.

Polímeros, segundo a definição da IUPAC, são substâncias constituídas de moléculas, caracterizadas pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos ligados uns aos outros em quantidades suficientes para fornecer um conjunto de propriedades que não variam acentuadamente com a adição ou a remoção de uma ou algumas dessas unidades constitucionais (ANDRADE *et al*, 1995).

Esses materiais podem ser naturais, como a seda, a celulose, as fibras de algodão, etc., ou sintéticos como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloreto de vinila) (PVC), poliestireno (PS), poliuretano (PU), etc.. De acordo com seu comportamento mecânico podem ser classificados como plásticos [termoplásticos (que podem ser fundidos diversas vezes) e termorrígidos (que não fundem)], fibras e elastômeros (GORNI, 2007; DE PAOLI, 2005).

3.2 Poliuretanos

Atualmente, os poliuretanos (PUs) ocupam a sexta posição no mercado dos plásticos mais vendidos no mundo. Dados de 2005 mostram que o consumo mundial de PU foi da ordem de 13,6 milhões de toneladas, com previsão de 16 milhões de toneladas para 2010. No mercado brasileiro são consumidas cerca de 280.000 toneladas anuais (ORSIOLI, 2005; VILAR, 2004).

Obtidos a partir da reação de poliadição entre um poliisocianato (no mínimo bifuncional) e um di- ou polioliol, esse polímero oferece alto desempenho e flexibilidade na escolha dos monômeros, resultando assim em uma infinita variedade de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas.

Normalmente, na preparação de poliuretano, usa-se excesso de diisocianato para se obter um prepolímero com grupos isocianato (NCO) terminais, disponíveis para futuras reações.

Mecanicamente, poliuretanos podem se apresentar de diferentes formas, de acordo com a estrutura química dos monômeros empregados: elastômeros ou plásticos (termoplásticos e termorrígidos) (AYRES, 2006).

A decisão entre a escolha do tipo de polioliol (poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliaminoésteres, poliacetais, policarbonatos, polissiloxanos, poliolefinas etc) e do diisocianato (aromático ou alifático), está intimamente relacionada com a finalidade para a qual se destina o poliuretano (DELPECH, 1996).

Dentre os polióis, os poliéteres e os poliésteres são os mais empregados. Os PUs à base de poliésteres apresentam maior resistência à abrasão, ao calor e a agentes químicos em geral, porém são mais suscetíveis à degradação microbológica. Os poliuretanos à base de poliéteres apresentam menor custo, maior flexibilidade à baixa temperatura, maior resiliência, mais alta resistência à hidrólise (AYRES, 2006; DELPECH, 1996).

Já os diisociantos, quando alifáticos, dão origem a poliuretanos mais flexíveis e resistentes às intempéries. Os diisociantos aromáticos formam poliuretanos mais viscosos, isso muitas vezes dificulta a preparação de poliuretanos isentos de solventes. (AYRES, 2006, SEBENIK & KRAJNC, 2007).

A alta reatividade do grupo isocianato, em função da ligação $C=N$, permite que a reação com álcool forme grupamentos uretânicos e com aminas, uréias. Os isocianatos também reagem com água para formar, inicialmente, aminas que, por sua vez, reagem com grupos isocianato para formar uréias. As reticulações dos poliuretanos são formadas pela reação dos grupos isocianato residuais com os grupamentos uréia e uretano, formando biuretos e alofanatos, respectivamente. (BECKER, 2002). A Figura 1 mostra as principais reações das quais o grupo isocianato participa.

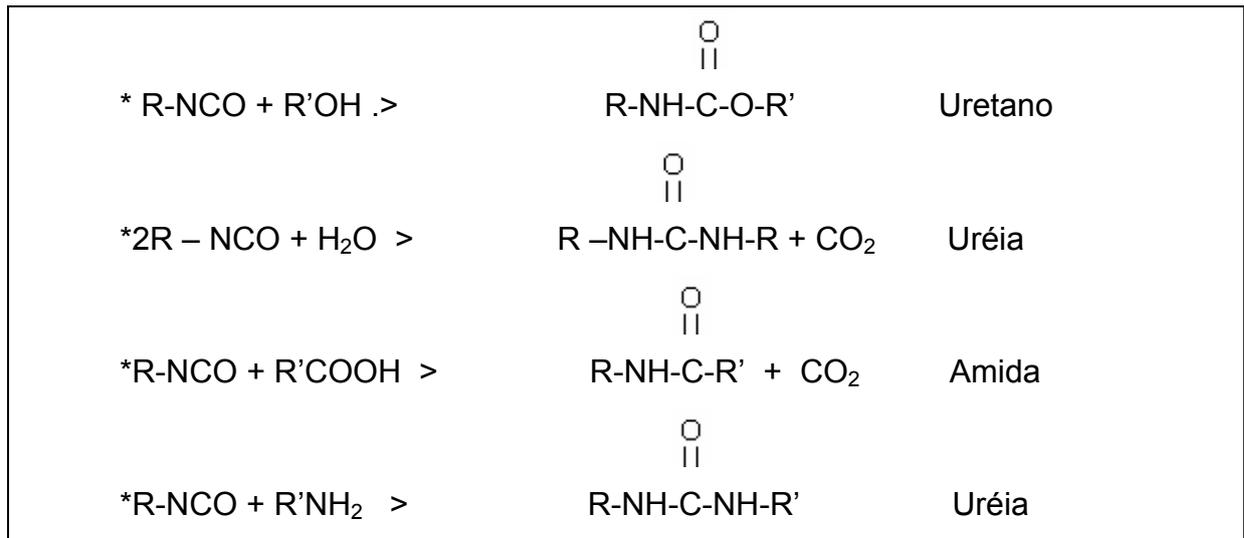


Figura 1. Principais reações do grupo isocianato (AYRES, 2006)

O desenvolvimento comercial dos poliuretanos (PUs) começou na Alemanha no final da década de 30 com as espumas rígidas e adesivos. Os elastômeros surgiram na década de 40, e na década de 50 houve o grande desenvolvimento comercial em espumas flexíveis, tintas e vernizes.

Em 2000, foram produzidos oito milhões de toneladas do produto, sendo que 27% foram empregados na fabricação de móveis e estofados.

Os principais sistemas de obtenção de poliuretanos são representados na Figura 2.

- **Sistema bicomponente de cura ao ar:**
poliol + poliisocianato = poliuretano
- **Sistema monocomponente de cura com a umidade do ar:**
poliisocianato + H₂O = poliuretano + CO₂
- **Sistema monocomponente de cura em estufa:**
poliisocianato bloqueado + poliol = poliuretano + agente bloqueante
- **Sistema não reativo com secagem física:**
poliuretano em solução + ar ou calor = poliuretano + solvente

Figura 2: Principais sistemas de obtenção de poliuretanos

Os sistemas bi-componentes são seguramente os mais usados em produtos que necessitem de maior resistência.

Dentro dos diversos tipo de PUs encontramos:

- ✚ Espumas rígidas: utilizadas em sistemas de isolamento térmico e acústico, para modelação, ou para proteção de transporte de peças e equipamentos;
- ✚ Espumas flexíveis: utilizado em colchões, abafadores, peças automotivas (*integral skin*), isolamentos acústicos, proteção de equipamentos para transporte, almofadas, manequins, esculturas, brinquedos, etc.;
- ✚ Elastômeros: utilizados como encapsulamentos eletrônicos, amortecedores, sapatas de equipamentos, revestimentos antiderrapantes e resistentes à abrasão, acabamento em produtos promocionais, tubos e dutos, revestimentos de etiquetas, blocos de modelação, etc.;
- ✚ Tintas: utilizados em aplicações onde haja a necessidade de bom acabamento, excelente brilho, resistência química, boa aderência, e resistência a UV.

Na indústria de refrigeração, por exemplo, as espumas de poliuretano rígido (RPU) são amplamente utilizadas em portas e gabinetes de refrigeradores e *freezers*, devido à sua excelente característica de isolante térmico, à facilidade de moldagem do material e à simplicidade da reação para a obtenção do produto final. Além disso, a espuma rígida de poliuretano adere fortemente às finas chapas metálicas dos refrigeradores, conferindo ótima resistência estrutural.

Adesivos de PU efetivamente molham a superfície da maioria dos substratos (madeira, metal, tecidos, papel, cerâmica, vidro, vários polímeros, etc.); o meio deve apresentar baixa viscosidade para promover melhor permeação nos poros dos substratos. A adesão pode ser físico-química, principalmente por ligações de hidrogênio. Se a adesão for promovida por cura, ligações covalentes entre adesivo e substrato serão formadas, levando à formação de sistemas com boa dureza e resistência química e à água (SEBENIK & KRAJNC, 2007).

Os poliuretanos termoplásticos são considerados por muitos autores como copolímeros multibloco, compostos de micro-fases separadas, constituídas de segmentos rígidos e flexíveis. Os segmentos rígidos são mantidos unidos por meio de ligações secundárias do tipo ligações de hidrogênio, formando reticulações físicas (ou “virtuais”) no polímero. Essas ligações cruzadas físicas são termicamente lábeis em temperaturas elevadas, permitindo que os TPU sejam processados por técnicas comumente utilizadas para polímeros termoplásticos (LU *et al*, 2003).

A estrutura segmentada dos TPUs depende da natureza e da massa molar dos segmentos flexíveis, da razão entre os segmentos rígidos e flexíveis, e do procedimento de síntese (temperatura, tempo de reação, etc.), dentre outros fatores (ARÁN-AÍS *et al*, 2005).

A síntese de TPUs pode ser realizada tanto um processo em batelada como contínuo, em uma câmara de mistura ou em uma extrusora, respectivamente (FRICK & ROCHMAN, 2004). Os métodos de síntese de PUs em função do meio físico (meio dispersante) podem ocorrer em:

- ✚ Massa, com ausência de meio dispersante,
- ✚ Solução, em solventes orgânicos,
- ✚ Dispersão, normalmente em meio aquoso.

A temperatura é fator importante na síntese dos PUs. Durante a síntese de poliuretanos, foi observado que um aumento da temperatura de reação pode levar à formação de muitas reações laterais, como a obtenção de grupos biuretos e alofanatos (SEBENIK & KRAJNC, 2007). Na preparação de prepolímeros de poliuretano, foi observado que essas reações laterais se tornam importantes em temperaturas acima de 100°C e, caso essas reações sejam significativas, a viscosidade e a estabilidade térmica do produto podem ser afetadas. Uretadionas e isocianuratos também podem ser formados durante a síntese de poliuretanos em temperaturas elevadas (HEINTZ *et.al*, 2003).

Fiorio e colaboradores (2007) avaliaram por calorimetria diferencial por varredura (DSC), que em três diferentes temperaturas (70, 80 e 90 °C) não houve modificação significativa da T_g da fase flexível, bem como não foi alterada a T_m dos segmentos rígidos. Porém, o aumento na temperatura de síntese diminuiu a entalpia de cristalização. Uma avaliação da resistência térmica, por termogravimetria (TGA) mostrou que o TPU obtido a 70°C apresentou a maior energia de ativação na degradação, enquanto que o TPU sintetizado a 80°C apresentou a menor estabilidade térmica. A 70°C a cristalinidade dos segmentos rígidos foi favorecida, devido provavelmente à formação de cadeias lineares, que favoreceram as interações moleculares via ligações de hidrogênio, resultando em uma maior energia de ativação.

A possibilidade de balanços de propriedades é infinita, pois a combinação de vários tipos de monômeros possibilita a formação das mais variadas estruturas de

PU. Além disso, existe a possibilidade de adição de cargas reforçadoras e de vários tipos de aditivos, com finalidades específicas.

Complementando essa gama de possibilidades, é possível produzir misturas entre PUs e outros materiais (blendas e compósitos) que combinam vantagens, propiciando ganhos em desempenho, produtividade e custo.

Em algumas situações, ao invés de se desenvolver uma rota sintética para a obtenção de um novo material polimérico, pesquisas são direcionadas ao estudo de misturas físicas de dois ou mais materiais poliméricos ou não, que podem também apresentar agentes reforçadores, constituindo assim um material compósito.

A formulação desse compósito leva em consideração a característica de cada material a ser misturado e a compatibilidade entre eles (CRAWFORD,1998). Dependendo da característica dos componentes, a mistura pode não ser homogênea, apresentando alta tensão interfacial e fraca adesão entre a matriz e a fase dispersa. O ideal, portanto é desenvolver compósitos de alto desempenho que apresentem propriedades inerentes aos materiais envolvidos, com total sinergia.

A evolução desses estudos originou uma nova classe de materiais: os nanocompósitos. Atualmente, esses materiais representam a última geração na área de novos materiais avançados com aplicações diversas, sendo utilizados tanto em dispositivos na indústria automotiva e aeroespacial, como em implantes médicos e odontológicos, dentre várias outras utilizações (SANTOS *et al.*,2004).

3.3 Poliuretanos dispersos em água

A aplicação crescente de dispersões aquosas de poliuretanos está baseada, em grande parte, no movimento mundial de restrição ao uso de substâncias orgânicas voláteis tóxicas (VOCs) e, principalmente, no fato de se conseguir manter características similares aos seus análogos em solventes orgânicos, além da vantagem de apresentarem baixa viscosidade e boa aplicabilidade (DELPECH & COUTINHO, 2000). A Tabela 1 apresenta uma comparação do desempenho obtido por esses materiais em alguns ensaios.

Tabela 1: Propriedades mecânicas de filmes de poliuretano obtidos à base de água e à base de solvente orgânico (CHEN *et al*, 1999)

Propriedade	Dispersão aquosa	Solvente orgânico
Tensão na ruptura (psi)	7000	7000
Alongamento na ruptura (%)	610	650
Tensão a 100% de alongamento (psi)	1300	1200
Tensão a 200% de alongamento (psi)	1400	1300
Tensão a 300% de alongamento (psi)	1520	1330
Dureza (Shore A)	93	96

Uma dispersão aquosa é um sistema coloidal, no qual as partículas poliméricas estão dispersas em uma fase contínua aquosa, Figura 3.

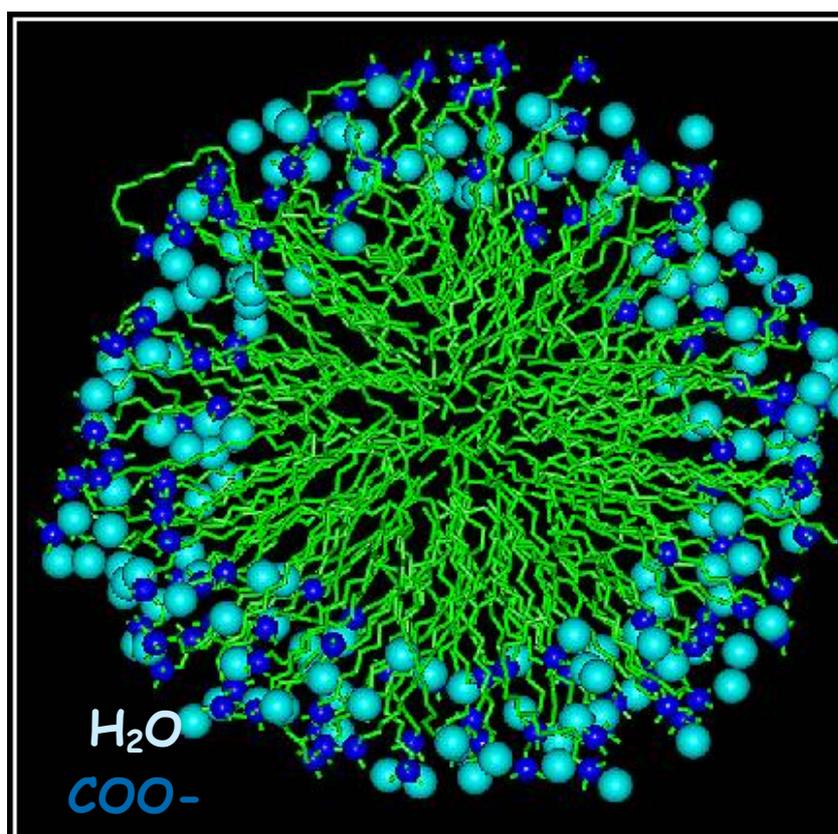


Figura 3: Dispersão coloidal de poliuretanos

O tamanho das partículas pode variar na faixa de 10 a 5000 nm e tem influência direta sobre a estabilidade da dispersão (DIETRICH & RIECK, 1978). Partículas maiores do que 1000 nm, geralmente, são instáveis em relação à sedimentação, enquanto que as partículas com diâmetros menores do que 200 nm

produzem dispersões estáveis o suficiente para serem estocadas, além de apresentarem alta energia de superfície, o que favorece a formação de filmes (DONELLY *et al*, 1991).

As dispersões aquosas de poliuretanos não são tóxicas, inflamáveis ou poluentes, apenas água evapora durante o processo de secagem, além de apresentarem características de viscosidade diferenciadas com relação às resinas obtidas em solventes orgânicos (ALVES, 2002).

Os poliuretanos aquosos (WPU) são obtidos, dispersando-se o poliuretano em água com o auxílio de um emulsificante externo ou por meio da incorporação de grupos promotores de emulsificação na cadeia do poliuretano. Na arquitetura dos polímeros, sítios iônicos hidrofílicos se dispõem ao longo da cadeia organofílica (TANT *et al*, 1997).

Essa técnica produz filmes com boas propriedades para a maioria das aplicações, pois são formados por coalescência durante a evaporação de água. Segundo Nobel (1997) as partículas individuais de polímero se deformam à medida que são forçadas a se unirem e eventualmente se interdifundem. Provavelmente ocorrem ligações de hidrogênio, favorecendo a formação de ligações cruzadas físicas entre as cadeias do polímero, devido a forças eletrostáticas entre os centros iônicos. Como consequência esses materiais podem apresentar altas elasticidade e resistência à tração.

Para se promover a compatibilização do polímero com a água, é necessário introduzir no esqueleto polimérico grupamentos iônicos ou segmentos hidrofílicos, que podem ser provenientes de um monômero constituinte da cadeia ou do extensor de cadeia. Essa técnica pode ser facilmente alcançada pela adição de dióis ou diaminas, portadores de grupos que podem ser convertidos em sais. O poliuretano que possui uma pequena fração de grupamentos iônicos (usualmente menor que 15%mol) ligados covalentemente ao esqueleto polimérico é denominado ionômero (ALVES, 2002; DELPECH *et al*, 1998; HUANG *et al*, 1997).

Os grupos emulsificadores podem ser segmentos não iônicos de poliéter ou grupos iônicos. Grupos iônicos chamados ionômeros são normalmente introduzidos na etapa inicial de formação do WPU que é a síntese do prepolímero (AYRES, 2006).

Para se inserir esses grupos, também chamados de emulsificantes internos, usa-se um composto que pode ser uma diamina ou um diol, com um grupo passível

de ionização. Como exemplo, pode ser citado o ácido dimetilolpropiônico (DMPA). A quantidade do mesmo deve ser alta o suficiente para garantir a estabilidade da dispersão, porém baixa o suficiente para minimizar a sensibilidade do material seco à água (MIRGEL, 1993). Para alcançar a solubilidade, os grupos ácidos são neutralizados com compostos básicos, por exemplo, aminas terciárias (JANG, 2002; DELPECH & COUTINHO, 2000).

A fim de se obter dispersões de poliuretano de alta massa molar, muitas vezes é necessário reduzir a viscosidade do polímero. Por isso, faz-se primeiro a dispersão aquosa e posteriormente a reação de extensão de cadeia na qual o prepolímero terminado em $-NCO$ reage com um diol de baixa massa molar para formar ligações uretano, ou com grupos $-NH_2$ para formar ligações uréia. Nesse caso, será produzido um poli(uretano-uréia), que é mais rígido que o poliuretano similar (AYRES, 2006; DELPECH & COUTINHO, 2000) A massa molar da dispersão aquosa de poliuretano (WPU) aumenta devido à ocorrência dessas reações. Conseqüentemente, a etapa de extensão de cadeia é influenciada pelo teor de grupos NCO residuais, que por sua vez é determinada pela relação entre o número de equivalentes-grama de grupos isocianato e hidroxilas, $R(NCO)/(OH)$ (COUTINHO *et al*, 2007; AYRES, 2006).

Existem dois tipos de sistemas poliméricos aquosos: os preparados por polimerização em emulsão e os que envolvem a dispersão de um polímero pré-formado em água. Exemplos de sistemas poliméricos em emulsão são aqueles à base de monômeros acrílicos, estirênicos e diênicos. Como sistemas dispersos em água podem ser citados os poliésteres e os poliuretanos (COUTINHO & DELPECH, 1999).

O processo que envolve a síntese de poliuretanos aquosos são geralmente divididos em 4 etapas, (Figura 4): síntese do prepolímero em massa (leva inicialmente a formação de ionômeros de baixo peso molecular e com grupos terminais reativos), Neutralização (dos grupos terminais reativos), dispersão em água (alta velocidade de agitação); extensão da cadeia (para aumentar do peso molecular). Esse processo é simples porém a viscosidade do prepolímero é um parâmetro crítico e não pode ser muito alta (SANTOS, 2006; DELPECH, 2006). Esse foi o processo utilizado nesta Dissertação, que têm a vantagem de ser o mais econômico.

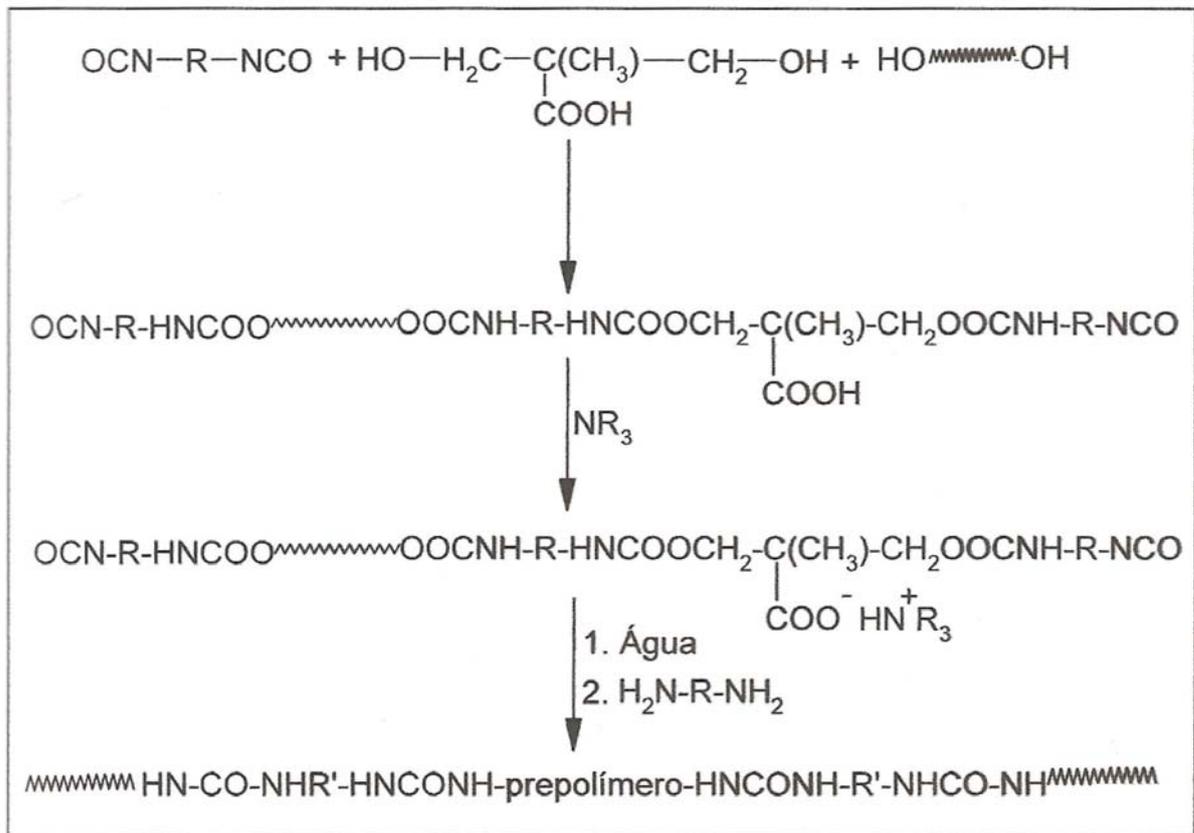


Figura 4: Representação esquemática do processo de síntese do PU em massa (DELPECH, 1996)

O controle das propriedades das dispersões aquosas de PU está relacionado com as condições da reação, tais como a temperatura, velocidade de agitação, velocidade de adição dos componentes e até com a ordem de adição dos mesmos.

As propriedades mecânicas dos filmes, por exemplo, também dependem do método de neutralização. Harjunalanem e Lathtinem (2003) citam o efeito do método de neutralização sobre o tamanho de partícula e as propriedades mecânicas dos filmes resultantes de dispersões aquosas de poliuretanos. De uma forma geral, na pré-neutralização foi observado que o tamanho de partícula é menor, a dispersão mais homogênea e exibem propriedades mecânicas superiores em relação à pós-neutralização.

Em função da grande variedade de monômeros, Delpech e colaboradores, 2003, concluíram que diferentes diisocianatos podem gerar poliuretanos dispersos em água com diferentes respostas frente à degradação térmica. Na comparação feita entre três diferentes tipos de diisocianatos alifáticos, diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato 4,4'-diciclo-hexilmetileno (H₁₂MDI), diisocianato de hexametileno (HDI) e um diisocianato aromático, diisocianato de tolileno (TDI) foi observado que

com o emprego do H₁₂MDI nas formulações, foram produzidos materiais com estabilidade térmica mais elevada.

Em relação ao emprego e à proporção de diferentes polióis nas formulações, Delpech e colaboradores, 2002, observaram que aumentando o teor de segmentos flexíveis, representados por PPG e HTPB, ocorreu um aumento significativo da permeabilidade e seletividade da membrana de PU, obtida a partir de dispersão aquosa, frente ao CO₂.

Além da natureza dos polióis, os diferentes tipos de extensores de cadeia, a microsseparação de fases, o teor de ligações cruzadas, o grau de cristalinidade, a temperatura de transição vítrea (T_g) e a densidade também interferem significativamente na permeabilidade a gases das membranas à base de PU (TEO, 1998)

3.4 Nanotecnologia

A nanotecnologia pode ser entendida como sendo o termo utilizado para descrever a criação, manipulação e exploração de materiais em escala nanométrica (SANJANYA & RADHAKRISHNAN, 2001). É a ciência utilizada para controlar os materiais de tal forma que se pode manipular átomos e moléculas. Para compreendê-la é necessário o entendimento da escala em que atua.

Um nanômetro (1 nm) corresponde a um metro dividido por um bilhão, ou seja, 10⁻⁹ m. Para se ter uma base de comparação, o diâmetro de um fio de cabelo humano é 100.000 vezes maior do que um nanômetro.

Apresentada como uma das áreas mais promissoras deste século, a nanotecnologia confirma essa percepção pelo número de publicações de alcance internacional. Segundo analistas do setor, estima-se que os investimentos em nanotecnologia estejam na ordem de US\$ 2,27 bilhões anuais, e um reflexo disso é que só de 1998 a 2000 foram publicados mais de 3.500 artigos nessa área e mais de 300 patentes já foram depositadas. Os Estados Unidos já contam com 50 empresas de desenvolvimento e produção de materiais nanoestruturados. Os analistas indicam que nos próximos 10 anos o mercado mundial da Nanotecnologia seja da ordem de 1 trilhão de dólares. Somente em nanopartículas, o mercado mundial do ano 2000 foi da ordem de quinhentos milhões de dólares, havendo uma previsão de crescimento de mais de 1 bilhão de dólares até o ano de 2005. O

mercado mundial de nanopartículas para 2005 é estimado em cerca de novecentos milhões de dólares (INST.INOVAÇÃO, 2006).

Do universo complexo de oportunidades, destacam-se os materiais nanoestruturados, que apresentam, pelo menos em uma dimensão, o tamanho na ordem de nanômetros. Citam-se as nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos, nanocompósitos.

3.5 Materiais nanoestruturados

O grande diferencial dos materiais nanoestruturados é potencializar as propriedades físicas e químicas dos materiais além de oferecer propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas. Essas características despertam um imenso interesse para futuras aplicações tecnológicas (SILVA, 2003).

Dentre as aplicações já projetadas e que terão maior impacto sobre nossas a vida humana, tem-se a nanobiotecnologia, os nanofármacos, a nanoeletrônica, a gravação e leitura magnéticas. Além dessas, uma aplicação já em curso é a adição de nanopartículas em pneus, diminuindo o desgaste dos mesmos e consequentemente aumentando a vida útil desse artefato.

Os nanocompósitos são materiais híbridos, nos quais um agente de reforço, com uma de suas dimensões em escala nanométrica (da ordem de 0,1 a 100 nm), está disperso em outro material denominado matriz.

Os nanocompósitos de argila podem ser classificados em três categorias gerais:

- ✚ Os intercalados - onde ocorre a inserção da matriz polimérica de forma regular entre as lamelas do mineral;
- ✚ Os convencionais - onde o mineral age como um enchimento convencional;
- ✚ Os esfoliados ou delaminados - onde as camadas do mineral são esfoliadas na matriz polimérica contínua.

Os esfoliados permitem a obtenção de propriedades melhores em relação aos intercalados, porque maximizam a interação polímero–mineral (DEAN *et al.*, 2007, KORNMAN *et al.*, 2007; WILHELM *et al.*, 2003).

Os agentes de reforço mais usualmente utilizados são alumina, argilo-minerías, talco e mica. Dentre esses se destacam as argilas montmorilonita,

hectorita e saponita. (RAY & OKAMOTO, 2003; SCHMIDT, *et al.*, 2002; ALEXANDRE & DUBOIS, 2000). A montmorilonita é um argilomineral encontrado em grande quantidade na esmectita, um grupo de argilo-silicatos de sódio, magnésio, cálcio, ferro, potássio e lítio. A rocha na qual as esmectitas são dominantes é chamada de bentonita (ARAÚJO *et al.*, 2006). A Figura 4 apresenta a estrutura da montmorilonita (MMT) (CHATTOPADY & RAJU, 2007).

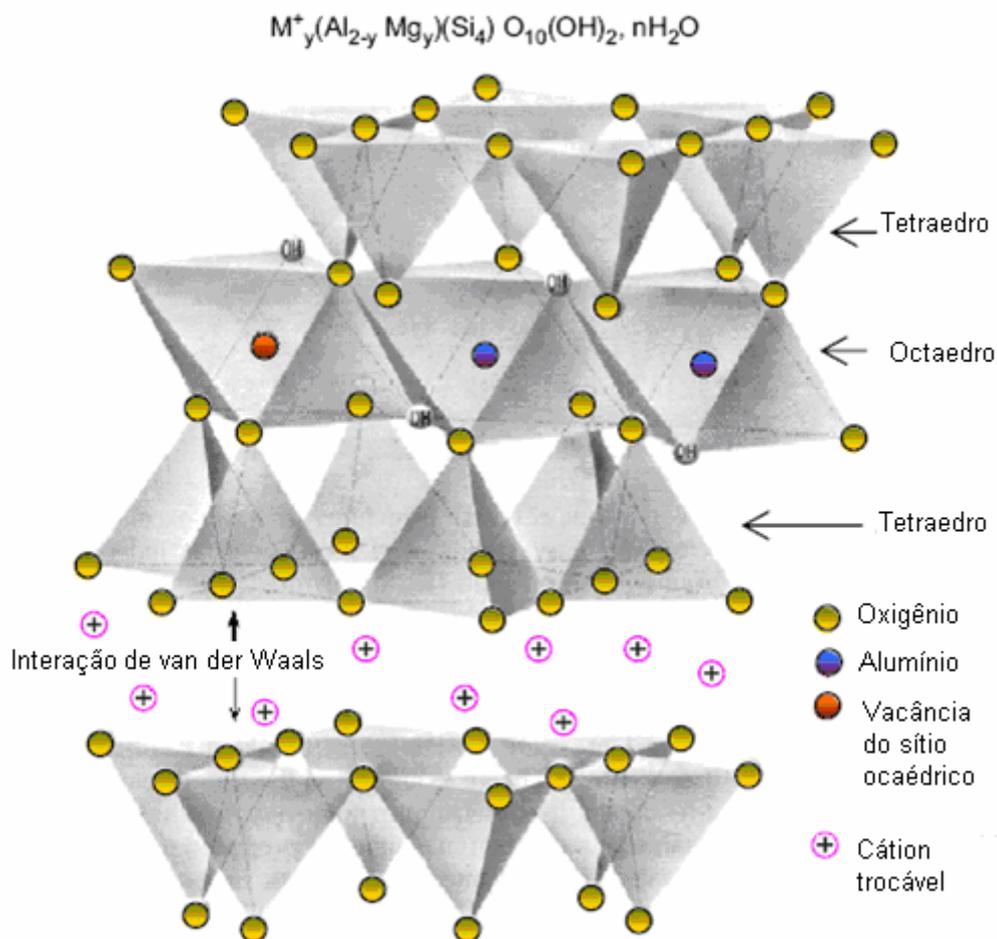


Figura 5: Representação da estrutura da MMT

Neste trabalho serão destacadas as vantagens dos nanocompósitos poliméricos em relação aos compósitos convencionais, mesmo utilizando um baixo teor de argila. O sucesso na obtenção de tal desempenho consiste na capacidade em esfoliar e dispersar, individualmente, as camadas de silicato, com alto fator de forma, dentro da matriz polimérica (WANG, *et al.*, 1996; LAN *et al.* 1994).

O emprego de compósitos reforçados com materiais inorgânicos (argilas) não apenas pode oferecer uma alternativa para melhorar as propriedades físicas dos materiais, as propriedades mecânicas, resistência térmica e resistência a agentes químicos, mas também pode fornecer materiais de alto desempenho a um custo viável (YANG *et al.*, 1998).

Compósitos poliméricos convencionais geralmente envolvem uma alta quantidade de reforços inorgânicos (mais que 10% em massa) para alcançar as propriedades mecânicas desejadas. Contudo, o alto teor de agentes de reforço mecânicos (normalmente entre 20 e 30% em massa) pode trazer desvantagens nas propriedades do compósito, tais como, aumento na densidade do material e perda de tenacidade devido à possível incompatibilidade interfacial entre o polímero e o reforço inorgânico. Além disso, a processabilidade do material com elevado teor de aditivo inorgânico torna-se mais difícil, levando a um alto nível do torque do equipamento de mistura, maior dificuldade de dispersão do reforço inorgânico, e maior desgaste do equipamento (PARK *et al.*, 2001).

Essa vantagem de adição de menor teor de argila apresenta implicações significativas, pois níveis mais baixos de reforços contribuem para produção de componentes mais leves que é um fator desejável em muitas aplicações, especialmente em transportes onde a eficiência do uso do combustível é bastante importante. Além disso, são também importantes para aplicações onde são toleradas pequenas perdas nas propriedades das matrizes, como por exemplo, ductilidade e resistência ao impacto (FORNES & PAUL, 2006).

Outras propriedades interessantes, normalmente apresentadas pelos nanocompósitos de polímero/ argila, incluem o aumento da estabilidade térmica e a habilidade para retardar a propagação de chama, mesmo com níveis muito baixos de reforço. A formação de uma camada de cinzas a partir da degradação dos polímeros durante a combustão é responsável pela melhoria dessas propriedades. A Tabela 2 mostra as argilas e suas respectivas fórmulas moleculares utilizadas com maior frequência em nanocompósitos.

Tabela 2. Fórmulas químicas das argilas mais utilizadas em nanocompósitos

Argila	Fórmula Molecular
Montmorilonita	$Mx(Al_{4-x} Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorita	$Mx(Mg_{6-x} Li_x) Si_8 O_{20} (OH)_4$
Saponita	$M x Mg_6(Si_{8-x} Al_x) Si_8O_{20}(OH)_4$

M: Cátion monovalente

A variedade de artefatos obtidos é indiscutivelmente ampla, considerando-se que vários são os tipos de argilo-minerais e polímeros disponíveis. No entanto, inúmeras também são as variáveis que influenciam a qualidade dos produtos obtidos, já que a mistura dos componentes se dá em nível intramolecular. Os argilo-minerais usados como carga são compostos inorgânicos lamelares, basicamente silicatos em camadas, que apresentam estruturas de poros abertos, nas quais espécies iônicas ou moleculares podem ser retidas de forma reversível. Assim, a inserção de polímeros ou a polimerização *in situ* de moléculas orgânicas vai ser feita em função da estrutura dos silicatos, produzindo nanocompósitos morfologicamente distintos.

Os nanocompósitos podem ser classificados em três grupos distintos: nanopartículas isodimensionais, onde as três dimensões têm ordem nanométrica, nanotubos, quando duas das três dimensões têm ordem nanométrica e a outra é mais longa, formando uma estrutura alongada, e nanocompósitos lamelares (ou em camadas), onde apenas uma das dimensões tem ordem nanométrica. Têm forma de lâminas, com espessura variando de um a alguns nanômetros e comprimento no intervalo de centenas a milhares de nanômetros.

Dentre todos os potenciais precursores de nanocompósitos, aqueles baseados em argilas e silicatos lamelares têm sido os mais estudados, devido à maior disponibilidade desses materiais e, também, porque esses têm a geometria de seus cristais estudada há bastante tempo, permitindo uma melhor avaliação dos compósitos produzidos.

Os nanocompósitos de polímeros e silicatos têm se tornado uma área importante de pesquisa de compósitos poliméricos. Um dos mais promissores sistemas de compósitos são os compostos baseados em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos (silicatos).

Em geral, os materiais inorgânicos não apresentam uma boa interação com polímeros orgânicos, o que é desejável para obter um bom estado de dispersão no sistema e otimização de desempenho. Em função da característica dos sistemas polímeros orgânicos/materiais inorgânicos como argila, tem-se buscado uma solução para esse problema por meio de tratamentos prévios das superfícies das argilas com modificadores orgânicos.

3.5.1 Argilas

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a 2 μm) e formada quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilo minerais. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além desses, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (SANTOS, 1989).

Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são a composição mineralógica dos argilominerais e dos não-argilominerais e as distribuições granulométricas das suas partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila (OISHI *et al.*, 2005).

3.5.1.1 Bentonita

Segundo Grim & Nüven (1978), bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por esse argilomineral. Segundo Ross & Shannon (1926), bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica.

Em estudos sobre as ocorrências de bentonita pelo mundo, Grim & Nüven (1978), encontraram esmectitas com variações na sua composição química e

mineralógica. Darley & Gray (1988) relatam que bentonita também tem sido definida como uma argila de granulometria fina que contém um mínimo de 85,0 % de montmorilonita.

No Brasil, são utilizados os termos bentonita e bentonítico para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer informação quanto à origem geológica ou à composição mineralógica (SOUZA SANTOS, 1992). No tocante, à produção mundial, a única estatística disponível preliminar é referente aos Estados Unidos da América, com uma produção da ordem de 4,0 milhões de toneladas de bentonita/ano, ficando o Brasil entre os dez principais produtores. Em 2000, a quantidade de bentonita bruta e beneficiada, produzida no Estado da Paraíba, representou 96% do total da produção brasileira, sendo a parcela restante de 4%, produzida no Estado de São Paulo.

No segmento de processamento, além do beneficiamento simples de desintegração, homogeneização e secagem, é realizada também a ativação, pela adição do carbonato de sódio (barrilha), que transforma a bentonita, naturalmente cálcica em sódica, procedimento também conhecido como “Soda-Ash”. A empresa paraibana BUN (Bentonit União do Nordeste) responde por 74,0%, a BENTONISA com 9,1%, a DRESCON com 3,9%, e a DOLOMIL com 3,3%, da produção beneficiada nacional (MAGALHÃES, 2008).

A estrutura desses argilominerais é basicamente composta de camadas constituídas de folhas tetraédricas e octaédricas unidas e empilhadas umas sobre as outras (LUCKAM & ROSSI, 1999).

A montmorilonita, argilomineral do grupo das esmectitas, é constituída por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. As Figuras 6 (a) e 6 (b) apresentam, respectivamente, a folha de silicato tetraédrica e a folha central octaédrica. A Figura 7 apresenta a estrutura da montmorilonita. As camadas são contínuas nas direções dos eixos a e b e seu empilhamento pode ser ao acaso ou, em alguns casos, com alguma ordem (SOUZA SANTOS, 1989). Suas camadas sucessivas estão ligadas frouxamente entre si e camadas de água podem penetrar entre elas, separando-as e deixando-as livres, quando a distância interplanar atinge valores superiores a 40,0 Å.

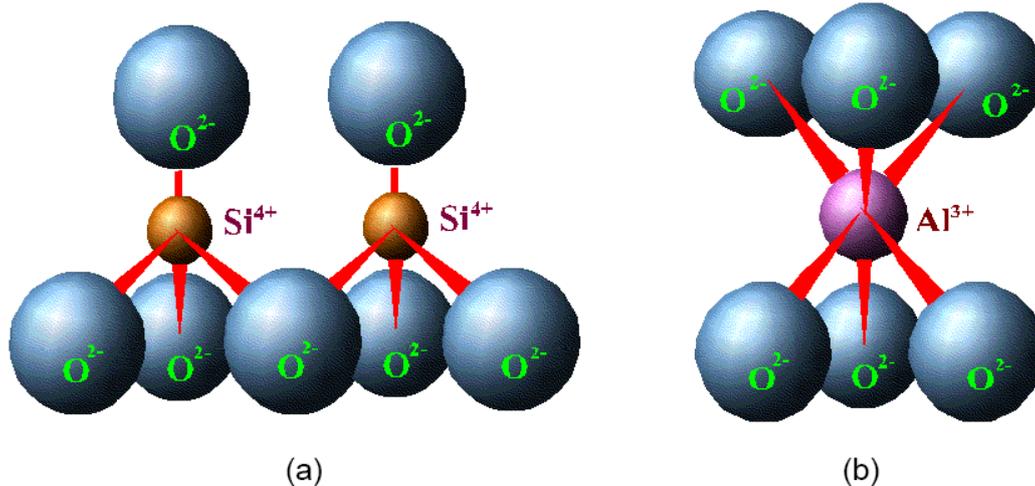


Figura 6 (a) e (b): Representação esquemática da (a) folha de silicato tetraédrica e da (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita (VALENZUELA DÍAZ, 2003)

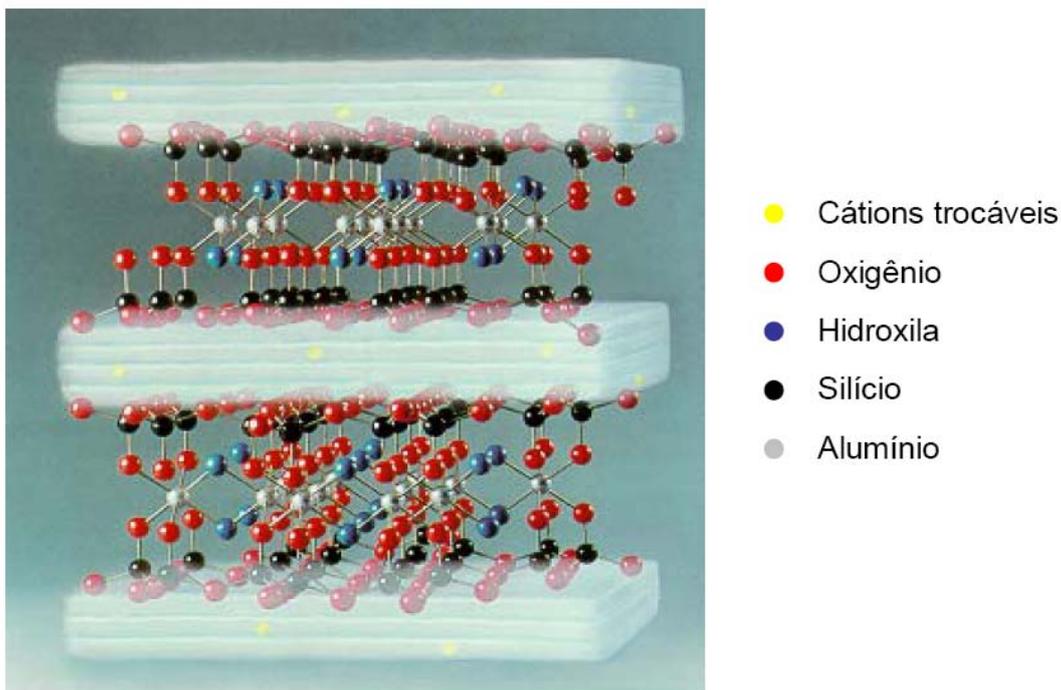


Figura 7: Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita (VALENZUELA DÍAZ, 2003)

Segundo Van Olphen (1977), o Si^{4+} da folha tetraédrica pode ser substituído por cátions trivalentes, tais como o Al^{3+} ou o Fe^{3+} , enquanto cátions divalentes, Mg^{2+} ou Fe^{2+} , podem substituir o Al^{3+} na folha octaédrica. Nesse caso, tem-se uma deficiência de cargas, sendo criado na superfície da argila um potencial negativo, que por sua vez é compensado pela adsorção de cátions nos espaços interlamelares. Cátions e ânions são também mantidos nas arestas do cristal. Em

suspensões aquosas, esses íons podem permutar com íons da solução e são então chamados de cátions trocáveis. A quantidade de cátions adsorvidos na argila, expressa em miliequivalentes por cem gramas de argila seca, é denominada de capacidade de troca de cátions (CTC).

Mooney *et al.* (1952) afirmam que a carga negativa é balanceada por cátions intercalados entre as unidades estruturais e esses cátions, denominados de cátions trocáveis, podem ser íons alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) ou o metal alcalino Na^+ . Quando este cátion é o Na^+ , a argila é conhecida como bentonita sódica e, na literatura de fluidos de perfuração, como bentonita.

De forma análoga, quando cátions Ca^{2+} são adsorvidos à superfície da argila, esta é conhecida como bentonita cálcica. Não são comuns as argilas magnesianas, mas há ainda um terceiro tipo denominado de bentonitas policatiônicas, nas quais estão presentes os três cátions. Argilas desse tipo são as encontradas no Brasil.

Quando as folhas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das camadas de sílica, que são então separadas umas das outras. Esse comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. Segundo Brindley (1955), a espessura da camada de água interlamelar, varia com a natureza do cátion adsorvido e da quantidade de água disponível.

Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (LUMMUS & AZAR, 1986). Até os 40,0 Å de expansão basal, as camadas lamelares basais, de cargas elétricas opostas, são atraídas umas às outras pelas forças de Van Der Waals. Aos 40,0 Å, as camadas estruturais não possuem praticamente forças de atração entre si suficientes para formar o empilhamento das camadas basais. Acima dos 40,0 Å, o movimento browniano do meio vence as forças de Van Der Waals, as camadas lamelares separam-se e se dispersam no líquido, formando um gel tixotrópico (Figura 8).

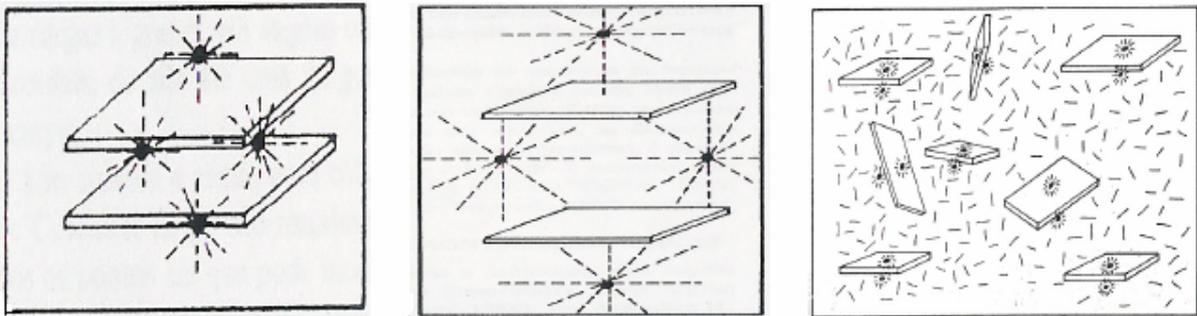


Figura 8: Inchamento de bentonitas sódicas: a) até 20 Å nas argilas úmidas naturais; b) entre 14 Å e 40 Å nas argilas hidratadas; c) no gel tixotrópico ou sol, com mais água) (SOUZA SANTOS, 1992)

Se o cátion for o cálcio, o potássio, o magnésio, o alumínio ou o ferro, a água é adsorvida até determinada quantidade, de acordo com o índice de coordenação do metal, produzindo um espaçamento máximo (Brown, 1961), uma vez que as partículas hidratadas continuam rigidamente unidas umas às outras, não sendo rompidas as forças de Van Der Waals. Isso pode ser observado quando a argila em solução aquosa, após agitação, apresenta-se floculada, com uma camada de água límpida sobre a camada de argila depositada no fundo do recipiente (Souza Santos, 1992).

Segundo Lummus & Azar (1986), quando o cátion associado à estrutura da argila é o cálcio, o inchamento interlamelar varia de 11,8 Å, quando em estado seco, a um máximo de 18,0 Å. A diferença no inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se à força de atração entre as camadas, que é aumentada pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderia ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força de atração, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida.

3.5.2 Modificação química de superfícies inorgânicas

Existem duas estratégias principais para estabelecer interações físico-químicas entre os componentes do nanocompósito. Enquanto que uma das estratégias passa pela passivação orgânica da superfície das partículas inorgânicas (Figura 9a), a outra consiste na inserção prévia de um monômero hidrofílico na cadeia polimérica (Figura 9b). Essas duas perspectivas serão seguidamente descritas, recorrendo a exemplos de materiais híbridos contendo nanopartículas de

SiO₂, um dos tipos de carga mais usado na preparação de nanocompósitos de matriz polimérica. Os mesmos princípios de modificação de superfície podem ser adaptados para outros tipos de cargas e polímeros. A Figura 9a esquematiza os procedimentos mais comuns na formação de um ambiente hidrofóbico à superfície de nanopartículas de SiO₂.

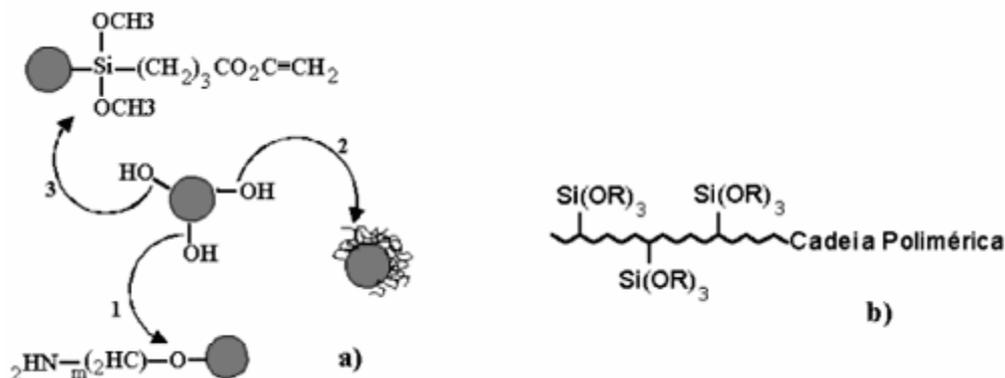


Figura 9: a) Procedimentos de modificação química de superfícies inorgânicas: 1- esterificação na superfície; 2- adsorção de polímeros; 3- ligação de moléculas orgânicas à superfície; b) esquema de uma cadeia polimérica com grupos alcóxido pendent, (FOSHIERA et al, 2001)

A estratégia mais simples (procedimento 1, Figura 9a) consiste em reações de substituição na superfície da sílica. As partículas assim tratadas se dispersam em solventes orgânicos e podem ser usadas posteriormente em métodos que envolvam polimerização em suspensão ou em emulsão. Foshiera e colaboradores (2001) modificaram a superfície de partículas de sílica com aminopropilmetoxissilano (APMS) com o objetivo de acoplar moléculas orgânicas na superfície da sílica, tais como a anilina, a benzilamina e a p-anisidina. O material resultante consiste em um suporte de sílica gel com grupos aromáticos imobilizados na superfície, que é utilizado como fase estacionária em cromatografia líquida.

Outra forma de tornar a superfície de sólidos inorgânicos hidrofóbica é pela interação de polímeros ou surfactantes orgânicos com a superfície das partículas inorgânicas (procedimento 2, Figura 9a). Neste caso o surfactante atua como estabilizante das partículas coloidais inorgânicas e das partículas poliméricas. Utilizando esse método, as cargas se dispersam mais facilmente nos monômeros ou em solventes orgânicos. Contudo, a adição do estabilizante pode ter conseqüências

indesejáveis na reologia e estabilidade da dispersão. Por um lado o polímero pode evitar a agregação das partículas inorgânicas, mas por outro pode promover a sua floculação, estabelecendo pontes entre as partículas. A quantidade de polímero adsorvida depende de vários parâmetros tais como a massa, o tipo de unidades estruturais e o tipo do polímero (aleatório ou em blocos; linear ou ramificado; etc). Esses parâmetros são determinantes na interação entre os segmentos do polímero e o sólido inorgânico. A composição da superfície da partícula inorgânica e as características do meio dispersante são também fatores importantes a se ter em conta. O pH da dispersão, por exemplo, determina, na maior parte dos casos, a carga da superfície inorgânica e, conseqüentemente, a natureza das interações entre as duas fases.

Finalmente, a outra estratégia de derivatização da superfície inorgânica, consiste na ligação de moléculas orgânicas na superfície do sólido inorgânico por intermédio de ligações covalentes (procedimento 3, Figura 9a). No caso de óxidos metálicos ricos em grupos hidroxílicos superficiais, estes reagem com moléculas orgânicas substituídas, do tipo $RM'X_3$, em que M' é um metal, X são grupos hidrolisáveis (aminas, halogênios, ou alcóxido), e R é um grupo orgânico não hidrolisável (por ex: cadeias lineares longas), estabelecendo-se ligações do tipo $M-O-M'$. Os reagentes mais comuns nesse procedimento são os clorossilanos, os alcoxisilanos e os organotitanatos.

A reatividade de superfícies inorgânicas depende das condições de síntese, e por vezes o processo acima descrito requer um tratamento prévio da superfície. O número de grupos hidroxílicos superficiais é influenciado pela história térmica e por fatores como o pH ou força iônica. O controle das espécies iônicas presentes na solução pode ser também determinante no processo de derivatização da superfície, e da compatibilização das cargas com matrizes orgânicas.

A outra estratégia referida para promover a compatibilidade entre as partículas inorgânicas e o polímero, consiste na inserção direta de unidades com caráter hidrofílico na cadeia polimérica da matriz (copolimerização) (Figura 9b).

Outra alternativa é iniciar o processo de polimerização a partir de monômeros que possuam, à priori, grupos hidrofílicos/hidrofóbicos. Nesse caso, podem ser obtidos materiais híbridos homogêneos, mas as condições de preparação têm de ser muito bem controladas. É necessário controlar a cinética das reações de hidrólise e de condensação dos precursores inorgânicos; a cinética de polimerização da fase

orgânica e a termodinâmica de separação das duas fases. As duas primeiras devem ocorrer rápida e simultaneamente, para minimizar efeitos de segregação dos componentes.

O ajuste rigoroso das condições de hidrólise, ou o estabelecimento de ligações de hidrogênio podem ser usados para evitar a separação de fases. Chang e colaboradores (2000) prepararam um material híbrido de SiO₂/polivinilimidazol (PVI) pelo método sol-gel, inserindo previamente um monômero funcional com um grupo silano, o tetrametoxi-silano (TMOS), na cadeia polimérica. O compósito preparado por estes investigadores apresentava um elevado grau de homogeneidade devido ao estabelecimento de ligações químicas entre o copolímero e a rede tridimensional da sílica.

Os argilominerais têm uma camada estrutural, tipicamente com 1 nm de espessura que, se propriamente esfoliada, pode levar à produção de uma matriz polimérica com um grande número de partículas finamente dispersas (aproximadamente 1 µm de dimensões laterais).

As argilas hidrofóbicas, como precursoras para formação de nanocompósitos, têm sido utilizadas em vários sistemas poliméricos incluindo poliamidas, epóxi, poliuretanos, poli-imidas, poli(cloreto de vinila), borracha nitrílica, poliésteres, polipropileno, poliestireno e polissiloxanos, entre outros.

As argilas esmectíticas organofílicas também podem ser preparadas pela adição de sais quaternários de amônio a partir de dispersões aquosas de esmectíticas sódicas.

No cátion amônio (NH₄⁺) os hidrogênios podem ser substituídos total ou parcialmente por grupos orgânicos, iguais ou diferentes entre si, que são os compostos quaternários de amônio. Esses cátions podem substituir o sódio de esmectitas ou bentonitas sódicas, produzindo compostos estáveis.

O primeiro caso sintetizado a despertar interesse tecnológico foi o cátion tetrametilamônio [N(CH₃)₄]⁺, cuja sigla é TMA. A substituição do cátion Na⁺ pelo cátion quaternário de amônio altera o valor da distância interplanar basal de 15,4 Å da montmorilonita. A grande contribuição de Jordan *et.al*,(2004) foi mostrar que bentonitas trocadas com cátions quaternários de amônio – “quats” como foram chamadas – eram organofílicas e excelentes agentes gelificantes em muitos líquidos orgânicos.

Nessas dispersões aquosas a partícula da argila devem encontrar-se em elevado grau de deslaminação, isto é, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas.

Segundo Laba (2001), a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilo-mineral. Estando a argila modificada na presença de um solvente orgânico adequado, esta adsorve continuamente moléculas do solvente, inchando, aumentando o seu volume e formando dispersões tixotrópicas, em baixas concentrações de argila. Frequentemente, a esfoliação ou delaminação das lamelas do argilomineral só é obtida após forte agitação da dispersão.

3.6 Métodos de síntese de nanocompósitos de matrizes poliméricas

A produção de nanocompósitos de polímero/argila pode ser realizada basicamente por três rotas: através de polimerização *in situ*, em solução e através de misturas simples, sendo esta última subdividida em 3 tipos (intercalação no estado fundido, esfoliação/adsorção e utilização de materiais micro e mesoporosos).

A polimerização *in situ* foi a primeira estratégia usada para produzir nanocompósitos de polímero / argila. É similar ao método de solução (que será comentado posteriormente), exceto que, no lugar do solvente, é utilizado um monômero como meio para dispersão da argila. Portanto, a argila organofílica é inchada no monômero e a esfoliação completa ocorre em casos favoráveis.

Acredita-se que a força motriz indireta para a esfoliação é a polimerização. A argila, devido à sua alta energia de superfície, atrai moléculas monoméricas polares para suas galerias até o equilíbrio ser alcançado. As reações de polimerização ocorrem entre as camadas de polaridade mais baixas das moléculas intercaladas e deslocam o equilíbrio. Isso permite que novas espécies polares se difundam entre as camadas para progressivamente esfoliar a argila (KORNMAN, 2001).

No método de preparação de nanocompósito por solução tanto a argila organofílica quanto o polímero são dissolvidos em um solvente orgânico polar como clorofórmio ou tolueno.

O aumento da entropia devido à desorção das moléculas de solvente permite que as cadeias poliméricas se difundam entre as camadas da argila, compensando a sua perda de entropia conformacional (RAY & OKAMOTO, 2003). Após a evaporação do solvente, é obtido um nanocompósito intercalado. Esse método é adequado para intercalação de polímeros com pouca ou nenhuma polaridade nas galerias das camadas de silicato e facilita a produção de filmes finos com camadas de argila orientadas e intercaladas nas cadeias poliméricas. Além disso, esta estratégia pode ser usada para sintetizar nanocompósitos de epóxi/argila, mas a grande quantidade de solvente necessária é uma grande desvantagem do ponto de vista comercial e ambiental.

O processo de intercalação a partir do estado fundido, também conhecido por melt blending, tem sido estudado por diversos autores nas últimas décadas, entre eles, Vaia *et al*, (1993). Nesse processo, um polímero termoplástico é mecanicamente misturado com uma argila organofílica em elevadas temperaturas e através de interações químicas e cisalhamento, as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas individuais de silicato da argila, podendo levar também à esfoliação das camadas da argila.

A força motriz envolvida, nesse processo, é a contribuição entálpica das interações polímero/argila organofílica. Esse método está se tornando cada vez mais popular, pois os nanocompósitos de termoplásticos resultantes podem ser processados pelos métodos convencionais, tais como, extrusão e moldagem por injeção (COUTINHO *et al*, 2003).

As vantagens de formar nanocompósitos por intercalação no estado fundido são várias. A intercalação no estado fundido é ambientalmente correta devido à não necessidade de uso de solventes orgânicos. Além disso, a intercalação a partir do estado fundido minimiza custos devido a sua compatibilidade com os processos de transformação de termoplásticos utilizados pela indústria.

Esse método é ecologicamente favorável uma vez que não é necessário utilizar solventes orgânicos voláteis. O procedimento consiste no aquecimento de uma mistura do polímero e das cargas inorgânicas, a uma temperatura superior ao ponto de fusão para polímeros semicristalinos, ou acima da T_g para os polímeros amorfos. Rong e colaboradores (2001) prepararam um nanocompósito de SiO₂/polipropileno, partindo de nanopartículas de SiO₂ previamente tratadas com poliestireno. As cargas modificadas foram misturadas com o polipropileno em uma

extrusora. Os investigadores obtiveram assim um nanocompósito com propriedades mecânicas melhoradas.

Quando cargas lamelares são dispersas em um polímero, determinados segmentos poliméricos adquirem mobilidade suficiente e podem difundir-se para o interior das lamelas. O grupo de Vaia (1996) foi pioneiro nessa estratégia ao preparar nanocompósitos constituídos por silicatos lamelares e poli(óxido de etileno) (PEO) ou poliestireno (PS). Os autores registraram alterações significativas no nível do comportamento térmico destes híbridos (nomeadamente na T_g do polímero), que tornam estes materiais promissores para aplicações nas quais a adesão, a lubrificação ou a fricção, sejam de extrema importância, tais como na preparação de lubrificantes, adesivos ou filmes ultrafinos. Esses nanocompósitos podem ser processados por métodos utilizados frequentemente no processamento de polímeros, tal como a extrusão.

Alguns materiais lamelares como as argilas e certos dicalcogenetos de metais de transição podem ser parcial ou totalmente deslaminados (esfoliados/adsorvidos)

Normalmente, a deslaminação é promovida pela introdução de espécies químicas entre as camadas inorgânicas, como por exemplo, aminas com cadeias alquílicas longas ou sais de amônio. A esfoliação / adsorção é um método viável para a preparação de nanocompósitos, se o polímero em questão for solúvel em um determinado solvente, no qual o componente inorgânico possa ser deslaminado.

Certos materiais inorgânicos tais como o MoO_3 e o MoS_2 podem ser pré-intercalados com íons Li^+ , por meio de reações químicas/eletroquímicas para aumentar a delaminação. O processo é normalmente completado por agitação mecânica e/ou aplicação de ultrassom. Quando é adicionada uma solução do polímero, as folhas deslaminadas organizam-se espontaneamente para formar nanocompósitos ordenados, com o polímero inserido entre as lamelas (Figura10). Em alguns casos o polímero intercalado pode ser posteriormente removido de uma forma quantitativa, tal como descrito por Oriakhi et al. (1996) para nanocompósitos do tipo MoS_2 / PEO e MoO_3 / PEO. Os nanocompósitos desse tipo podem ser usados, por exemplo, como eletrólitos sólidos em baterias de Li recarregáveis, devido à sua condutividade iônica, e à estabilidade interfacial e mecânica. Uma grande parte dos polímeros existentes é, no entanto pouco solúvel nos solventes orgânicos comuns, o que limita a sua utilização para preparar nanocompósitos através deste método.

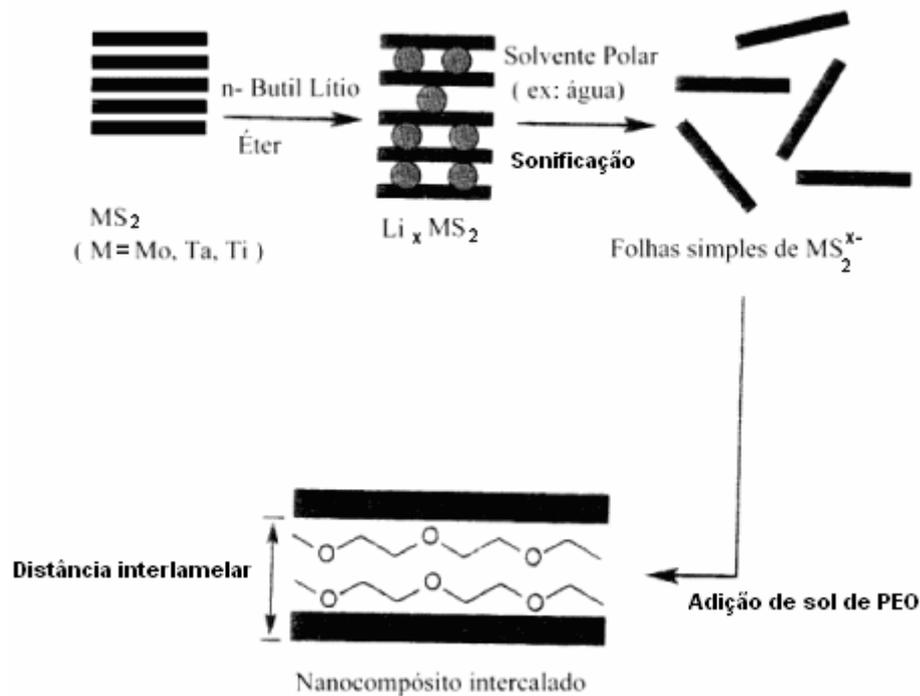


Figura 10. Preparação de nanocompósitos lamelares contendo poli(óxido de etileno) pelo processo de esfoliação/adsorção (ORIAKHI, 2000)

Os materiais micro- e mesoporosos possuem poros ou canais estáveis bem definidos e com dimensões que vão desde 2 a 500 Å. Um dos métodos de preparar nanocompósitos com esses materiais é inserir diretamente as moléculas do polímero nos poros ou canais dos sólidos inorgânicos. Tal como no caso anterior, essa técnica só é aplicável a polímeros solúveis ou que após de fundidos, possam se difundir facilmente para o interior dos poros da estrutura inorgânica. Em materiais poliméricos de elevada massa molar podem ainda surgir limitações adicionais devido ao tamanho das macromoléculas frente às diferentes conformações ou à fraca mobilidade.

Dependendo da natureza dos componentes usados (camadas de silicato, cátion orgânico e matriz polimérica) e dependendo da intensidade das interações interfaciais entre a matriz polimérica e as camadas de silicato (modificadas ou não), a dispersão das partículas de argila na matriz polimérica pode resultar na formação de três tipos gerais de nanocompósitos, ilustradas na Figura 11.

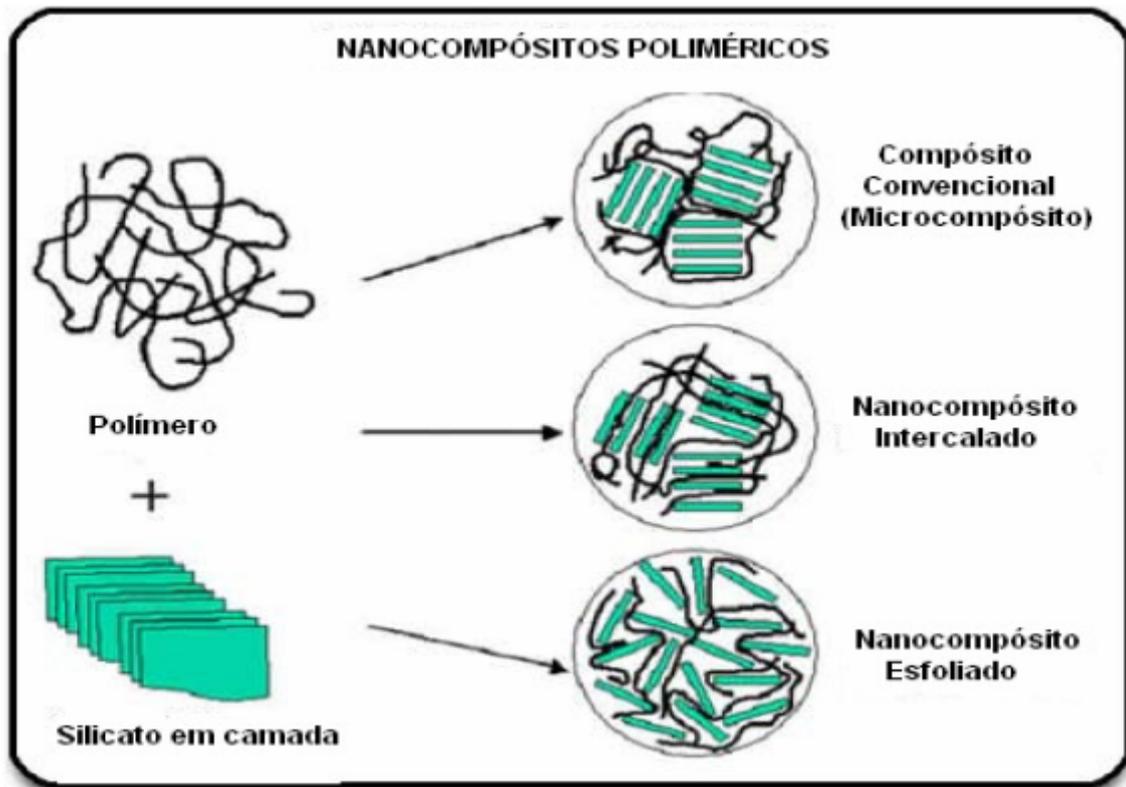


Figura 11. Estruturas dos nanocompósitos

No primeiro caso, a argila em forma de tactóides existe no seu estado agregado original sem qualquer intercalação da matriz polimérica dentro da argila.

Em um nanocompósito intercalado, a inserção das moléculas de polímero na estrutura da argila ocorre de uma maneira cristalograficamente regular, independentemente da razão argila/ polímero. Em um nanocompósito do tipo intercalado, normalmente a intercalação da argila ocorre por apenas poucas camadas moleculares de polímero. No sistema intercalado, o polímero expande as galerias das camadas de silicato, mas preserva o empilhamento organizado dessas camadas, enquanto que em um sistema esfoliado as camadas de silicato são dispersas na matriz polimérica como camadas individuais.

Em um nanocompósito esfoliado, as camadas individuais de argila de 10 Å de espessura são separadas em uma matriz polimérica contínua por distâncias médias. Geralmente, o teor de argila de um compósito esfoliado, necessário para melhorar satisfatoriamente as propriedades desejadas, é bastante inferior ao teor de argila utilizado em um nanocompósito intercalado. Consequentemente, um nanocompósito esfoliado tem uma estrutura monolítica com propriedades relacionadas, primariamente, àquelas do polímero puro.

Segundo Coelho e Santos (2007), dependendo das características de cada componente (silicato em camadas 2:1; cátion orgânico e a matriz polimérica e o método de preparação), três casos extremos, típicos, de compósitos “polímero-argila” podem ser obtidos na interação polímero + argilo-mineral, conforme a Figura 12.

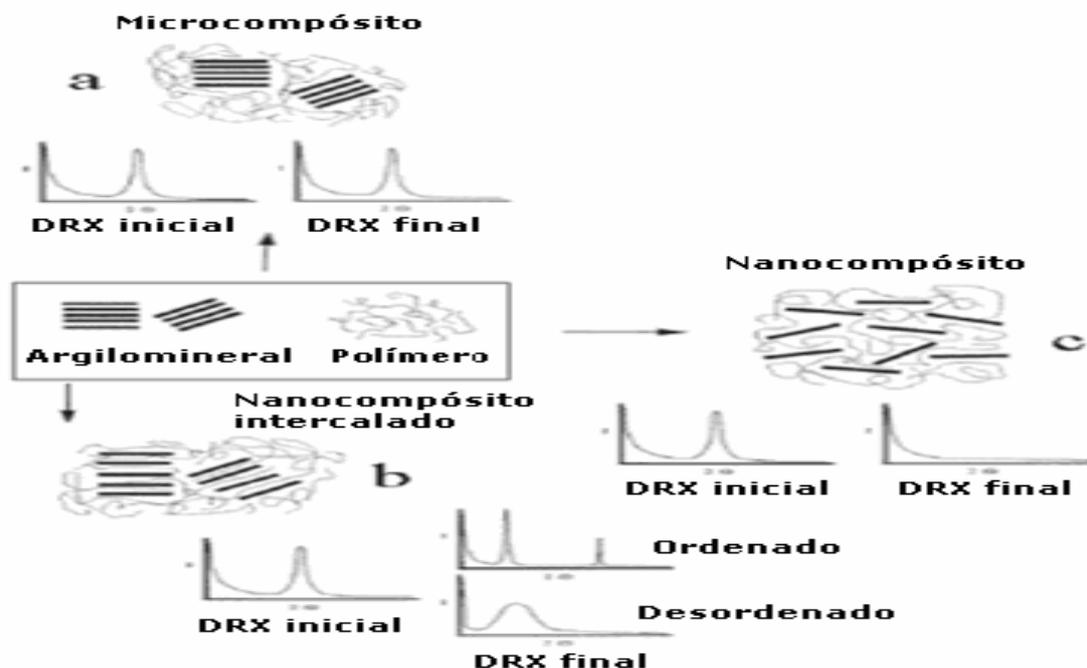


Figura 12. Representação esquemática dos três casos extremos, típicos de compósitos “polímeros-argila” que podem ser obtidos na interação polímeros argilo-mineral.

Quando o polímero é incapaz de se intercalar entre as camadas 2:1 ou 1:1 do argilomineral, há a formação de um compósito pela separação entre a fase polimérica e a argila organofílica (Figura 12a). Esse compósito, também chamado de microcompósito, apresenta as mesmas propriedades de compósitos tradicionais ou convencionais, carregados, por exemplo, com talco, caulim e bentonita- Na^+ . Tais materiais não podem ser considerados nanocompósitos. O segundo tipo de compósitos, nesse caso realmente nanocompósitos, existe quando cadeias poliméricas estão intercaladas entre as camadas 2:1, mas a deslaminação ainda não é completa, existindo “pacotes” de camadas 2:1 intercaladas com cátions orgânicos e/ou polímeros: é o “nanocompósito intercalado” (Figura 12b). Os “pacotes” de camadas 2:1 intercaladas podem variar em número e espessura. Portanto, dependendo do método de preparação, pode-se ter uma grande variedade, de

nanocompósitos formulados com as mesmas proporções de matérias-primas, porém com propriedades que podem variar amplamente.

O terceiro caso é outro caso extremo, pois ocorre quando todas as camadas 2:1 estão dispersas completamente em uma matriz polimérica (Figura 12c). É o “nanocompósito delaminado”.

A difração de raios X (XRD) identifica os dois primeiros tipos, devido à presença de sinais como picos; o terceiro (nanocompósito delaminado) não apresenta esses picos e é caracterizado, indiretamente, pela variação de suas propriedades e, diretamente, por meio da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de cortes ultrafinos.

3.7 Nanocompósitos de Poliuretano

Um grande número de publicações nos últimos dois anos tem apresentado a incorporação de nanopartículas, principalmente as inorgânicas, como forma de se modificar as propriedades dos poliuretanos.

As possibilidades de incorporação da nanocarga na matriz são muitas e os benefícios gerados normalmente superam as eventuais perdas no processo.

Atualmente, a maioria dos processos de produção dos nanocompósitos de PU envolve argilas de diferentes naturezas, sendo a principal delas a montmorilonita (MMT) já apresentada no nesta Dissertação.

Os processos mais empregados envolvem o pré-tratamento da argila ou a modificação química de sua superfície através de reações de troca dos cátions mono e divalentes por sal quaternário de amônio e de acoplamento com organossilanos, respectivamente. Essas argilas de hidrofílicas passam então a organofílicas mais comumente chamadas de modificadas que, além de ter aumentado o seu espaçamento interlamelar também passam a ter maior afinidade com as cadeias de poliuretanos.

Na maioria dos casos, também são observados que mesmo modificada a argila não reage quimicamente com as cadeias de poliuretanos, ficam apenas adsorvidas na superfície do silicato, fato normalmente constatado pelos espectros de FTIR das misturas poliuretano/argila.

3.7.1 Propriedades observadas nos nanocompósitos à base de PU

No campo dos revestimentos a maior parte das publicações trata de composições poliuretano/MMT. Entretanto, outras nanocargas também vêm contribuindo para ganhos em diversas propriedades.

Kuan *et al* (2004) promoveram a formação de nanocompósitos de PU, a partir da modificação da saponita com diferentes agentes de expansão ou inchamento (interlamelares) e observaram que, de modo geral, o módulo de Young aumentou de 56 para 126 MPa, a tensão máxima de 3,9 para 7,6 MPa e o alongamento na ruptura de 27,7 para 58,7 %, mas o que mais chamou a atenção dos autores foi a resistência frente à perda de massa por abrasão que praticamente triplicou em função do aumento da nanocarga com apenas 4phr dessa argila.

Li *et al* (2009) observaram nas formulações estudadas à base de ZnO/PU, além dos ganhos em propriedades mecânicas (tensão na ruptura, módulo de Young e resistência à abrasão) um excelente desempenho na atividade anti-bacteriana, em especial para a espécie *Escherichia Coli*.

Xu *et al* (2009), utilizaram atalungita comercial não tratada como nanocarga e relataram uma diminuição da Tg e da dureza dos filmes obtidos em função da excessiva umidade e estrutura amorfa desta argila. O tratamento posterior da argila por aquecimento (850°C) favoreceu sua cristalização e com isso os resultados da dureza e da resistência à tração tiveram aumentos significativos.

Osman *et al* (2003) verificaram um aumento da resistência a permeabilidade a gases, especificamente à O₂, dos revestimentos produzidos, em função da presença de argila MMT modificada com íons alquilamônio. Os autores atribuem esse fato à provável modificação da estrutura do PU em termos de separação de fases e da melhor organização das cadeias, que promovem um maior impedimento da difusão de gases com o aumento do percentual de argila empregado.

No estudo de Rehab e colaboradores a presença de MMT modificada permitiu verificar também o efeito catalítico da argila no aumento da velocidade da reação de polimerização do PU.

Além disso, os autores relataram que a degradação térmica apresenta dois estágios. O primeiro relativo à decomposição dos polímeros intercalados, especialmente os polímeros presentes nas superfícies das camadas de argila. Nesse estágio foi observado que os compósitos degradam um pouco mais rápido do

que o polímero puro, em função da presença de pequenas moléculas dentro das galerias das argilas. No segundo estágio da decomposição, todos os compósitos apresentaram resistência térmica mais alta do que os polímeros puros.

Em sua tese Ayres (2006) sintetizou nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água, com argila MMT naturalmente sódica e modificada com sal quaternário de amônio, para aplicações biomédicas. Os resultados de seu estudo comprovam a característica de biodegradabilidade dos nanocompósitos (em função da presença de poli(ϵ -caprolactona) como poli(ol), além do aumento da tensão máxima e do alongamento na ruptura em 50MPa e 1400% respectivamente, com apenas 1% de argila.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos todos os reagentes, materiais, equipamentos e metodologia utilizados nesta Dissertação.

4.1 Materiais

Os materiais, que foram empregados nos experimentos, são descritos a seguir:

Ácido dimetilolpropiônico (DMPA) ► procedência: Aldrich Chemical Company, Inc.; grau de pureza: P.A., usado como recebido.

Copolímero [poli(glicol etilênico-b-glicol propilênico)] (EG-b-PG) com 7% de (etileno glicol) EG ► procedência: Dow Química S.A, número de hidroxilas = 56,66 mg KOH / g, massa molar numérica média (\bar{M}_n) = 1850 g/mol (Dados fornecidos pelo fabricante); usado como recebido.

Diisocianato de isoforona (IPDI) ► procedência: Doação do Centro Técnico Aeroespacial CTA; grau de pureza: P.A.; usado como recebido

Hidrazina (HYD) ► procedência: Doação da Resinac Indústrias Químicas Ltda; usado como recebido.

Poli(glicol propilênico) (PPG) ► procedência: Dow Química S.A ; Voranol 2110, número de hidroxilas = 108 mg KOH / g, massa molar numérica média (\bar{M}_n) = 1000 g/mol (Dados fornecidos pelo fabricante); usado como recebido.

Trietilamina (TEA) ► procedência: Vetec Química Fina Ltda; usado como recebido

Cloisite® Na⁺ ► Argila sódica montmorilonita pura. Aspecto: pó branco: Procedência: Southern Clay Products (EUA), recebido como doação da Sunchemical do Brasil S.A.

Cloisite® 30B ► Argila Montmorilonita modificada com sal quaternário de amônio. Aspecto: pó branco. Procedência: Southern Clay Products. Procedência: recebido como doação da Sunchemical do Brasil S.A.

Brasgel PA ► Argila Montmorilonita sódica: Aspecto: pó creme claro. Procedência: recebido como doação da Bentonit União Nordeste S.A

Volclay ► Argila Montmorilonita sódica: Aspecto: pó creme. Procedência: recebida como doação da Bentonit doado por União Nordeste S.A.

Brasgel NT ► Argila Montmorilonita cálcica. Aspecto: pó creme. Procedência: recebido como doação da Bentonit União Nordeste S.A (BR)

JReminas ► Argila Montmorilonita sódica S.A. Aspecto pó amarelo claro. Procedência: recebido como doação da JReminas S.A.(BR)

4.2 Equipamentos

Além da vidrarias usuais em laboratório, os equipamentos utilizados para a obtenção das dispersões e sua posterior caracterização são mostrados a seguir.

Agitador Mecânico ► munido de haste de agitação tipo cruz, IKA Labortechnik, Mod. RW-20M ⁽¹⁾

Analizador de tamanho de partícula (LS) ► Malvem Instruments, Zetasizer, Mod. NANO-ZS ⁽²⁾

Analizador termogravimétrico (TGA) ► TA Instruments, Mod. TGA Q.50 ⁽¹⁾⁽²⁾

Aparelho de Ultra-som ► Unique group, Mod. USC 1400 ⁽¹⁾

Banho ultratermostato ► Nova Ética, Mod. 521/2D ⁽¹⁾

Difratrômetro de Raios-X (XRD) ► Rigaku, modelo Miniflex (Osaka, Japan) ⁽²⁾

Espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ► Perkin Elmer, Mod. Spectrun One, com acessório de refletância total atenuada⁽¹⁾

Máquina Universal de Ensaio Mecânico ► Shimadzu Autograph, com garras pneumáticas modelo AG-1 e célula com capacidade de até 100KN⁽¹⁾

Microscópio eletrônico de varredura (SEM) ► JEOL JSM, modelo 5610LV (Akishima-shi, Japão)⁽²⁾

Paquímetro eletrônico digital ► Starret, série 727⁽¹⁾

Peneirador ► Retsch[®] GmbH, marca IPAS⁽¹⁾

Refratômetro ► Equip manual, Mod. AnalytiKjena;⁽²⁾

Viscosímetro rotacional ► Digital Brookfield LV DV II + Pro, spindles SCA-18 e SCA-31⁽¹⁾

(1) Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ (Campus Maracanã e Friburgo)

(2) Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ (IMA, EQ e COOPE)

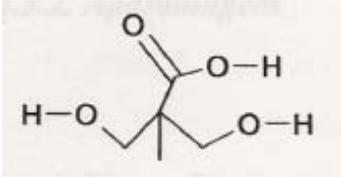
4.3 Procedimento experimental

Foram realizados dois tipos de procedimentos nesta dissertação. Inicialmente, foram feitos ensaios preliminares e as condições de reação foram definidas a partir desses. Todas as formulações foram realizadas no mínimo em duplicata para garantir maior confiabilidade dos resultados.

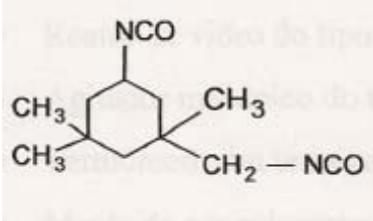
4.3.1 Reagentes químicos

Todos os reagentes químicos usados na síntese das dispersões aquosas poliuretânicas estão representados na Figura 13, juntamente com suas estruturas e siglas.

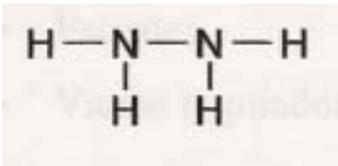
Ácido dimetilolpropiónico - DMPA (monômero)



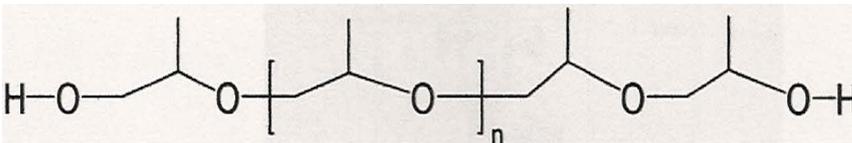
Diisocianato de isoforona - IPDI (monômero)



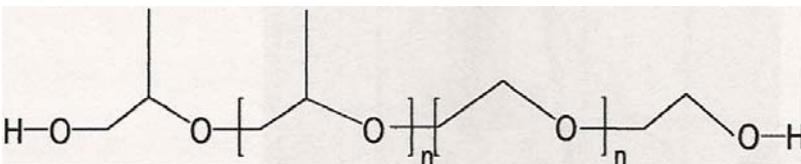
Hidrazina- HYD (monômero extensor de cadeia)



Poli(glicol propilênico) - PPG (monômero)



Copolímero em bloco de (glicol propilênico - glicol etilênico) - EG-b-PG (monômero)



Trietilamina - TEA (agente neutralizante dos grupos carboxílicos)

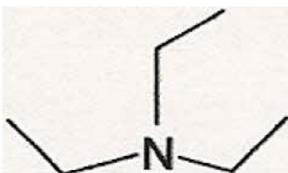


Figura 13: Reagentes empregados na síntese dos WPU e NWPU

4.3.2 Aparelhagem

Para a síntese das dispersões aquosas e também para a deslaminação das argilas hidrofílicas, foi empregada uma aparelhagem constando de: um reator tipo *kettle* (capacidade de 500 mL) equipado com agitador mecânico e termômetro digital, montado sobre uma manta de aquecimento, associada a um regulador de voltagem. Esses equipamentos foram montados conforme mostra a Figura 14, e o conjunto foi bem fixado em grade metálica de modo a garantir a estabilidade da aparelhagem, que foi submetida à forte vibração em função da agitação vigorosa empregada em uma das etapas da síntese das resinas estudadas.



Figura 14 – Aparelhagem utilizada nas sínteses das dispersões aquosas e na deslaminação das argilas hidrofílicas

4.3.3 Síntese das dispersões aquosas de poliuretanos (WPU)

4.3.3.1 Secagem dos polióis

A ausência de água na síntese do prepolímero é de suma importância para a eficácia do processo de produção das dispersões aquosas poliuretânicas. A

presença de umidade no sistema é suficiente para impedir a polimerização ou gerar perdas devido à ocorrência de reticulação (MAGALHÃES, 2006; SANTOS, 2007).

Neste Trabalho, a secagem dos polióis: ácido dimetilolpropiônico (DMPA), poli(glicol propilênico) (PPG) e poli(glicol etilênico-b-glicol propilênico) (EG-b-PG) foi realizada diretamente no reator a uma temperatura em torno de 90°C por, aproximadamente, 45 minutos, antes da adição do diisocianato.

A síntese das dispersões aquosas foi conduzida em quatro etapas (síntese do prepolímero, neutralização, dispersão e extensão de cadeia).

Agrupando essas etapas em duas partes principais teremos que a primeira parte consistiu na preparação do prepolímero e neutralização dos grupos carboxílicos provenientes do DMPA. Na segunda, o prepolímero foi disperso em água, e então, foi realizada a reação de extensão de cadeia com hidrazina, dando origem assim a dispersões aquosas de poliuretanos.

4.3.3.2 Síntese do prepolímero e neutralização dos grupos carboxílicos

Em um reator tipo *kettle*, foram adicionados os polióis (EG-b-PG e /ou PPG), o DMPA (gerador de sítios iônicos) e o IPDI. As sínteses foram realizadas, respeitando as diferentes combinações de monômeros, conforme o planejamento das formulações, descrito no item 4.4 desta Dissertação.

A síntese do prepolímero foi conduzida a uma temperatura na faixa de 90-100°C, durante 40 minutos sob alta velocidade de agitação. Em seguida, foi feita a neutralização com trietilamina (TEA). Nesse momento a temperatura foi diminuída com banho de gelo até atingir 35°C. e então o banho foi retirado a fim de evitar o aumento da viscosidade e a consequente dificuldade de homogeneização para as etapas susquentes.

4.3.3.3 Dispersão aquosa e extensão de cadeia

Após a dispersão da mistura reacional em água, sob forte agitação e temperatura controlada, foi realizada a reação de extensão de cadeia com hidrazina, por 30 minutos, dando origem a sistemas coloidais binários, nos quais as cadeias poliuretânicas estavam dispersas em uma fase contínua aquosa, como representado

na Figura x. Sendo a reação com a hidrazina muito exotérmica, a adição do extensor de cadeia teve que ser realizada gota-a-gota, de modo que se pudesse manter o controle da temperatura dentro do limite desejado, não ultrapassando a temperatura de 20°C.

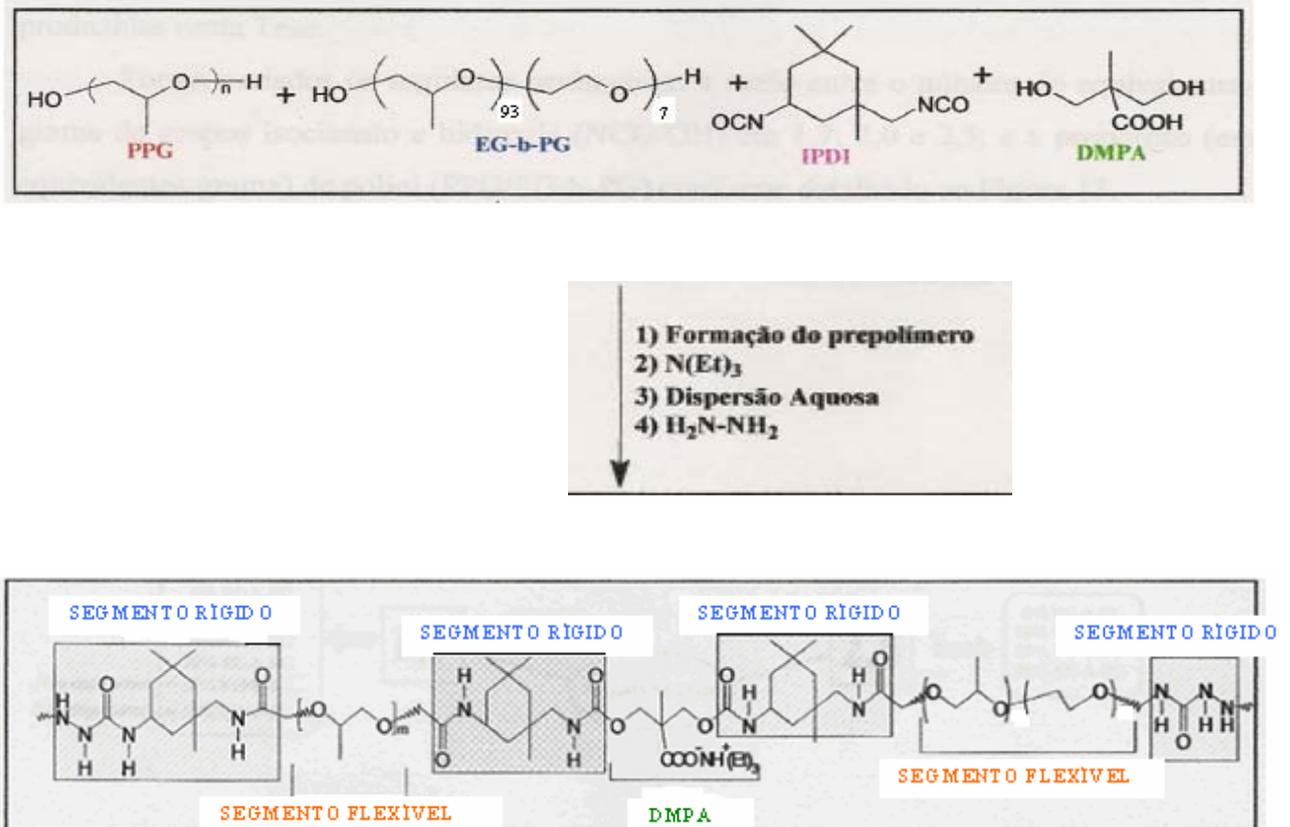


Figura 15: Formação da cadeia poliuretânica (SANTOS, 2007)

4.3.4 Cálculos estequiométricos

Os resultados experimentais de um trabalho científico, para serem confiáveis e conclusivos, dependem fundamentalmente da precisão dos cálculos envolvidos (ALVES, 2007).

A Tabela 3 apresenta valores da massa molar e dos equivalentes-grama dos reagentes e monômeros usados neste trabalho.

Tabela 3: Dados utilizados na síntese

Reagentes	Massa molar (g/mol)	Equivalente- grama (g)
IPDI	222	111
DMPA	134	67
TEA	101	101
HYD	32	16
PPG	1000	519,44 ^(a)
EG-b-PG (7% de EG)	1850	990,11 ^(a)

(a) eqg do polioliol = $56,1 \times 1000 / n^{\circ}$ de OH do polioliol, onde n° OH = 108 (PPG) e 56,66 (EG-b-PG).

Dados fornecidos pelo fabricante

Os cálculos utilizados para a determinação das massas empregadas nas sínteses das dispersões aquosas poliuretânicas foram baseados nas seguintes equações:

- ✓ Número de equivalentes-gramas (E) de um composto é dado pela Equação 1

Equação 1:

$$n^{\circ} \text{ eq.g} = \frac{m}{\text{eq.g}}$$

Onde:

m = massa do reagente, em gramas

eq.g = equivalentes-grama do reagente

- ✓ Razão NCO/OH que corresponde à razão entre o número de equivalente-grama do diisocianato e o número de equivalente-grama total dos compostos hidroxilados, dada pela equação 2:

Equação 2:

$$\text{NCO} / \text{OH} = \frac{n^{\circ} \text{ eq.g diisocianato}}{n^{\circ} \text{ eq.g di - hidroxilados}}$$

Onde:

n° eq.g di – hidroxilados = n° de eq.g polióis (PPG +EG-b-PG) + n° de eq.g DMPA

A quantidade de grupos hidroxilas, reativos e disponíveis, que caracterizam os polióis é expressa em número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH), equivalente à quantidade de hidroxilas em 1 grama de amostra (HEPBURN, 1991). O número de grupos reativos de um polioliol, número de hidroxilas, deve ser conhecido para que os cálculos estequiométricos da reação de formação do poliuretano possam ser feitos.

O número de hidroxilas é calculado de acordo com a Equação 3:

Equação 3:

$$\text{N}^\circ \text{ de OH} = \frac{56,1 \times 1000}{\text{eq.g do polioliol}}$$

Onde:

N° OH = número de hidroxilas do polioliol;

56,1 = equivalente-grama do KOH;

1000 = Fator de conversão de miligramas para gramas de KOH;

eq.g.polioliol = equivalente-grama do polioliol (massa molar/funcionalidade).

- ✓ Proporções fixadas em 50% de eq.g polioliol e 50% DMPA para todas as reações
- ✓ Teor de grupamentos NCO não-reagido, dado pela Equação 4:

Equação 4:

$$\%(\text{NCO})_t = \frac{(n^\circ \text{eq.gA} - n^\circ \text{eq.gB}) \times 42 \times 100}{m_{pp}}$$

Onde:

% (NCO) teórico = teor de grupamentos do diisocianato não-reagido;

n° eq.g A = número de equivalentes-gramas do diisocianato;

n° eq.g B = número de equivalentes-gramas dos compostos di-hidroxilados;

42 = equivalente-grama do grupo NCO no prepolímero = massa do prepolímero, em grammas.

m_{pp} = massa do prepolímero relacionado ao somatório de (PPG + EG-b-PG + DMPA + IPDI + TEA) expresso em grammas

- ✓ Massa de agente de neutralização, dada pela Equação 5

Equação 5:

$$m_{TEA} = \frac{m_{DMPA} \times \text{Mol TEA}}{\text{Mol DMPA}}$$

Onde:

m_{DMPA} = massa do DMPA em grama;

Mol DMPA = massa molar do DMPA (g/mol)

Mol TEA = massa molar da trietilamina (g/mol).

- ✓ Massa do extensor de cadeia, dada pela Equação 6:

Equação 6:

$$m_{ext} = \frac{\% (NCO)t \times m_{pp} \times eq.g_{ext}}{42 \times conc_{ext}}$$

Onde:

m_{ext} = massa da solução do extensor de cadeia, em grammas

% (NCO)t = percentual teórico de grupamentos NCO

m_{pp} = massa do prepolímero, em grammas (PPG + EG-b-PG + DMPA + IPDI + TEA)

eq.g_{ext} = equivalente- grama do extensor de cadeia

42 = massa molar do grupamento NCO

conc_{ext} = concentração do extensor de cadeia

- ✓ Massa do dispersante (água destilada) dada pela Equação 7:

Equação 7:

$$m \text{ H}_2\text{O} = \frac{\Sigma \text{ sólidos} \times 100 - \Sigma \text{ sólidos}}{\% \text{ S.T.}}$$

Onde:

$m \text{ H}_2\text{O}$ = massa de água destilada adicionada, em gramas

Σ sólidos = massa (PPG + EG-b-PG + DMPA + IPDI + TEA + HYD), em gramas

% S. T. = percentual teórico de sólidos totais

O aspecto da dispersão é de um líquido branco com pequeno tamanho de partícula, isto é, não deve ser muito leitoso e deve estar isento de qualquer tipo de depósito sólido. O pH da dispersão aquosa fica em torno de 7,0 a 8,0. (Ayres, 2006)

- ✓ Massa de argilas (hidrofóbicas e hidrofílicas) dada pela Equação 8:

Equação 8:

$$m \text{ argila} = \% (m \text{ total pp})$$

Onde:

% m total do pp = percentual escolhido calculado sobre a massa total de prepolímero (PPG + DMPA + IPDI + TEA)

Na primeira etapa foram desenvolvidas dispersões utilizando um teor de PPG de 100%, ou 100/ 0, (PPG/EG-b-PG) com a inserção de teores de 0,5; 1; 3 e 5% em relação a massa de prepolímero das argilas Cloisite 30B, Cloisite Na⁺, Volclay Na⁺, Jreminas Na⁺, Brasgel PA Na⁺, Brasgel NT Ca⁺, totalizando 25 reações, contando também com aquela feita com o sistema sem argila.

4.3.5 Determinação do teor de sólidos totais

Nesta dissertação o teor fixado de sólidos totais foi de 35%. O procedimento adotado para a determinação de sólidos totais seguiu o método adotado por Delpech, 1996 (ASTM D 2834 -72) e foi feito em triplicata.

Este método consiste em pesar 3 cápsulas de alumínio vazias em balança analítica (quatro casas decimais). Aproximadamente um grama da mesma dispersão foi adicionado em cada cápsula que foi novamente pesada e deixadas ao ar (em uma faixa de temperatura em torno de 25°C), até que toda água evaporasse. Ao término da evaporação da água, as cápsulas foram colocadas em estufa por duas horas para garantir que toda água fosse eliminada. A seguir, as cápsulas foram mantidas em dessecador por 30min e depois pesadas. O teor de sólidos totais foi determinado pela aplicação da Equação 9.

Equação 9:

$$S. T. = \frac{mCR - mC \times 100}{mCA - mC}$$

Onde:

S.T.(%) = percentual de sólidos totais da dispersão aquosa

mCR = massa da cápsula de alumínio + resíduo, em gramas

mCA = massa da cápsula de alumínio + amostra, em gramas

mC = massa da cápsula de alumínio vazia, em gramas

4.3.6 Preparação de filmes a partir das dispersões (WPU)

Os filmes foram obtidos vazando-se 10 mL de dispersão em placas de vidro revestidas com polietileno devidamente niveladas em suporte de madeira. Os filmes foram obtidos após secagem por sete dias, a 25°C, e por três horas em estufa, a 60°C. Essas condições foram determinadas em trabalhos anteriores (SANTOS 2007; ALMEIDA, 2007, MAGALHÃES, 2006; DELPECH, 1996).

A desmoldagem dos filmes foi realizada sem dificuldade porque o polietileno funciona como um substrato antiaderente para os WPU e NWPU. Ensaios preliminares mostraram que as dispersões aderiam fortemente às placas de vidro

sem possibilidade de remoção. O material produzido mostrou ótima aderência ao vidro.

Todas as dispersões aquosas produzidas foram também vazadas em superfície de alumínio, vidro, madeira, cerâmica e papel para avaliar de forma simples, visualmente, a ocorrência ou não de aderência à superfície.

4.4 Formulações estudadas

O estudo desta dissertação foi dividido em duas partes:

1) Ensaio preliminar, a fim de avaliar as condições de trabalho, relacionado à escolha das argilas, os teores a serem empregados nas dispersões e o teor máximo de incorporação, avaliado em função da estabilidade das dispersões quanto à sedimentação da argila.

2) Desenvolvimento das dispersões, a partir dos parâmetros definidos na primeira etapa, teores e tipos de argila, além de três razões NCO/OH distintas.

No ensaio preliminar foi fixada uma razão (em equivalentes-grama) entre os segmentos; rígidos representados pelos grupos NCO, e flexíveis, representados pelos grupos OH \rightarrow NCO/OH = 1,5, calculada de acordo com o item 4.3.6.3 desta dissertação.

Foi também fixada a proporção (em equivalentes-grama) de polióis, na qual apenas PPG foi empregado representando \rightarrow 100% de equivalentes-grama de PPG na formulação e 0% de copolímero (EG-b-PG).

Vale ressaltar que, a quantidade de DMPA foi mantida constante. Em todas as formulações foram empregados 50% de equivalentes-grama de DMPA e os outros 50% em equivalentes-grama dos polióis (PPG/EG-b-PG) em suas respectivas proporções.

Nesta fase também se testou o tempo de deslaminação de duas argilas: Cloisite Na⁺ e Volclay Na⁺ para se ter uma idéia a respeito da sua estabilidade em água após 4, 8, 12 e 24 horas.

Após a deslaminação, os sistemas foram deixados em repouso por 24 horas, sendo observado que, após esse período, ocorria sedimentação de parte da argila em todos os sistemas. Foi observado também que o menor teor de sedimentos foi obtido nos sistemas deslaminados por 24h.

Todas as dispersões tiveram como alvo o teor de 35% de sólidos totais, parâmetro de extrema relevância na avaliação de perdas eventuais nas etapas de dispersão e extensão de cadeia. A Figura 16 apresenta um esquema das variações e formulações desse estudo.

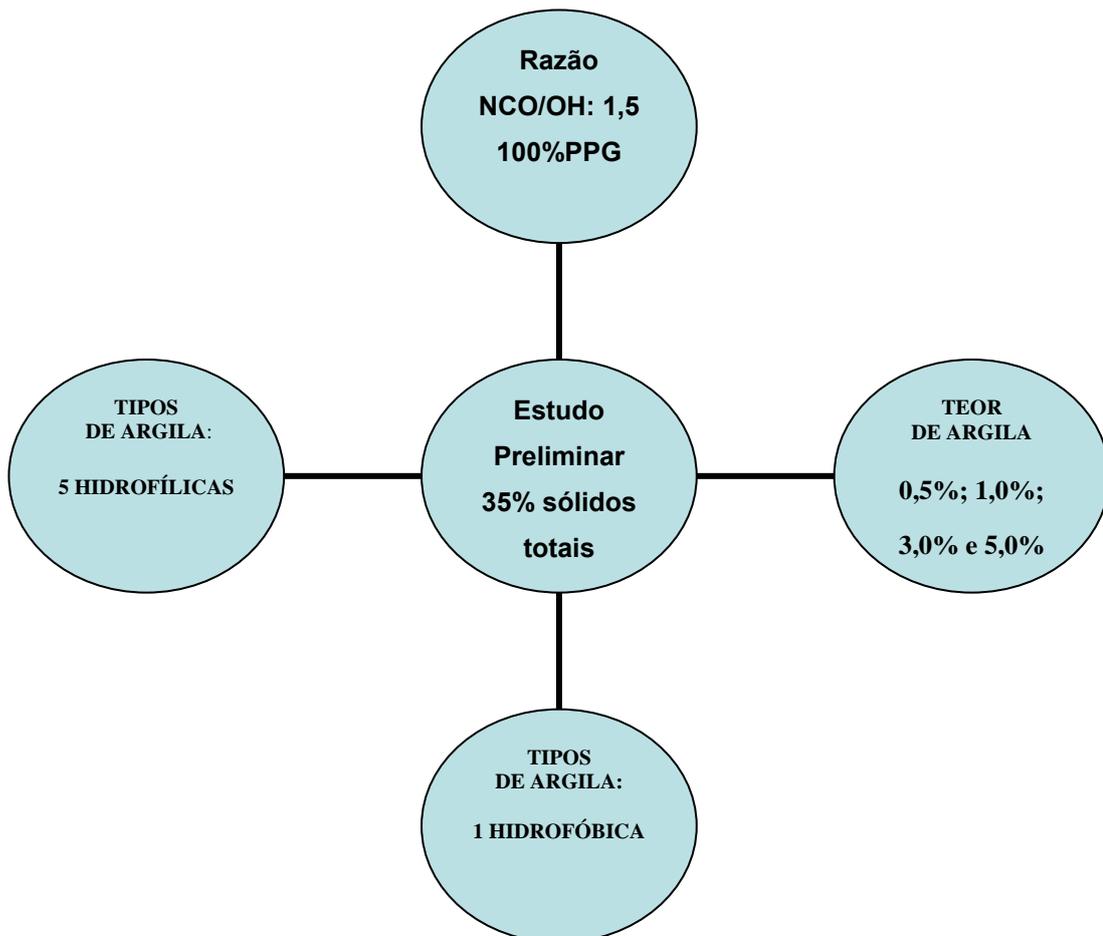


Figura 16: Apresentação esquemática das avaliações feitas nos ensaios preliminares

As dispersões obtidas no ensaio preliminar levaram às seguintes observações:

- No teor de 3%, grande parte da argila adicionada sedimentava logo nas primeiras vinte e quatro horas, após o término da síntese.
- No teor de 5% além da intensa sedimentação observada, ocorreu um significativo aumento da viscosidade das dispersões, o que impedia a formação de filmes sem imperfeições macroscópicas.

- Em relação à argila Cloisite 30B foi observado que, no mesmo intervalo de tempo descrito acima, em todos os teores empregados, ocorria sedimentação de grande parte da argila.

Essas observações permitiram definir os parâmetros da seqüência de estudos da seguinte forma:

- ✓ Dividir as sínteses em três blocos em função da razão de segmentos rígidos (NCO) / flexíveis (OH) e da proporção de polióis (PPG / EG-b-PG) empregados nas formulações dos WPU e NWPU (Tabela 4)

Tabela 4: Divisão dos Blocos (WPU e NWPU)

Bloco	¹ Proporção% PPG / EG-b-PG	² Razão NCO/OH
1	100 / 0	1,5
2	100 / 0	2,3
3	50 / 50	1,5

(1) – Proporção (em equivalentes-grama) dos polióis variáveis

(2) Razão entre o nº de equivalentes-grama, de grupos isocianato e hidroxila

- ✓ Utilizar apenas as argilas hidrofílicas, em função da facilidade de aquisição e do desempenho observado nas formulações dos NWPU dos estudos preliminares:

Volcay (VL)	Jreminas (JR)	Brasgel PA (BP)	Brasgel NT (BT)
Sódica americana	Sódica brasileira	Sódica brasileira	Cálcica brasileira

- ✓ Avaliar os teores de 0,5; 1,0; 2,5% de massa de argila (em relação à massa de prepólímero), para as argilas escolhidas de acordo com a Tabela 5

Tabela 5: Teores de argila empregados em cada formulação

Bloco	Argila	Teor (em relação à massa de prepólímero)
Bloco 1	VOLCLAY (VL)	0,5; 1,0; 2,5 %
	JREMINAS (JR)	0,5; 1,0; 2,5 %
	BRASGEL PA (BP)	0,5; 1,0; 2,5 %
	BRASGEL NT (BT)	0,5; 1,0; 2,5 %
Bloco 2	VOLCLAY (VL)	0,5; 1,0; 2,5 %
	JREMINAS (JR)	0,5; 1,0; 2,5 %
	BRASGEL PA (BP)	0,5; 1,0; 2,5 %
	BRASGEL NT (BT)	0,5; 1,0; 2,5 %
Bloco 3	VOLCLAY (VL)	0,5; 1,0; 2,5 %
	JREMINAS (JR)	0,5; 1,0; 2,5 %
	BRASGEL PA (BP)	0,5; 1,0; 2,5 %
	BRASGEL NT (BT)	0,5; 1,0; 2,5 %

Em função do grande número de dispersões obtidas foi necessário desenvolver códigos que facilitassem a identificação das mesmas como mostra a Tabela 6 (a, b e c):

Tabela 6(a): Códigos do WPU e NWPUs referentes aos Bloco 1

Código da síntese	Razão NCO/OH	PPG/EG-b-PG	Teor de argila %
Bloco 1 (B1)			
B1 Puro	1,5	100 / 00	0
B1 VL 0,5	1,5	100 / 00	0,5
B1 JR 0,5	1,5	100 / 00	0,5
B1 BP 0,5	1,5	100 / 00	0,5
B1 BT 0,5	1,5	100 / 00	0,5
B1 VL 1,5	1,5	100 / 00	1,5
B1 JR 1,5	1,5	100 / 00	1,5
B1 BP 1,5	1,5	100 / 00	1,5
B1 BT 1,5	1,5	100 / 00	1,5
B1 VL 2,5	1,5	100 / 00	2,5
B1 JR 2,5	1,5	100 / 00	2,5
B1 BP 2,5	1,5	100 / 00	2,5
B1 BT 2,5	1,5	100 / 00	2,5

Tabela 6(b): Códigos do WPU e NWPUs referentes aos Bloco 2

Código da síntese	Razão NCO/OH	PPG/EG-b-PG	Teor de argila %
Bloco 2 (B2)			
B2 puro	2,3	100 / 00	0
B2 VL 0,5	2,3	100 / 00	0,5
B2 JR 0,5	2,3	100 / 00	0,5
B2 BP 0,5	2,3	100 / 00	0,5
B2 BT 0,5	2,3	100 / 00	0,5
B2 VL 1,5	2,3	100 / 00	1,5
B2 JR 1,5	2,3	100 / 00	1,5
B2 BP 1,5	2,3	100 / 00	1,5
B2 BT 1,5	2,3	100 / 00	1,5
B2 VL 2,5	2,3	100 / 00	2,5
B2 JR 2,5	2,3	100 / 00	2,5
B2 BP 2,5	2,3	100 / 00	2,5
B2 BT 2,5	2,3	100 / 00	2,5

Tabela 6(c): Códigos do WPU e NWPUs referentes aos Bloco 3

Código da síntese	Razão NCO/OH	PPG/EG-b-PG	Teor de argila %
Bloco 3 (B3)			
B3 puro	1,5	50 / 50	0
B3 VL 0,5	1,5	50 / 50	0,5
B3 JR 0,5	1,5	50 / 50	0,5
B3 BP 0,5	1,5	50 / 50	0,5
B3 BT 0,5	1,5	50 / 50	0,5
B3VL 1,5	1,5	50 / 50	1,5
B3 JR 1,5	1,5	50 / 50	1,5
B3 BP 1,5	1,5	50 / 50	1,5
B3 BT 1,5	1,5	50 / 50	1,5
B3 VL 2,5	1,5	50 / 50	2,5
B3 JR 2,5	1,5	50 / 50	2,5
B3 BP 2,5	1,5	50 / 50	2,5
B3 BT 2,5	1,5	50 / 50	2,5

4.5 Avaliação e preparo das argilas

Todas as argilas hidrofílicas e hidrofóbicas foram avaliadas quanto ao tamanho e distribuição de tamanho de partícula e caráter hidrofílico através do inchamento em água de acordo com os itens 4.5.1 e 4.5.2 desta dissertação.

4.5.1 Grau de inchamento das argilas

O teste do grau de inchamento, também chamado inchamento de Foster (FERREIRA, 2006) foi realizado separadamente para as argilas hidrofílicas (Cloisite Na⁺, Volclay, Jreminas, Brasgel PA e Brasgel NT) e, hidrofóbica (Cloisite 30B).

Em uma proveta com 100 ml de água destilada e deionizada foram adicionados lentamente 5g de argila. O material ficou em repouso por 24 h. Após esse tempo, o volume precipitado da argila foi medido. O fator de inchamento livre foi determinado pela Equação 10 (KABIRI, *et al*, 2003; BURGENTZLÉ *et al*, 2004).

Equação 10:

$$S = (V_i - V_s) / V_s$$

Onde:

S = fator de inchamento livre,

V_i = volume da argila inchada (mL)

V_s = volume da argila seca (mL)

4.5.2 Distribuição do tamanho das partículas de argila

Peneiras cujas aberturas das malhas variaram entre 0 a 1 mm foram colocadas sobrepostas, sendo a peneira superior de maior abertura e a peneira inferior a de menor abertura. A abertura das malhas das peneiras diminui da peneira superior para a peneira inferior. Depois da última peneira, foi colocado um prato sem abertura para o recolhimento da argila de menor tamanho. Cerca de 50 g de argila, previamente secas, foram distribuídos sobre a peneira superior. O sistema foi mantido sob agitação por cerca de 1 hora por meio de um sistema vibratório

4.5.3 Delaminação das argilas hidrofílicas

O processo de deslaminação das argilas hidrofílicas em água foi feito de acordo com (YALÇIN *et al*, 2002). A argila no percentual desejado (calculado em função da massa do prepolímero) foi dispersa em água deionizada, sob agitação intensa a 60°C, por 24h. Depois de obtida a dispersão de argila, esta foi adicionada, sob agitação, sobre a massa de pré-polímero para que fossem obtidas dispersões de nanocompósitos (procedimento descrito no item 4.3.4 desta Dissertação).

4.5.4 Inserção das argilas hidrofóbicas

Devido ao fato dos cátions trocáveis (dentro dos espaços interlamelares e na superfície da MMT) não fazerem parte da estrutura interna, eles podem ser substituídos por cátions orgânicos, chamados surfactantes orgânicos, sendo os mais comuns os de sais quaternários de amônio (VALENZUELA & DÍAZ, 1999; REDDING *et al*, 2002).

A argila hidrofóbica Cloisite 30B organofílica foi inserida no momento da secagem dos políois, pois não necessitava ser deslaminada. Sua prévia modificação química produziu o espaçamento basal necessário, entre as lamelas, para a intercalação das cadeias poliméricas.

4.6 Caracterização

As técnicas de caracterização (descritas do item 4.6.1 ao item 4.6.8) para monômeros, argilas, dispersões aquosas e filmes obtidos por vazamento (WPU e NWPU) foram aplicadas da seguinte forma:

Monômeros

O diisociano (IPDI) e os monômeros di-hidroxilados (PPG, EG-b-PG e DMPA) foram caracterizados por:

- Espectrometria na região do infravermelho (FTIR)
- Termogravimetria (TG).

Argilas

As argilas foram caracterizadas por:

- Difração de raio-x (XRD)
- Termogravimetria (TG)
- Microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Dispersões aquosas com e sem inserção das argilas

As dispersões aquosas poliuretânicas obtidas foram caracterizadas quanto ao:

- Índice de refração
- Tamanho médio de partícula
- Viscosidade aparente

Filmes obtidos por vazamento

Os filmes obtidos das WPU's e NWPU's foram caracterizados por:

- Espectrometria na região do infravermelho com acessório de refletância total atenuada (ATR)
- Termogravimetria (TG),
- Difração de raio-x (XRD),
- Microscopia eletrônica de varredura (SEM),
- Propriedades mecânicas
- Absorção de água

4.6.1 Determinação do tamanho médio de partícula por espalhamento de Luz (LS)

A técnica de dispersão dinâmica da luz permite determinar o diâmetro da partícula através da medida da taxa de difusão das partículas através do fluido. Para medir a taxa de difusão das partículas, a amostra é iluminada por um feixe de laser.

A luz espalhada pelas partículas é captada por um cabo de fibra ótica colocada em um determinado ângulo e transmitida para o tubo fotomultiplicador e o pulso amplificador/discriminador, onde é transformada em um sinal elétrico. Como as partículas mudam de posição no fluido, devido ao movimento Browniano, o tipo de interferência, e conseqüentemente a intensidade de luz, muda para o detector.

As partículas maiores mudam de posição mais devagar, e causam uma lenta flutuação de intensidade para o detector, ao contrário das menores, que se movem mais rapidamente e causam rápidas flutuações de intensidade. Essas flutuações na intensidade fornecem informação sobre a taxa de difusão das partículas. Conhecendo-se a temperatura, viscosidade, índice de refração do fluido e determinando-se o coeficiente de difusão por meio da equação de Stokes-Einstein (Equação 11), obtém-se o tamanho de partícula.

Equação 11:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d}$$

Onde:

D = coeficiente de difusão;

k_B = constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/°K);

T = temperatura em Kelvin;

η = viscosidade do diluente;

d = diâmetro esférico hidrodinâmico equivalente.

As medidas foram feitas a $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$, em um comprimento de onda de radiação laser de 633,0 nm e ângulo de detecção de 90° e 173° , e por esse motivo é possível realizar a medição capturando a luz dispersa em todas as direções, sem a necessidade de se desenvolver diluições infinitas.

A intensidade da luz dispersa deve estar dentro de uma escala específica para que o detector faça uma medida satisfatória. Para esse fim um acessório atenuador é usado para reduzir a intensidade do laser e favorecer a medição (MALVERN INSTRUMENTS.COM, 2009).

A Figura 17 (a) e (b) mostra um analisador de tamanho de partícula e diferentes recipientes para amostra (cubetas), utilizadas em função do solvente empregado na diluição, e um esquema da variação angular utilizada pelo equipamento no momento da análise

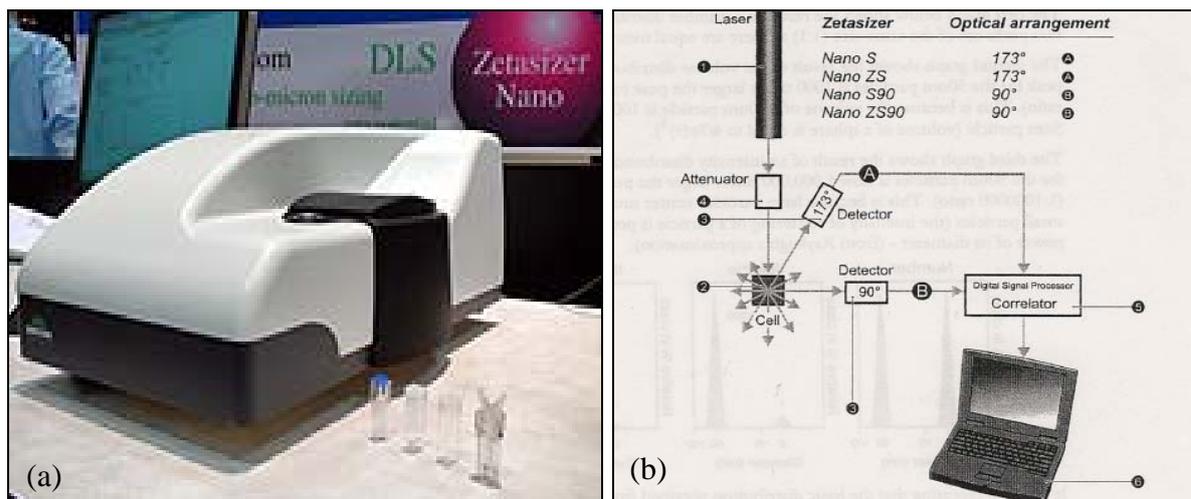


Figura 17: (a) analisador de tamanho de partícula, (b) esquema de funcionamento do equipamento

4.6.2 Determinação da viscosidade aparente

Viscosidade é a resistência interna de um fluido (líquido ou gás) à alteração de sua forma, ou aos movimentos internos de suas moléculas umas em relação às outras. A viscosidade de um fluido denota sua resistência ao escoamento; o inverso da viscosidade é a fluidez, ou seja, a facilidade de escoamento (Biomania.com, 2009)

Os viscosímetros rotacionais são de fácil e rápida determinação da viscosidade aparente. São empregados de acordo com a norma ISO 2555 e ASTM D 1084-97 (FERREIRA *et al*, 2005). O resultado é obtido em da velocidade de torque - velocidade rotacional gerada pelos variados tipos de rotores (*spindles*) - por uma taxa de cisalhamento contínuo (SENAI/CETEPO, 2009).

Nesta Dissertação, a análise viscosimétrica das dispersões foi feita em um viscosímetro digital Brookfield (Figura 18), utilizando dois diferentes *spindles*, SCA-31 e SCA-18 (em função das diferentes viscosidades das formulações), associado a um banho termostaticado com temperatura fixada em 8°C. A faixa de torque utilizada como parâmetro de leitura, foi de 10 a 90% para validar as velocidades e os *spindles* empregados em cada medição.

As velocidades de cisalhamento empregadas foram: 30, 50, 60 e 100s⁻¹, sendo observada a volta (da maior rotação para a menor) a fim de eliminar as bolhas e permitir a reprodutibilidade dos resultados.

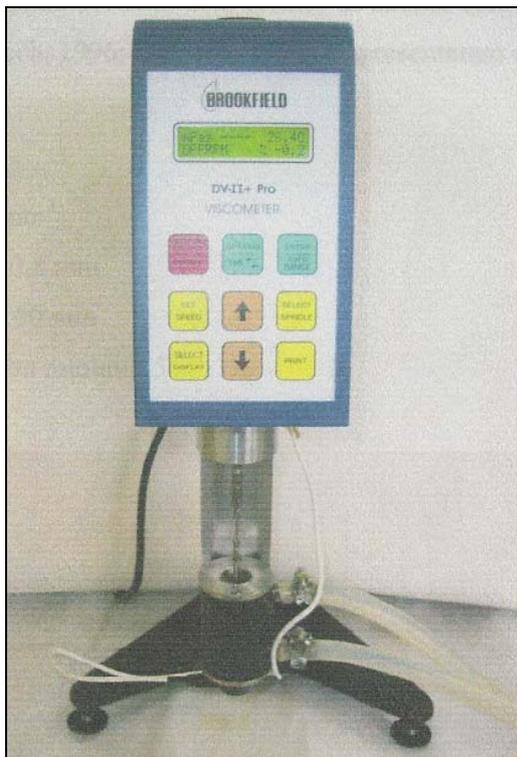


Figura 18: Viscosímetro Brookfield

4.6.3 Espectrometria na região do Infravermelho (FTIR)

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas; sendo que a faixa de maior utilidade para a caracterização de moléculas orgânicas situa-se entre 4000 e 600 cm^{-1} (SANTOS, 2006; DELPECH, 1996).

Um espectro infravermelho é uma representação da absorção (ou transmissão) através de bandas da radiação infravermelha pela amostra em função da frequência da radiação infravermelha incidente absorvida.

A análise dos polióis e do diisocianato foi realizada em janela de brometo de potássio (KBr) com resolução de 4cm^{-1} e acúmulo de 4 varreduras. Os filmes vazados foram analisados pelo método de refletância total atenuada (ATR), com resolução de 4cm^{-1} e com acúmulo de 32 varreduras. A Figura 19 mostra o espectrômetro de absorção de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e o Acessório ATR.



Acessório de refletância atenuada (ATR)

Figura 19: Espectrômetro de infravermelho (FTIR)

4.6.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às perturbações mecânicas externas. São manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis e resistirem à fratura (MANO, 1990).

Essas características dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam as diversas dependências e relações entre tensão e deformação.

As propriedades mecânicas dos filmes, obtidos a partir das WPU's e NWPU's, foram determinadas, neste trabalho, por ensaio de resistência a tração (alongamento e tensão na ruptura)

4.6.4.1 Resistência à tração

O ensaio de tração determina, dentre outras propriedades, a resistência à tração e o alongamento na ruptura e foi realizado em uma Máquina Universal de Ensaios Shimatsu, Figura 20 (a), em dinamômetro com célula de carga de 100N, Figura 20 (b) e velocidade de deslocamento de garras de 500mm/min, a fim de avaliar a resposta frente a aplicação de uma tensão.

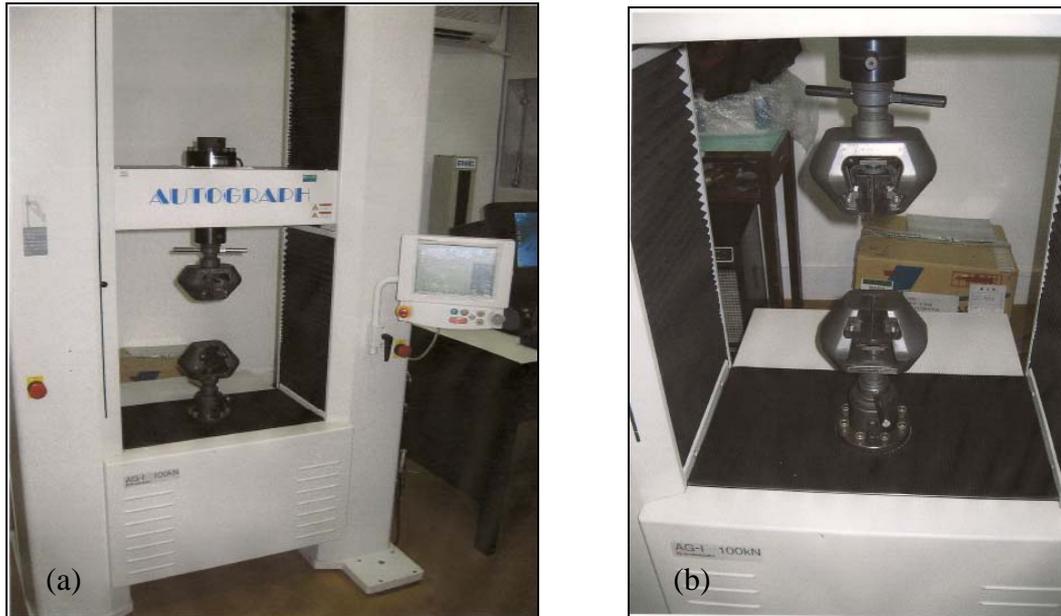


Figura 20: (a) Máquina Shimadzu Autograph e (b) Garras utilizadas no ensaio

Os corpos de prova foram cortados com tesoura de acordo com método adaptado da literatura (COUTINHO & DELPECH, 1996; DELPECH, 1996) e apresentaram as seguintes características:

- Forma: retangular (5x7) mm²
- Espessura: faixa de 0,2 a 0,8 mm
- Distância entre as garras: 50 mm
- Número mínimo de corpos de prova: 7

Alguns fatores que devem ser levados em consideração para o preparo dos corpos de prova estão relacionados a seguir (Almeida, 2007):

- Os corpos de prova não devem apresentar danos superficiais, como riscos, dobras, bolhas ou furos;
- Os corpos de prova devem ser cortados em duas direções e
- Durante o ensaio, os corpos de prova devem romper-se em uma posição a mais próxima possível do centro.

Os corpos de prova foram fixados no dinamômetro por meio de garras pneumáticas. Uma célula de carga registrou a força necessária para que o movimento de tração do corpo de prova fosse realizado. Os dados obtidos foram tensão e alongamento na ruptura.

Nesta dissertação, os valores obtidos para os testes de tensão e de alongamento foram considerados como a média de sete determinações, fornecidas diretamente pelo dinamômetro. Os cálculos para a determinação da tensão de ruptura e alongamento na ruptura foram feitos utilizando as Equações (12) e (13), respectivamente.

Tensão na ruptura

Equação (12):

$$TR = \frac{L}{l.e}$$

Onde:

TR = tensão de ruptura

L = tensão aplicada

l = largura da porção estreita do corpo de prova

e = espessura do corpo de prova

Alongamento na ruptura:

Equação (13):

$$AR = \frac{df - di}{di} \times 100$$

Onde:

AR = alongamento na ruptura (%)

df = distância final entre as marcas do corpo de prova, em mm

di = distância inicial entre as marcas do corpo de prova, em mm

4.6.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria (TG) é baseada no monitoramento da massa de uma amostra durante uma variação de temperatura controlada e previamente definida. Variações na massa estão relacionadas à decomposição do material e à liberação

de produtos voláteis durante o aquecimento. A caracterização por análise termogravimétrica identifica, dentre outras coisas, as temperaturas iniciais de decomposição e quantifica o percentual de perda de massa nas etapas de degradação do material (ALVES, 1999).

Dois métodos são encontrados na literatura para determinar a temperatura inicial de degradação (T_i ou T_{onset}). Em um dos métodos essa temperatura é definida como a menor temperatura em que se pode detectar o início da variação de massa, sob um conjunto de condições experimentais ("onset") (LUCAS *et al*, 2001). No segundo método a T_i é o ponto de interseção entre a tangente na linha-zero (obtida antes do início da degradação) e a tangente traçada a partir da inflexão da curva no primeiro estágio de degradação (NAKAMURA *et al* 1992).

A derivada da curva de TG é a velocidade de variação de massa em função da temperatura ou do tempo, denominada DTG. A DTG permite acompanhar as alterações sofridas pela amostra com auxílio de instrumentos equipados com computador, para aquisição dos dados sob forma digital.

Nesta dissertação, os filmes analisados tiveram a massa compreendida entre 6 e 15mg e foram colocados em um cadinho de platina, previamente flambado e tarado para análise no equipamento (Figura 21). As condições empregadas foram:

- ✓ Velocidade ou taxa de aquecimento 10°C/min.;
- ✓ Aquecimento na faixa de temperatura 10 a 700°C;
- ✓ Atmosfera inerte de nitrogênio, vazão constante \approx 40mL/min da balança e 60mL/min da amostra;
- ✓ Padrões níquel, alumínio e perkalloy (calibração).

Durante o período de aquecimento, a dependência da perda de massa com a temperatura (curva de TG) e sua respectiva derivada (curva de DTG) foram determinadas.



Figura 21: Analisador termogravimétrico

4.6.6 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A microscopia eletrônica consiste em utilizar um feixe de elétrons para gerar imagens de alta resolução da topografia de amostras em uma câmara de vácuo. Essas imagens possuem um aspecto tridimensional característico, sendo úteis para avaliar a morfologia superficial das amostras.

Através da microscopia eletrônica de varredura (SEM) pode-se observar a morfologia através da análise de imagem, forma dos poros e a determinação da distribuição / tamanho dos componentes de misturas poliméricas (MALISKA, 2006).

As amostras previamente fraturadas em meio nitrogênio líquido foram metalizadas com uma camada fina de ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (SEM).

No microscópio, a imagem é formada ponto a ponto a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra metalizada, durante a passagem do feixe de elétrons pela superfície da amostra (Figura 22). A voltagem de aceleração do feixe de elétrons foi de 15 kV com aumentos de 1000 e 2000 vezes.

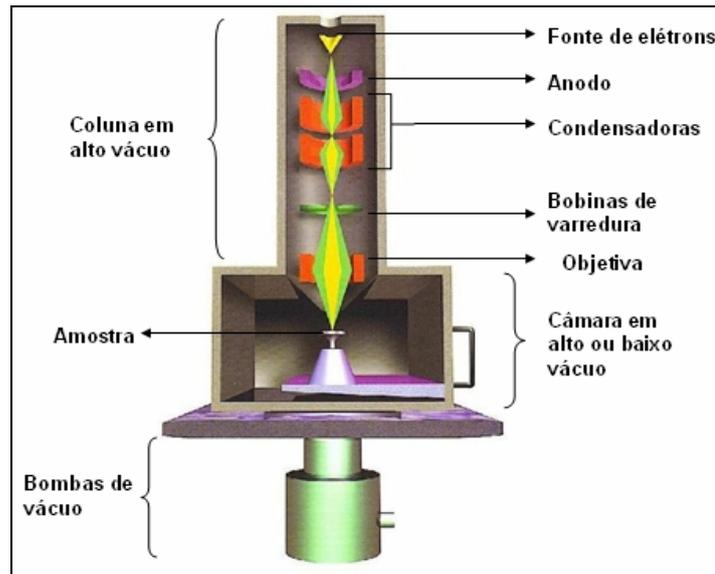


Figura 22: Esquema de um microscópio eletrônico de varredura – (USP, 2008)

4.6.7 Difração de raios-x (XRD)

A técnica de difração de raios-x tem sido amplamente utilizada para a determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos e compósitos poliméricos obtidos a partir desses. Isso é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-x.

Ao incidir um feixe de raios-x em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios-x ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 14), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

Equação 14:

Onde:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

n = número inteiro

λ = comprimento de onda dos raios X incidentes

d = distância interplanar

θ = ângulo de difração

Em argilas, o alto teor de quartzo e seu elevado grau de orientação dificultam a identificação e caracterização das demais fases presentes, mas por outro lado apresentam picos com alta intensidade e bem definidos (ALBERS *et al*, 2002).

As amostras de WPU e NWPU, bem como as amostras das argilas em pó, foram analisadas em um difratômetro de raios-x Miniflex, equipado com uma fonte de radiação gerada a 30 kV e 15 mA, operando no comprimento de onda de 1.542Å, correspondente à banda CuK_α . Os difratogramas foram obtidos a uma velocidade de $1^\circ (2\theta) / \text{min}$ com um passo de 0,05. A radiação foi detectada por meio de um detector proporcional. Os difratogramas foram obtidos no modo de reflexão na faixa angular de 2 a $35^\circ (2\theta)$.



Figura 23: Difratômetro de raios-x

4.6.8 Absorção de água

O percentual de absorção de água foi determinado por método padrão (AS1M D570-63) (1979). As amostras dos filmes oriundos das dispersões aquosas de PU foram cortadas em duplicata, com tamanhos aproximadamente iguais, e colocadas em estufa a 50°C - 60°C por 24 horas. Posteriormente, as amostras foram deixadas no dessecador, e em seguida pesadas e imersas em água. Após períodos de tempo pré-determinados (1 a 2 dias), os filmes foram retirados da água, secos superficialmente com tecido de algodão, e novamente pesados e recolocados na água. Esse procedimento foi repetido até se alcançar a saturação, ou seja, não ser verificado aumento da massa (20 dias).

A porcentagem de absorção de água foi calculada pela Equação 15.

Equação 15:

$$\%abs = \frac{(m_{imersa} - m_{cond})}{m_{cond}} \times 100$$

Onde:

%abs = percentual de água absorvida

m imersa = massa da amostra após imersão em água

m cond = massa da amostra condicionada, antes da imersão em água

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Monômeros

5.1.1 Dosagem dos grupos NCO do IPDI

A dosagem em duplicata dos grupamentos NCO do IPDI foi feita conforme método descrito em Tese de Doutorado (DELPECH, 1996) e utilizado por Santos (2006) na avaliação do mesmo IPDI usado nesta Dissertação. O valor teórico de NCO no IPDI é de 37,84%. O valor prático encontrado foi de $37,84 \pm 0,2\%$. Isso significa que o diisocianato continha todos os grupos NCO disponíveis para a reação, não tendo ocorrido, no monômero, formação de dímeros, trímeros ou poliisocianatos. A presença dessas estruturas poderia causar problemas nas formulações, não-compatíveis com os cálculos estequiométricos, feitos a partir da premissa de que a amostra de diisocianato continha apenas estruturas monoméricas difuncionais (SANTOS, 2006).

5.1.2 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Todos os monômeros utilizados neste trabalho foram caracterizados em estudos anteriores. O poli(glicol propilênico) (PPG), o copolímero em bloco à base de glicol etilênico e glicol propilênico (EG-b-PG), o ácido dimetilopropiônico (DMPA) e o diisocianato de isoforona (IPDI) foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) (ALVES, 2006; SANTOS, 2006). O espectro do IPDI foi novamente obtido em função de se verificar possível alteração no teor de grupamentos isocianato (NCO), o que não foi detectado por comparação com as análises anteriores. A caracterização dos monômeros é importante para que sejam feitas comparações com os espectros apresentados pelos WPU's e NWPU's, mostrados em item posterior.

As Figuras 24 a 26 apresentam os espectros de FTIR dos monômeros com as principais bandas de absorção assinaladas. A Tabela 7 destaca cada número de onda característico observado.

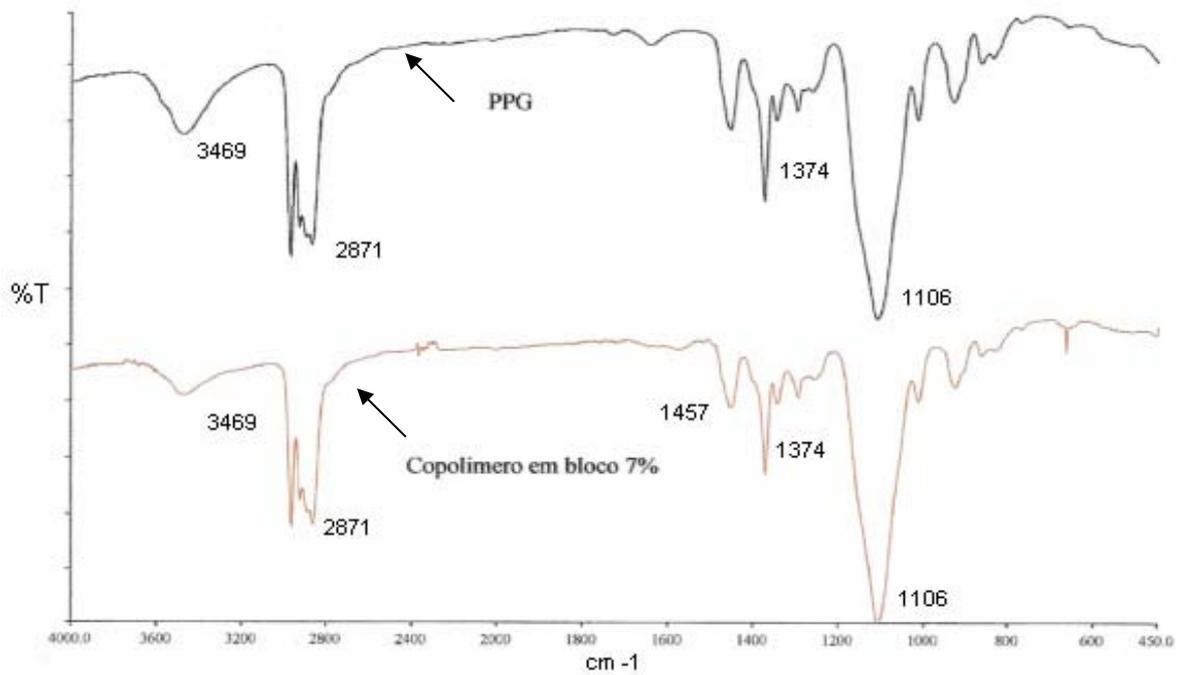


Figura 24: Espectros de FTIR (a) do poli(glicol propilênico) (PPG) e (b) do copolímero em bloco à base de glicol etilênico e glicol propilênico (EG-b-PG)

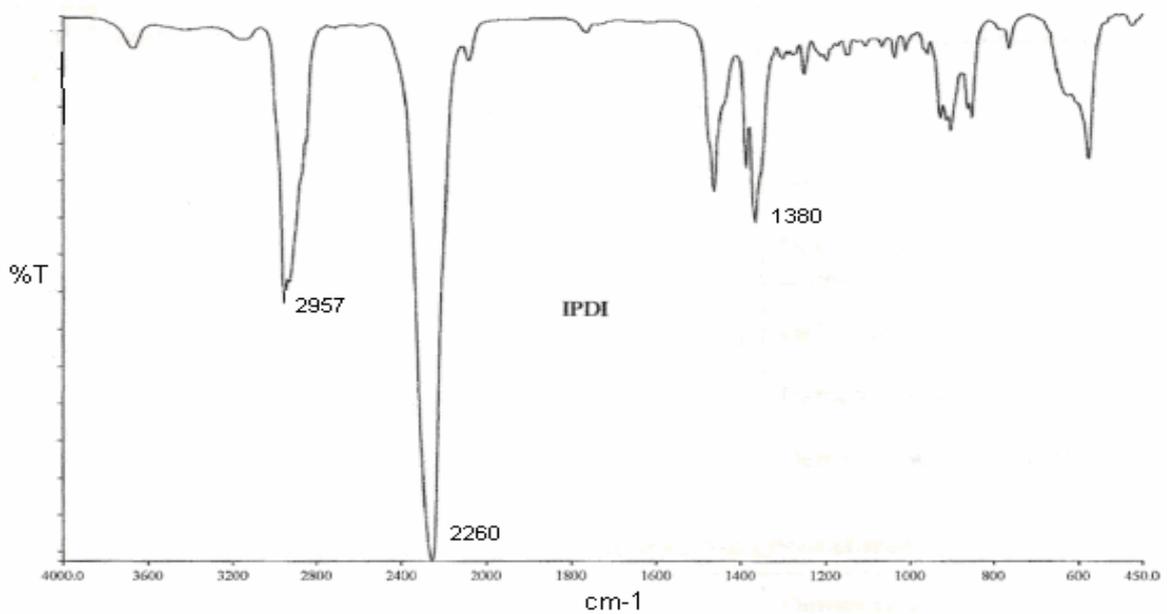


Figura 25: Espectro de FTIR do diisocianato de isoforona (IPDI)

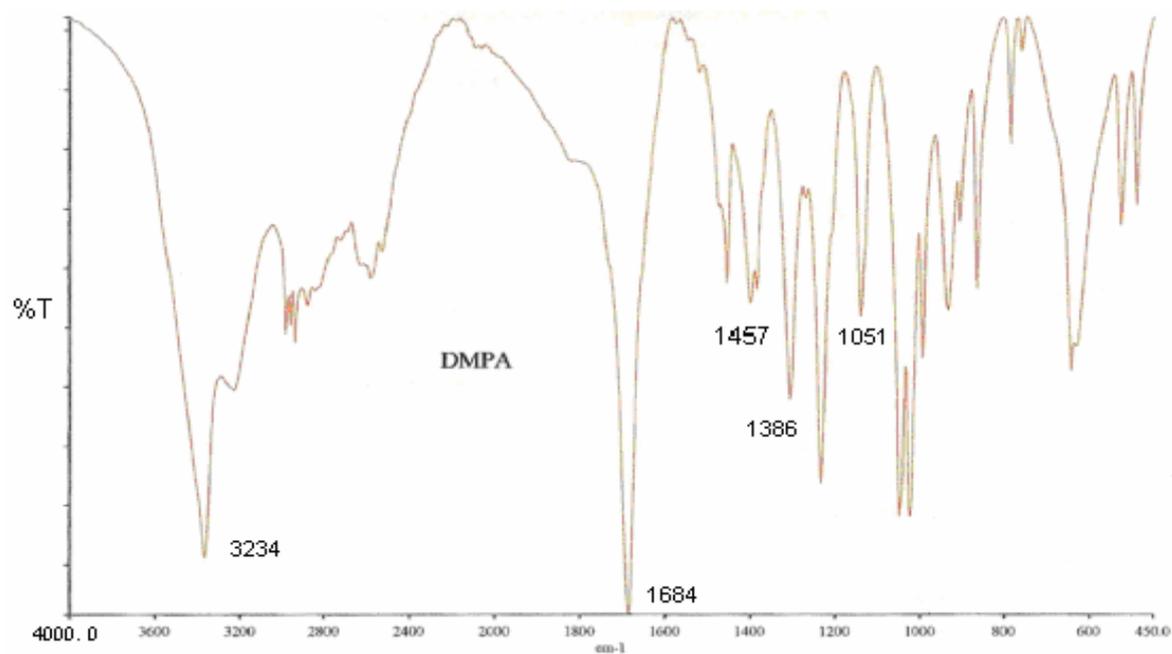


Figura 26: Espectro de FTIR do ácido dimetilol propiônico (DMPA)

Tabela 7: Principais bandas de absorção na região do infravermelho dos monômeros utilizados neste trabalho (SANTOS, 2006; DELPECH, 1996; SILVERSTEIN *et al.*, 1991)

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupamento	Modo vibracional
Poli (glicol propilênico) (PPG)		
3469	OH (hidroxila)	Deformação axial
2870	CH (metílicos, metilênicos e metínicos)	Deformações axiais simétricas e assimétricas
1454	CH (grupos metílicos e metilênicos)	Deformação angular
1374	CH ₃ (metila)	Deformação angular simétrica
1106	C-O-C (éter)	Deformação axial simétrica
Copolímero de poli (glicol etilênico -b-glicol propilênico)		
3369	OH (hidroxila)	Deformação axial
2871	CH (metílicos, metilênicos e metínicos)	Deformações axiais simétricas e assimétricas
1457	CH (grupos metílicos e metilênicos)	Deformações angulares
1373	CH ₃ (metila)	Deformação angular simétrica
1106	C-O-C (éter)	Deformação angular simétrica
Acido dimetilolpropilênico (DMPA)		
3234	OH (hidroxila)	Deformação axial
1684	C=O (ácido)	Deformação axial assimétrica
1457	CH (metílicos e metilênicos)	Deformação angular
1386	CH ₃ (metila)	Deformação angular simétrica
1051	C-O (álcool primário)	Deformação axial
Diisocianato de isoforona (IPDI)		
2957	CH (metilênicos)	Deformação axial assimétrica
2260	NCO (isocianato)	Deformação axial
1452	CH (grupos metilênicos)	Deformação angular simétrica

5.1.3 Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica dos monômeros foi determinada por termogravimetria (TG). A temperatura inicial de degradação (T_{onset}) dos monômeros di-hidroxilados foi determinada no ponto de inflexão da curva de perda de massa (TG) em relação à tangente traçada a partir da linha zero horizontal na curva de TG. Os resultados são apresentados na Tabela 8 ($T_{\text{máx}}$), temperatura na qual a velocidade de degradação do respectivo estágio é máxima, também informada pela derivada da curva de TG, ou seja, DTG.

Tabela 8: Valor dos parâmetros obtidos por TG dos monômeros di-hidroxilados

Monômeros	T_{onset} (°C) ^a	T_{onset} (°C) ^b	T_{onset} (°C) ^c	$T_{\text{máx}}$ (°C) ^d
PPG	203	-	353	-
EG-b-PG	169	300	238	354
DMPA	150	225	232	306

(^a) Temperatura inicial de degradação (primeira etapa); (^b) Temperatura inicial de degradação (segunda etapa); (^c) Temperatura máxima de degradação (primeira etapa); (^d) Temperatura máxima de degradação (segunda etapa)

5.2 Argilas

5.2.1 Identificação do plano basal d (001) das argilas por difração de raios-X (XRD)

Segundo Santos (1975), em uma partícula de solo com estrutura cristalina, certo conjunto de átomos é repetido em intervalos eqüidistantes, formando um reticulado cristalino. A célula unitária é um conjunto de redes cristalinas, podendo ser entendida como a menor parte formadora do argilomineral. Quando a argila é exposta a um feixe monocromático de raios-x, cada célula unitária é capaz de difratar esses raios.

A frente de onda é completamente anulada, exceto nas direções em que os efeitos das células unitárias vizinhas provocam uma interferência construtiva completa. Somente nessas direções é que aparece um feixe difratado de raios-x.

A bentonita é uma argila de granulação muito fina, composta essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar entre 60 e 95%. Adicionalmente podem ser encontrados minerais acessórios como o quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonato, clotita, caulinita, mica e ilita (PAIVA & MORALES, 2007).

O ensaio de difração de raios-x tem por finalidade identificar os tipos de argilominerais presentes na fração do material analisado. A classificação dos argilominerais nos principais grupos exige o conhecimento de suas respectivas distâncias basais, que são os espaçamentos entre os planos da célula unitária. Os argilominerais podem ser divididos em cinco grupos, segundo a distância interplanar basal, apresentada no ensaio de difração por raios-x. A Tabela 9 apresenta os valores de "d" que caracterizam os principais grupos.

Tabela 9: Distâncias interplanares típicas para argilominerais (SANTOS, 1975)

d (Å)	Possíveis argilominerais
3,6	Caulinita (refração secundária)
7,1	Caulinita (refração primária) e Haloisita anidra
10	Esmectita anidra, Vermiculita anidra, Ilita e Haloisita hidratada
14	Esmectita hidratada, Vermiculita hidratada e Clorita
17	Esmectita glicolada

O cálculo da distância d é baseado na lei de Bragg, Equação 16 (SANTOS, 1975):

Equação 16:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Onde:

n = número positivo que representa a ordem da reflexão (n=1);

λ = comprimento de onda dos raios-X ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$);

d = distância interplanar basal;

θ = ângulo de refração.

A análise é feita, normalmente, em função do plano basal (001) que de acordo com a Figura 27, representa planos de clivagem onde é possível verificar na borda do mineral uma série de degraus.

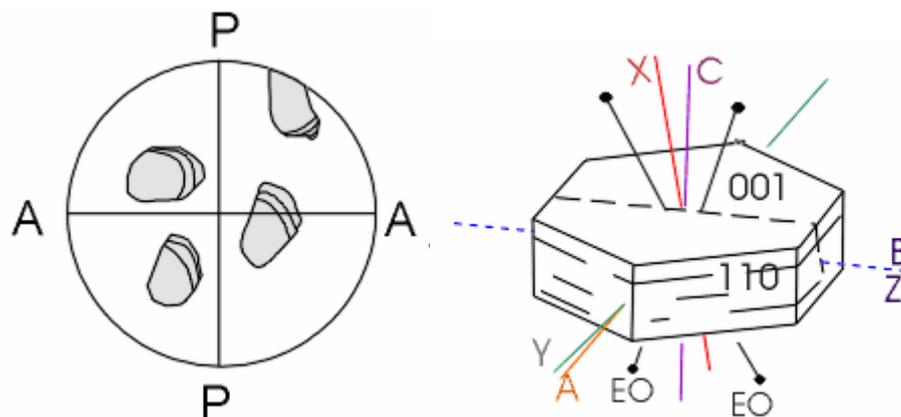


Figura 27: Modelos óptico-cristalográficos da muscovita mostrando a clivagem basal perfeita, segundo (d=001) (UNESP, 2009)

Segundo Knoch (2002), o comportamento das argilas de naturezas cálcicas e sódica, indica o maior inchamento e conseqüentemente maior espaçamento basal para as argilas sódicas em água (Figura 28).

A diferença no inchamento das sódicas e cálcicas decorre da força de atração entre camadas, que é maior na presença de Ca^{+2} , reduzindo a quantidade de água adsorvida. Com o Na^{+} há menor força de atração, o que permite a maior absorção de água entre as camadas (SOUZA SANTOS, 1989).

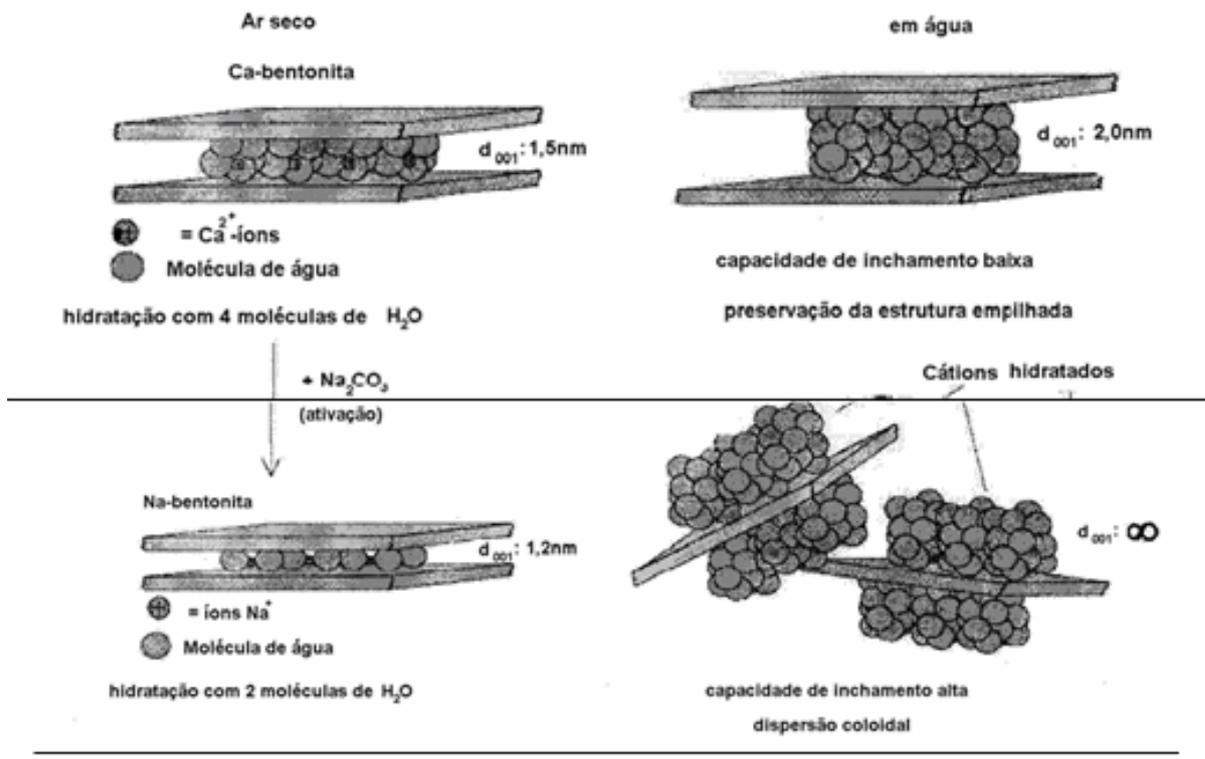


Figura 28: Ativação da Bentonita (KNOCH, 2002)

Para Yildiz *et al.* (1999) na montmorilonita saturada com cátions polivalentes, o efeito repulsivo da hidratação do íon, é compensado pela atração eletrostática entre o cátion e as camadas de silicato. Isso explica o fato de as camadas de MMT cálcica não se separarem durante a deslaminação. Em suma, as propriedades das dispersões de montmorilonita dependem do cátion que está originalmente presente na argila (AYRES, 2006).

Os difratogramas das argilas sódica e cálcica, obtidos a partir do pó seco, são mostrados na Figura 29 e apresentam picos em 2θ na faixa de $6,0^\circ$ que correspondem às distâncias interplanares basais (d_{001}) da Tabela 10, ou seja, com valores próximos ao apresentado para a MMT- Na^{+} na literatura ($2\theta = 6,9^\circ$ e $d_{001} = 13 \text{ \AA}$ ou $1,3 \text{ nm}$) (TRAN *et al.*, 2005).

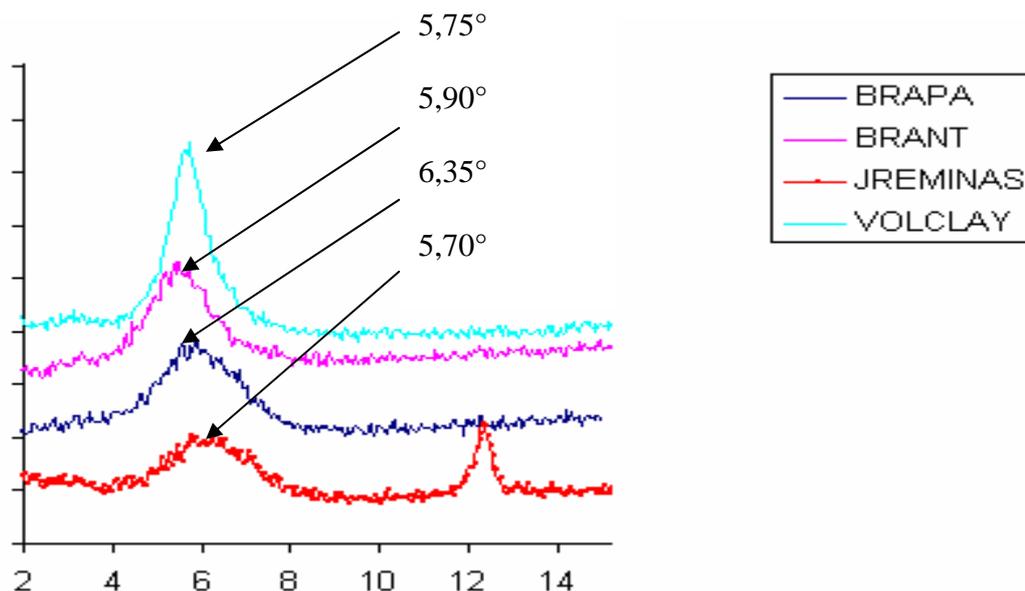


Figura 29: Difratogramas das argilas hidrofílicas empregadas nesta Dissertação

Tabela 10: Ângulos de difração e distância interplanar dos planos d (001) de todas as argilas utilizadas nessa Dissertação

Amostra	2 θ (°)	d (nm)
Brasgel PA Na ⁺	6,35	1,39
Brasgel NT Ca ⁺²	5,90	1,50
CLOISITE Na ⁺	7,45	1,18
CLOISITE 30B	4,80	1,83
JREMINAS Na ⁺	5,70	1,55
VOLCLAY Na ⁺	5,75	1,53

5.2.2 Grau de inchamento das argilas

Os valores obtidos para o grau de inchamento das argilas em água são apresentados na Tabela 11. Para todas as argilas sódicas verificou-se uma mesma faixa de grau de inchamento (S) em água, em torno de 8,5. Também foi observado que, após 24 h de repouso, duas fases distintas puderam ser formadas na proveta. Uma fase com o precipitado de argila inchado e outra fase somente com água sem argila.

Tabela 11: Grau de inchamento de argilas comerciais de diferentes naturezas catiônicas

Amostra	Vi (ml)	Vs (ml)	S
MMT Na ⁺	49,0	5,3	8,24
MMT Ca ⁺²	15,0	5,4	1,77
Cloisite 30B	25,0	12,0	1,08

(S) fator de inchamento livre; (Vi) volume da argila inchada; (Vs) volume da argila seca

5.2.3 Teor de umidade de todas as argilas

Os ensaios de umidade realizados para grãos de argilas MMT Na⁺, MMT Ca²⁺ e Cloisite 30B revelaram valores médios em torno de 13% para as argilas sódica e cálcica, e 3% para a argila Cloisite 30B.

5.2.4 Distribuição de tamanho das partículas de argila

Tendo-se em vista que o tamanho das partículas de argila é um fator importante para as propriedades apresentadas pelos compósitos termoplásticos PU/argila, a distribuição granulométrica dessas partículas foi determinada. O tamanho das partículas variou entre 60 e 75 µm (0,060 e 0,075 mm), o que mostrou boa homogeneidade em termos de tamanho. Segundo Menezes e colaboradores (2008) este é um dos fatores que fazem com que as esmectitas MMT sejam as mais empregadas em compósitos argila/polímeros.

5.2.5 Análise da morfologia das argilas por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As micrografias obtidas por SEM das argilas MMT (Figura 30) mostram que todas as argilas MMT possuem agregados de formas e tamanhos bastante variados dentro da faixa granulométrica avaliada. As partículas da bentonita cálcica (Figura 30a) apresentam-se bem maiores e mais aglomeradas. A análise morfológica das bentonitas sódicas é interessante para comparação com bentonitas submetidas a processos de modificação. As argilas modificadas aparecem em tamanhos bem menores e com aparência desfolhada (PAIVA E MORALES, 2007)

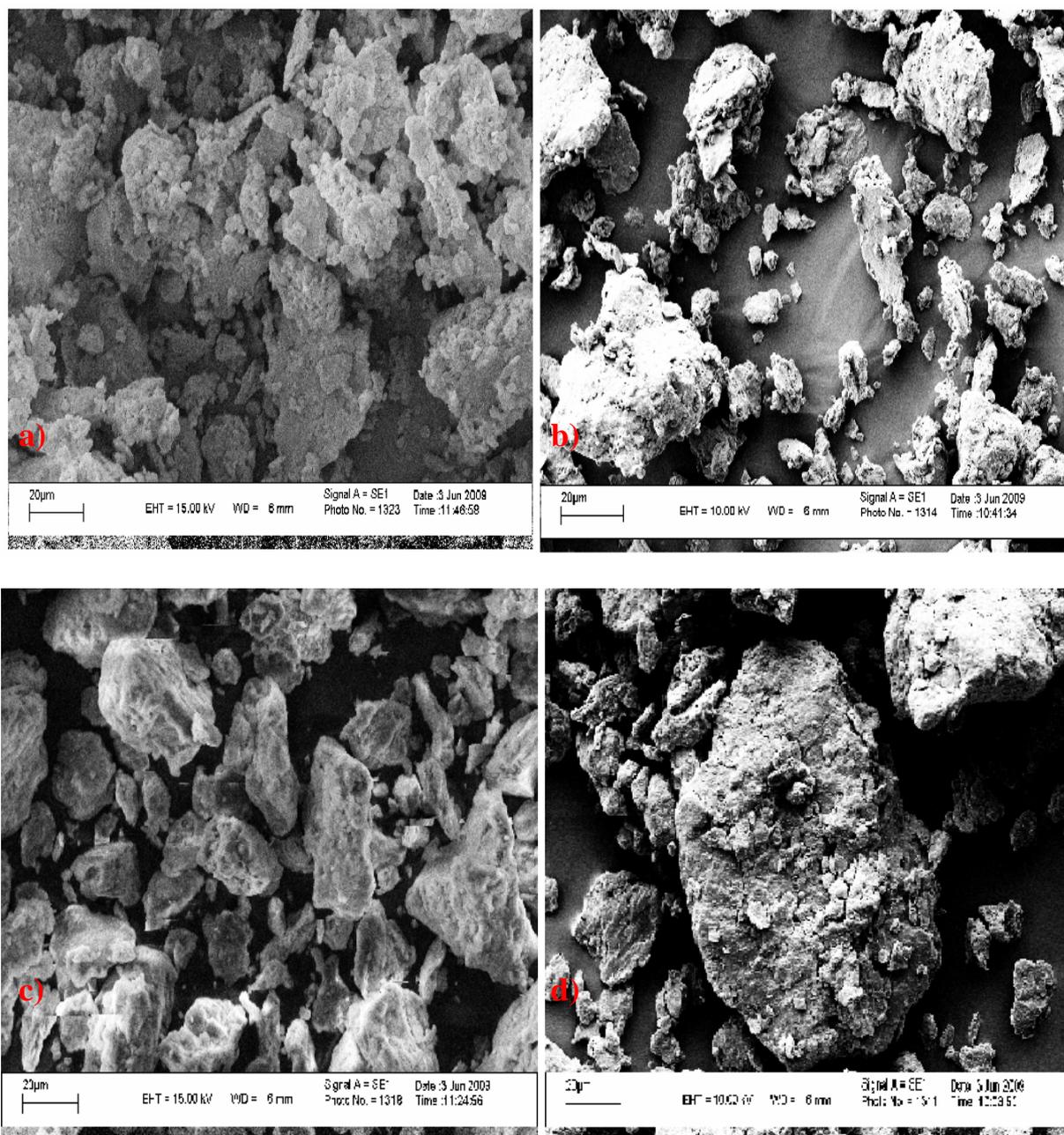


Figura 30: Micrografias das argilas MMT (a)Brasgel NT, (b) Brasgel PA, (c) JReminas, (d) Volclay (aumento de 5000x)

5.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das argilas hidrofílicas

As argilas hidrofílicas utilizadas na segunda etapa deste trabalho também foram caracterizadas por absorção na região do infravermelho (Figuras 31 a 34).

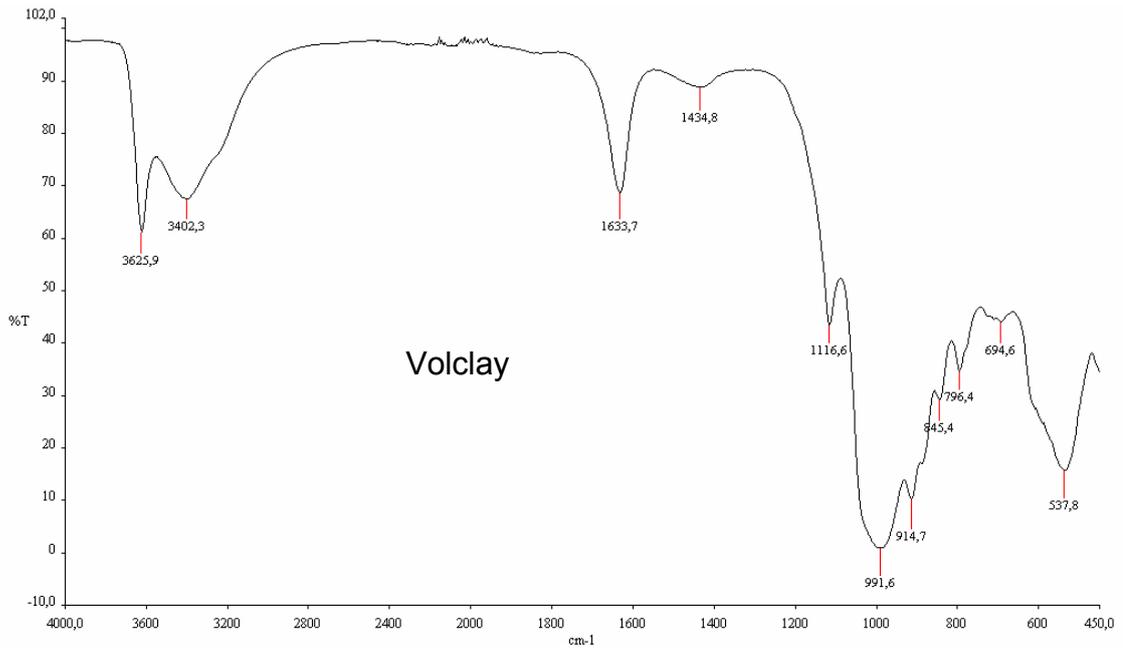


Figura 31: Espectro da argila Volclay

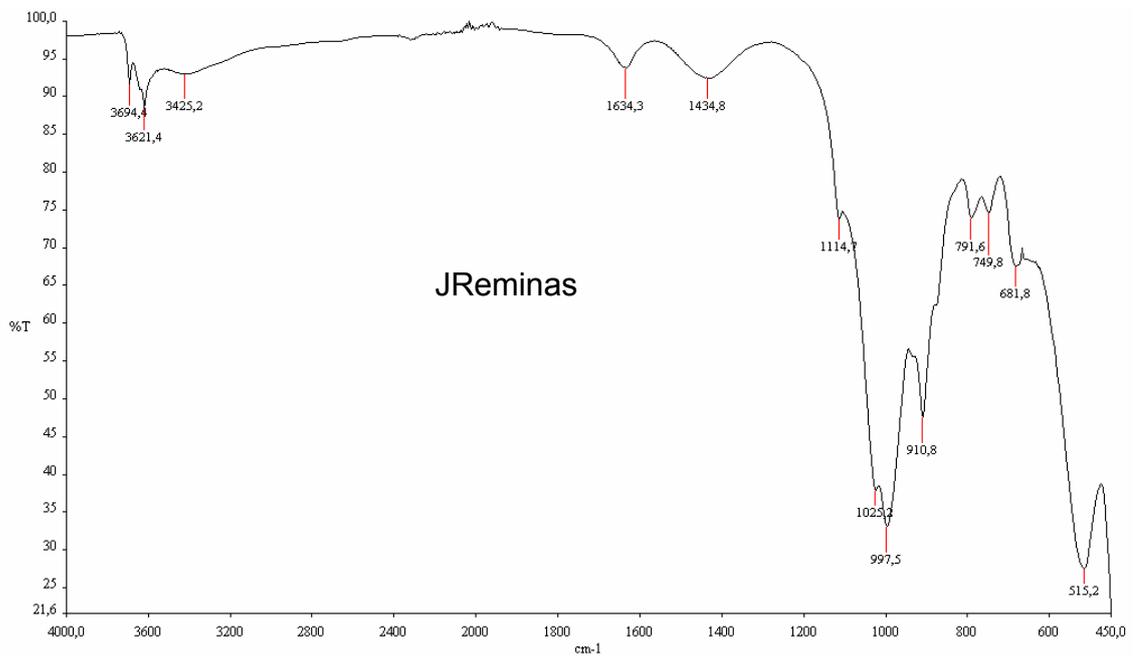


Figura 32: Espectro da argila JReminas

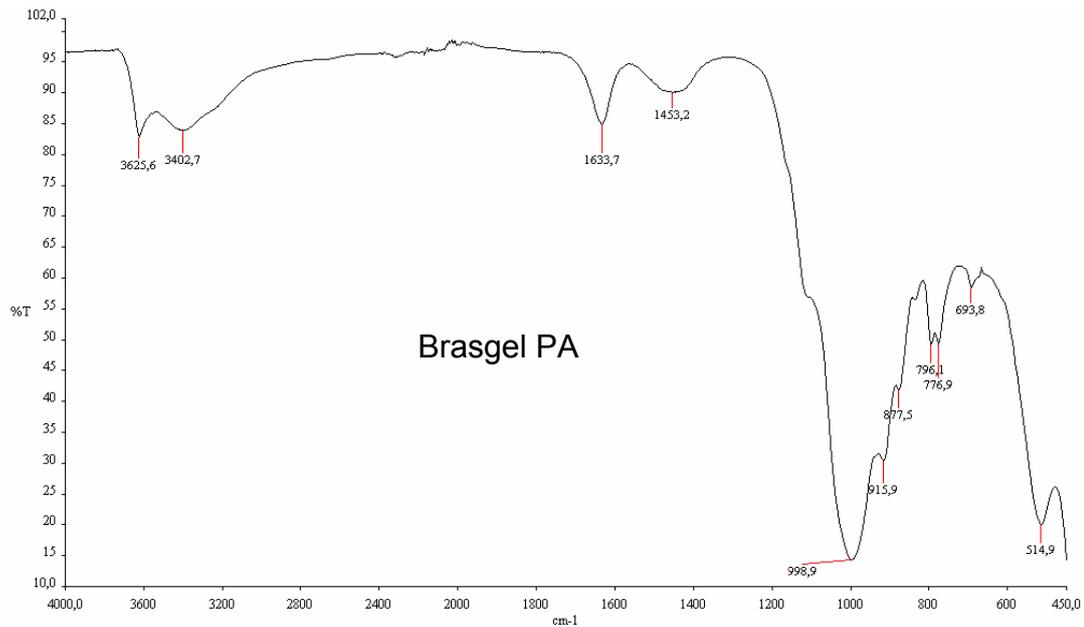


Figura 33: Espectro da argila Brasgel PA (BRAPA)

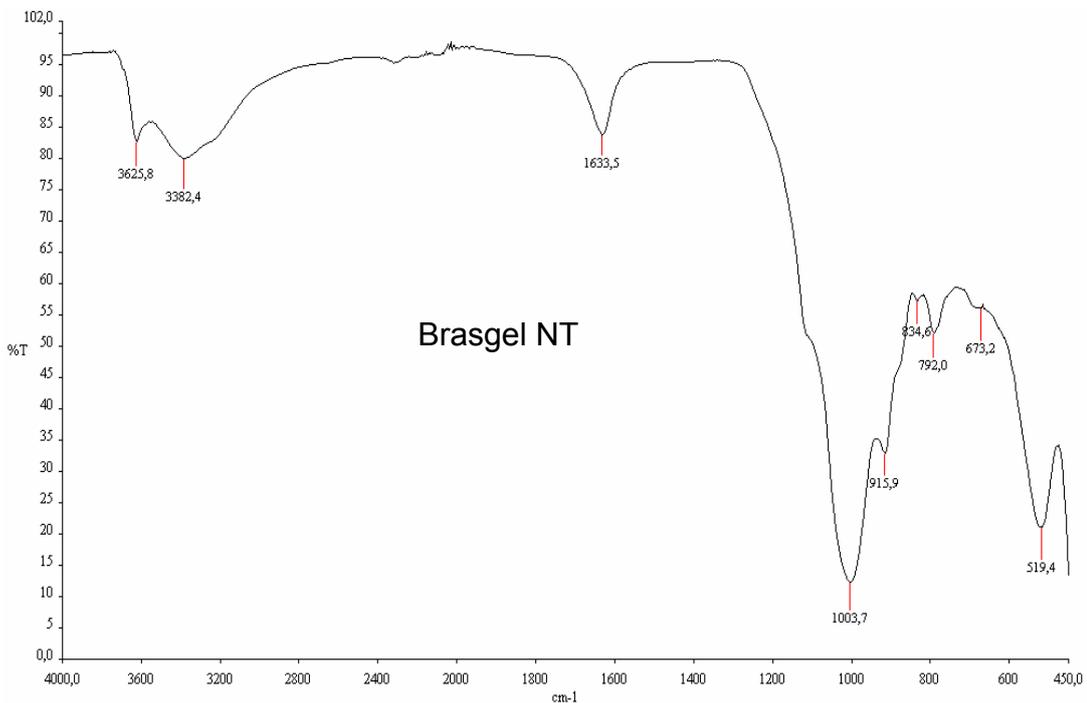


Figura 34: Espectro da argila Brasgel NT (BRANT)

Todas as amostras de montmorilonita (MMT) apresentam bandas na região de 3626 a 3400 cm⁻¹. Essas bandas são atribuídas a vibrações de estiramento (axial) do grupo estrutural hidroxila OH referente à água adsorvida presente na esmectita. As bandas próprias da montmorilonita são observadas, para todas as

amostras, na região entre 1004 e 1045 cm^{-1} características das ligações Si-O-Si e em torno de 915 e 523 cm^{-1} correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al. A Tabela 12 relaciona as principais bandas encontradas com seus respectivos modos vibracionais (ARAÚJO *et al*, 2006; MADEJOVÁ, 2003).

Tabela 12: Principais bandas de absorção na região do infravermelho das argilas hidrofílicas empregadas neste estudo

Bandas (cm^{-1})	Grupamento	Modos vibracionais
3554	OH (hidroxila)	Deformação axial
1634	C=O (ácido)	Deformação axial assimétrica
1114	C-O-C (éter)	Deformação axial simétrica
1044	Si-O-Si	Deformação axial
915-523	Si-O-Al	Deformação angular

5.3 Dispersões aquosas

A discussão sobre as dispersões aquosas de poliuretanos será apresentada separadamente em dois itens: dispersões sem a presença de argila (WPU) e com a inserção das argilas (NWPU) para a obtenção de nanocompósitos.

5.3.1 Característica do sistema reacional

Em relação às dispersões aquosas, as seguintes variáveis foram avaliadas: características do sistema reacional, razão NCO/OH e proporção PPG/EG-b-PG no teor de sólidos totais, características de adesão, tamanho médio de partícula, viscosidade em fluxo contínuo.

5.3.1.1 Dispersões aquosas de poliuretanos - WPU

A possibilidade de obtenção de dispersões aquosas está diretamente relacionada às seguintes características do sistema reacional;

- ✚ A viscosidade do pré-polímero deve ser baixa o suficiente para permitir a dispersão em água;
- ✚ A temperatura e o momento da adição do agente neutralizante dos grupos carboxílicos devem ser rigorosamente mantidos em todos os sistemas;
- ✚ A reação de extensão de cadeia deve permitir a formação de dispersões com baixa viscosidade.

Após a formação das dispersões estas devem ser estáveis, ou seja, não deve ocorrer sedimentação de material durante um determinado tempo (ALVES, 2002).

A Tabela 13 apresenta as características de cada reação desenvolvida nesta dissertação quanto aos aspectos de dispersão em água, extensão de cadeia e estabilidade das dispersões para o armazenamento num tempo mínimo de observação de seis meses.

Um fator que impossibilitou a obtenção de algumas dispersões aquosas foi a alta viscosidade dos respectivos prepolímeros formados. Isso dificultou e, em alguns casos, impossibilitou o prosseguimento da reação. A viscosidade do prepolímero a 100 °C (temperatura da síntese) era bem inferior à viscosidade do meio reacional

devido à redução de temperatura necessária para a reação de neutralização, ou seja, 30 °C.

Foi feita uma observação (que deve ser investigada de forma mais detalhada com a dosagem dos grupos carboxílicos após esta etapa) em relação à diminuição da temperatura do sistema no momento da adição do TEA (agente neutralizante dos grupos carboxílicos). O sistema deveria atingir uma temperatura em torno de 30°C (nessa etapa). Entretanto, em algumas sínteses, quando a temperatura diminuía além deste valor (em torno dos 20°C) a viscosidade do prepolímero aumentava consideravelmente, impossibilitando a homogeneização do meio e provavelmente impedindo que a totalidade dos grupos carboxílicos fosse neutralizada. Nesse caso a reação prosseguia normalmente e o problema só era observado durante o armazenamento (um dia após o término da reação), em função do enrijecimento da dispersão. Isso pode ter sido ocasionado por reticulação promovida pelo excesso de grupos carboxílicos. Após esta observação, um maior controle da temperatura, principalmente nesta fase, impediu que as reações posteriores apresentassem esse comportamento.

Segundo Chattopaday e Raju (2007) os grupos carboxílicos (fornecidos pelo DMPA) são eficazes para a dispersão em água, após a reação de neutralização com o TEA. Esses grupos são hidrofílicos e servem tanto como um centro aniônico quanto como um emulsificante interno, e promovem não só a estabilização das dispersões aquosas, mas também atuam como sítios de cura. Esses sítios, em excesso, são as prováveis causas para as reticulações das cadeias poliuretânicas.

Tabela 13: Características das polymerizações

Código	Dispersão em água	Estabilidade da dispersão
Bloco 1	Obtida	Estável
Bloco 2	Obtida	Estável
Bloco 3	Obtida	Estável

Bloco1=100%PPG e NCO/OH (1,5); Bloco2=100%PPG e NCO/OH (2,3) e
Bloco3=50% PPG + 50% EG-b-PG e NCO/OH (1,5)

5.3.1.2 Nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água - NWPUs

Para os sistemas com argila foram observadas:

- ✚ Mudança de coloração e da viscosidade,
- ✚ Maior formação de espuma e de bolhas,
- ✚ Maior depósito de partículas nas dispersões, com maior teor de argila.

Entretanto, nenhuma mudança foi observada em relação às outras características anteriormente descritas para as dispersões sem argila (WPU).

5.3.2 Teor de sólidos totais

A determinação do teor de sólidos totais foi feita de acordo com o item 4.3.5 desta dissertação e representa a porção não-volátil presente em uma dispersão.

Adesivos comerciais à base de WPU são produzidos na faixa de 30 a 50% de sólidos totais e são muito utilizados em função de apresentarem propriedades excelentes, comparáveis às dos adesivos à base de solventes orgânicos (COUTINHO & DELPECH, 1999).

5.3.2.1 Dispersões aquosas de poliuretanos - WPU

De acordo com a Tabela 14, o teor de sólidos totais (fixado em 35%) dos Blocos 1, 2 e 3 apresentaram diferença pouco significativa, variando entre 34,60 e 30,10. Uma importante observação deve ser feita em relação ao momento da avaliação desse teor, pois, esse mesmo cálculo feito dois meses após o término das reações apresentou um teor de sólidos 5% maior (em média) em relação aos valores da tabela, aferidos seis meses após o término da reação.

Tabela 14: Resultados de teor de sólidos totais dos Blocos 1,2 e 3

Dispersão	Proporção % EG-b-PG e Razão NCO/OH	Teor de sólidos totais %
Bloco 1	0* / 1,5	32,20
Bloco 2	0* / 2,3	34,60
Bloco 3	50** / 1,5	30,10

(*) 100% de PPG e (**) 50% de PPG

Diversos fatores podem influenciar o teor de sólidos totais de uma dispersão: o aumento da viscosidade do meio, a combinação de reagentes na formulação e ainda o tempo reacional, podem, por exemplo, aumentar o tamanho de partícula, gerando instabilidade no sistema e conseqüentemente um menor teor de sólidos presente na dispersão (COUTINHO *et al*, 2002).

5.3.2.2 Nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água - NWPUs

Nas dispersões aquosas com a adição de argila, foi observado que o pequeno percentual adicionado em relação à massa de prepolímero não alterou significativamente o valor de teor de solução fixado (35%) como mostra a Tabela 15.

Tabela 15: Média de teor de sólidos dos NWPUs em função do teor de argila, de uma forma geral (todos os Blocos)

	Teores de argila (%)	Teor de sólidos totais (%)
Blocos 1, 2 e 3	0,5	35,1
	1,5	35,3
	2,5	35,5

5.3.2.2.1 Influência do teor de argila empregado nos NWPUs

De um modo geral foram observados os seguintes comportamentos para cada bloco, em média, Tabela 16.

Tabela 16: Médias de teores de sólidos nos NWPUs em função do teor de argila de cada Bloco

	Teor de argila (%)	Teor de sólidos totais (%) (média)
Bloco 1	0,5	33,1
	1,5	27,8
	2,5	33,3
Bloco 2	0,5	34,5
	1,5	35,0
	2,5	33,5
Bloco 3	0,5	35,0
	1,5	35,5
	2,5	35,4

No Bloco 1, a inserção de 1,5% de argila provocou maior instabilidade das partículas promovendo maior sedimentação e menor teor de sólidos, em comparação com os outros teores, o que provavelmente iria ocorrer também com o teor de 2,5% sendo, no entanto, compensado pelo maior teor de argila presente.

Nos demais Blocos os teores foram superiores aos das WPU, de acordo com o esperado.

Pattanayack & Jana (2005) observaram que um maior teor de argila no poli(éter-uretano) impedia as ligações de hidrogênio dos segmentos rígidos, contribuindo para perturbar a separação da microfase do poliuretano, reduzindo o grau de separação de fases do sistema. Logo esse comportamento leva a crer que maiores tamanhos de partículas são formados, o que pode ocasionar maior instabilidade e sedimentação.

Outro importante fator está relacionado à má deslaminação da argila que, formando aglomerados, pode diminuir ainda mais o teor de sólidos. Segundo Ayres & Oréfice (2008), foi observado um número maior de ligações de hidrogênio entre a superfície polar da argila e os grupos polares do poliuretano, em comparação ao poliuretano puro, permitindo que partículas maiores de argila, além de precipitarem ainda pudessem atrair fortemente as partículas de NWPU para a sedimentação.

A análise de cada Bloco (Tabela 17).em função do teor e do tipo de argila não permite identificar um padrão de comportamento para as argilas empregadas neste estudo

Tabela 17: Teor de sólidos em função de cada argila e do teor empregado nas formulações

Teor Argila	Bloco 1	Teor de sólidos	Bloco 2	Teor de sólidos	Bloco 3	Teor de sólidos
0,5%	Brant	31,16	Brant	35,61	Brant	34,74
	Brapa	34,96	Brapa	34,33	Brapa	34,80
	Jreminas	34,91	Jreminas	28,08	Jreminas	35,87
	Volclay	31,21	Volclay	35,16	Volclay	35,06
1,5%	Brant	35,01	Brant	35,12	Brant	34,98
	Brapa	21,08	Brapa	35,92	Brapa	35,18
	Jreminas	32,99	Jreminas	33,94	Jreminas	35,59
	Volclay	20,78	Volclay	35,15	Volclay	35,57
2,5%	Brant	33,99	Brant	34,67	Brant	35,27
	Brapa	35,17	Brapa	34,97	Brapa	35,14
	Jreminas	27,94	Jreminas	28,27	Jreminas	35,85
	Volclay	35,06	Volclay	35,42	Volclay	34,97

5.3.3 Influência da razão NCO/OH no teor de sólidos totais

Xu *et al* (1999) avaliam que a estabilidade das WPU's dependia principalmente da razão NCO/OH empregada durante o processo de síntese e identifica a formação de gel nas razões inferiores a 1,3 e a instabilidade da dispersão, pelo aumento do tamanho de partícula, em razões maiores que 2,0.

Cao *et al* (2007) em estudos com nanocristais de celulose (nanopartículas hidrofílicas) avaliaram a possibilidade de uma maior razão de NCO/OH na formulação de NWPU's induzir a uma menor mobilidade das cadeias de WPU's pela formação de um maior número de ligações de hidrogênio entre as interfaces (partícula/polímero) o que provocaria uma diminuição do tamanho de partícula, possibilitando a obtenção de um maior teor de sólidos.

5.3.3.1 Dispersões aquosas de poliuretanos - WPU's

De acordo com a Tabela 18, foi observado que em uma mesma proporção de PPG (Blocos 1 e 2), quanto maior a razão NCO/OH maior o teor sólidos obtidos.

Tabela 18: Comparação entre os teores de sólidos dos Blocos 1 e 2

Dispersão 100% de PPG	Razão NCO/OH	Teor de sólidos totais %
Bloco 1	1,5	32,20
Bloco 2	2,3	34,60

No estudo de Almeida (2007) foi evidenciado um aumento da viscosidade do meio, em função da menor razão NCO/OH (1,5), e em consequência um menor teor de sólidos.

O menor teor de sólidos, encontrado para a razão NCO/OH=1,5, pode ser explicado por dois caminhos diferentes:

1) A presença de uma maior quantidade de polioliol no meio representa um aumento da massa molar das cadeias poliméricas de WPU. Esse efeito gera um aumento da viscosidade do prepolímero comprometendo a dispersão, através da formação de partículas grosseiras que ao precipitarem (em função da baixa estabilidade) diminuem o teor de sólidos totais presentes na dispersão aquosa. (ALMEIDA, 2007; ALVES, 2002; DELPECH, 1996)

2) A maior quantidade de IPDI atuando como diluente no meio reacional pode ser associada ao aumento do número de ligações de hidrogênio entre o grupo N-H (ureico e uretânico) e o oxigênio da água garantindo assim a maior estabilidade das dispersões de razão NCO/OH=2,3 e o aumento do teor de sólidos (COUTINHO *et al*, 1996).

5.3.3.2 Nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água - NWPU

O mesmo comportamento das WPU foi observado nos NWPU. Em média, verificou-se um aumento de 10%, no valor de sólidos totais do Bloco 2, NCO/OH(2,3), em relação ao Bloco 1.

Vale ressaltar que, apesar desse aumento, a instabilidade gerada pela inserção da argila fez diminuir o teor de sólidos em ambos os blocos, em comparação às WPU.

5.3.4 Influência da inserção do copolímero EG-b-PG no teor de sólidos totais

O glicol etilênico (EG) possui como característica principal uma alta afinidade pela água, por essa razão é empregado em formulações superabsorventes e em aditivos de radiadores de automóveis para diminuir a temperatura de congelamento e aumentar a temperatura de ebulição da água (BRADY, 2003).

Outra característica é a falta de grupos pendentes. O EG apresenta uma simetria capaz de aumentar o empacotamento do segmento flexível das cadeias dos WPU, conferindo dessa forma, maior rigidez às formulações em função de sua concentração (SANTOS, 2007).

5.3.4.1 Dispersões aquosas de poliuretanos - WPU

Neste trabalho, a inserção de 50% do copolímero poli(EG-b-PG) com teor de 7% de glicol etilênico (EG) gerou as dispersões com menor teor de sólidos.

Comparando os valores da Tabela 19, para uma mesma razão NCO/OH (1,5) (Bloco 1 e 3) observou-se que a presença de 50% do copolímero à base de EG-b-PG (Bloco 3) reduziu o teor de sólidos em 7%, diferença pouco significativa, provavelmente explicada pelo baixo teor de glicol etilênico presente no copolímero.

Santos (2007) observou em seu estudo que dispersões com teores superiores a 20% de copolímero que continham 25% de EG não foram obtidas; houve formação de gel que descaracterizou as dispersões.

Yang *et al* (1997) e Chen *et al* (2005) desenvolveram WPU tri-blocos [PEG, PPG, poli(glicol tetrametilênico) PTMG] e, WPU com copolímero PEG-PPG respectivamente ambos avaliaram que o PEG presente nas formulações, era o responsável pela geração de películas com alguns defeitos devido à falta de força superficial e elevada sensibilidade à umidade.

Coutinho *et. al*, 2008 observaram que de forma geral, o aumento do teor de glicol etilênico e do teor do copolímero na formulação, especialmente em razões NCO/OH mais baixas, provocou um aumento, tanto na viscosidade do polímero, quanto na hidrofiliabilidade das cadeias poliméricas, o que provocou inchamento das partículas e agregação com sedimentação, e conseqüentemente, levou a uma diminuição do teor de sólidos.

5.3.4.2 Nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água - NWPUs

Surpreendentemente, as dispersões do Bloco 3 apresentaram, após a inserção das argilas, maiores teores de sólidos.

Esperava-se que o glicol etilênico presente na formulação, polar e com alta hidrofiliabilidade, pudesse atrair as partículas de argila também polares e hidrofílicas, formando agregados de partículas maiores e instáveis, mais propensas à sedimentação.

Entretanto, o que se observou a partir dos dados da Tabela 17 é que os NWPUs do Bloco 3 apresentaram um teor de sólidos totais em média 17% maior do que os WPU.

Barreto (2008) avaliou diversas formulações à base de PEG para a formação de fluidos de perfuração de poços de petróleo e observou que quanto maior a cadeia polimérica maior é a dificuldade de essas macromoléculas penetrarem nas lamelas de argila. Seguindo esse raciocínio, é razoável pensar que o baixo teor de EG presente nos copolímeros do Bloco 3, facilitou a entrada das cadeias dos poliuretanos nas lamelas da argila deslaminada, conferindo assim uma maior estabilidade às dispersões.

5.3.5 Avaliação do tamanho médio de partícula

Nas dispersões aquosas, o tamanho médio de partícula (TMP) é governado pela hidrofiliabilidade e por fatores externos (como a força de cisalhamento e a temperatura) (MOHAGHEGH *et al*, 2005).

Para Asif *et al* (2005) é importante controlar o tamanho das partículas pela composição química, pois, as partículas maiores são preferidas em revestimentos de superfície de secagem rápida e as menores são desejáveis, quando a penetração em um substrato se torna etapa essencial. Nesse estudo, foi observado que o aumento do teor de grupos iônicos por unidade de cadeia proporcionou uma diminuição do tamanho de partícula.

As partículas de WPU (Figura 35) são formadas por uma camada interna, composta de porções hidrofóbicas e uma camada externa constituídas de porções hidrofílicas, que podem ser formadas por segmentos hidrofílicos, contendo ou não grupos iônicos e ligações uretânicas e ureicas (COUTINHO *et al*, 2001).

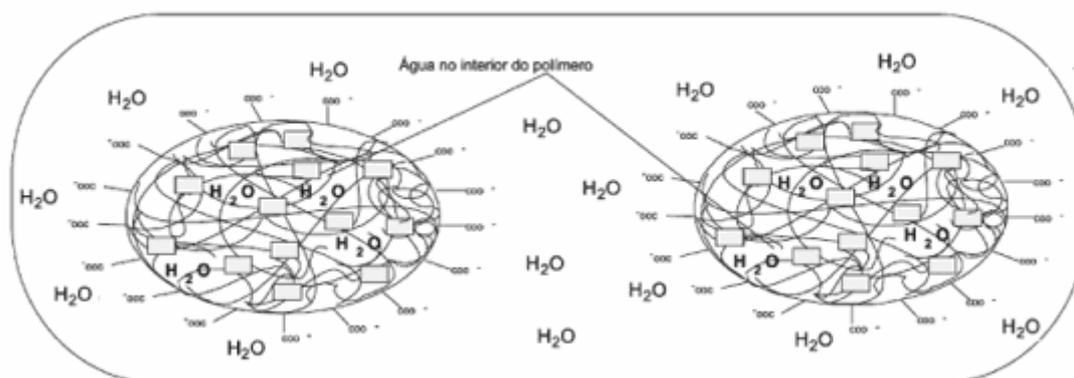


Figura 35: Comportamento da cadeia de WPUs (COUTINHO *et al*, 2008)

O tamanho médio das partículas, em dispersões poliuretânicas, pode variar entre 10 a 5000 nm e define a estabilidade da dispersão frente à sedimentação. Partículas maiores que 1000 nm, em geral, são instáveis em relação à sedimentação, enquanto partículas com diâmetros menores ou em torno de 200 nm produzem dispersões estáveis o suficiente para serem estocadas (Ebrahimi *et al*, 2006; Coutinho *et al*, 1998).

Lee & Lin (2006) em seus estudos com nanocompósitos associaram o maior tamanho de partícula às interações iônicas dos grupos carboxílicos (COO^-), na camada externa de WPUs, com as argilas e seus vários cátions (monovalente e divalentes). A NWPU, perturbada pelas partículas iônicas da argila, teria então grupos hidrofílicos menos eficazes para serem estabilizados em água.

O aumento do número de partículas dispersas e a formação de uma dupla camada de partículas ionoméricas, representada pelos íons e contra-íons, resulta em um maior volume hidrodinâmico e conseqüentemente em um maior TMP (Pérez-Limiñana *et al*, 2005).

5.3.5.1 Dispersões aquosas de poliuretanos - WPUs

Neste estudo, foi observado que os valores obtidos nos três Blocos (Tabela 19) ficaram dentro da faixa em que as dispersões são consideradas estáveis e foram medidos, descartando-se (não só nesta, mas em todas as outras análises) o sedimentado.

Tabela 19: Tamanho médio de partícula nos três blocos WPU

Dispersão	Proporção % EG-b-PG e Razão NCO/OH	Tamanho de partícula (nm)
Bloco 1	0* / 1,5	124
Bloco 2	0* / 2,3	209
Bloco 3	50** / 1,5	680

(*) 100% de PPG e (**) 50% de PPG

5.3.5.2 Nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água - NWPU

Na comparação feita entre os percentuais 0,5; 1,5 e 2,5 verificou-se uma tendência ao aumento do TMP em função do aumento do teor de argila adicionado.

A Figura 36 apresenta o comportamento da argila Jreminas nos 3 teores avaliados. De acordo com os dados obtidos, a adição de 0,5% de argila não provocou aumento significativo do TMP nos Blocos 1 e 2.

A diminuição observada do TMP, quando se variou o teor de argila de 1,5 para 2,5, se deve provavelmente à sedimentação de partículas maiores e instáveis.

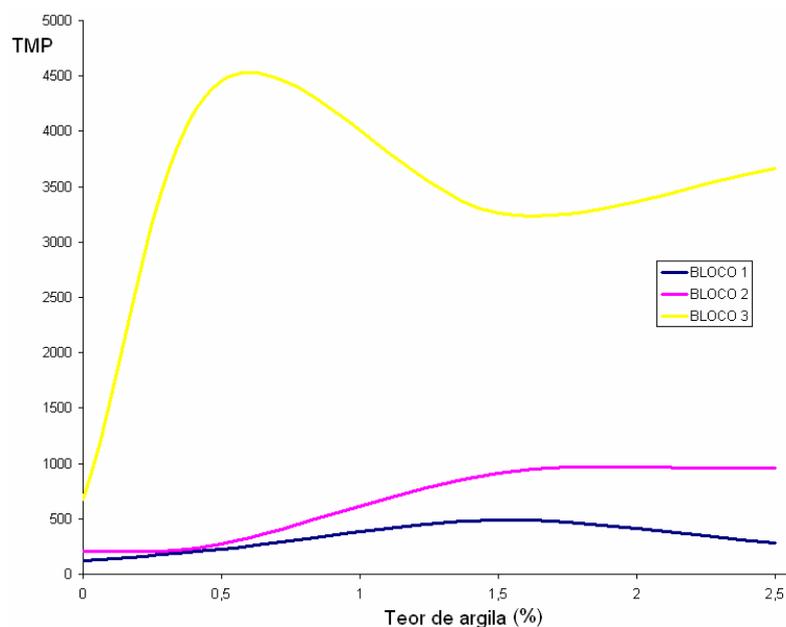


Figura 36: Comportamento das NWPU nos Blocos 1, 2 e 3 contendo diferentes teores da argila Jreminas

Outra tendência observada foi a constância do comportamento das NWPUs em relação aos WPU, no que diz respeito ao tamanho médio de partícula.

A Tabela 20 apresenta os valores obtidos para os três blocos com o teor 0,5% e mostra que o TMP diminuindo do Bloco 3 para o Bloco1.

Tabela 20: Valores de TMP obtidos para NWPUs com 0,5% de argila

Bloco1	TMP (nm)	Bloco 2	TMP (nm)	Bloco 3	TMP (nm)
Puro	124	Puro	209	Puro	680
Volclay	107	Volclay	339	Volclay	3129
Brapa	153	Brapa	890	Brapa	6145
Jreminas	223	Jreminas	275	Jreminas	4451
Brant	141	Brant	931	Brant	1410

5.3.5.3 Influência da razão NCO/OH no tamanho médio de partícula das WPU

Na comparação feita entre os Blocos 1 e 2, observou-se que o aumento da razão NCO/OH provocou o aumento o tamanho de partícula.

A maior inserção de IPDI, na formulação, resulta no maior teor de segmentos rígidos, proveniente da reação do diisocianato com o extensor de cadeia. Esses segmentos podem estar no estado vítreo ou semi-cristalino, e são responsáveis pela estabilidade dimensional do poliuretano (COUTINHO & DELPECH, 1996)

Com o aumento dos segmentos rígidos, há um aumento das interações intermoleculares no WPU, que torna as cadeias menos deformáveis durante o processo de cisalhamento e dispersão. Desse modo, as partículas se tornam maiores e, além disso, os segmentos rígidos, de caráter hidrofílico, tendem a se alojar na parte externa das partículas (DELPECH, 1996).

5.3.5.4 Influência da razão NCO/OH no tamanho médio de partícula das NWPUs

A maior proporção de segmentos rígidos presentes no Bloco 2 (que já responde pelo aumento de TMP no item acima) aumenta o número de ligações de hidrogênio favorecendo uma maior interação das partículas de WPU com as interfaces das argilas repletas de hidroxilas e diferentes cátions e fazendo com que o TMP seja ainda maior (Figura 37).

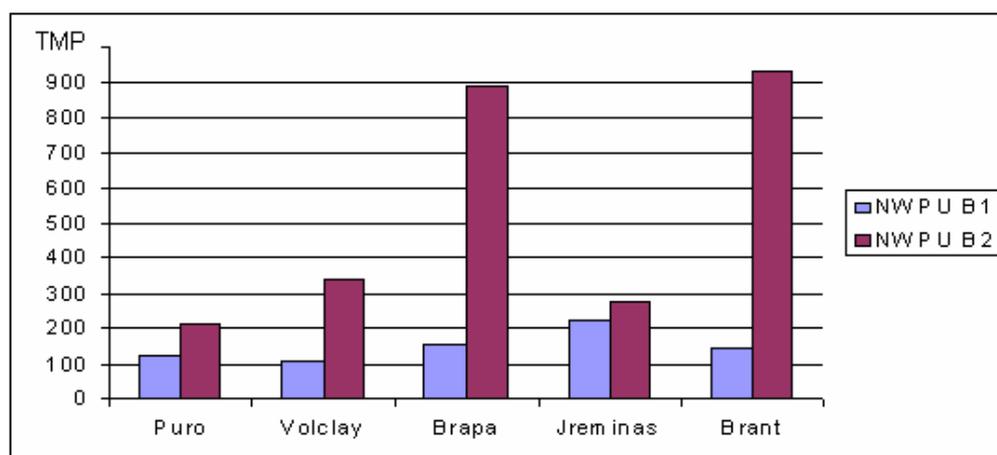


Figura 37: Comparação entre os TMP dos NWPUs dos Blocos 1 e 2

5.3.5.5 Influência da inserção do copolímero EG-b-PG no TMP dos WPU

Ainda na Tabela 20, os dados obtidos indicam que a inserção de 50% de copolímero à base de EG influenciou significativamente o tamanho de partícula das dispersões do Bloco 3.

O aumento, provavelmente, se deve ao inchamento das partículas causado pela maior retenção de água em seu interior, devido à presença de 7% de glicol etilênico (de caráter mais hidrofílico) no copolímero.

Em WPU com 100% de PEG ou à base de copolímero com maiores teores de EG, foi observado-se efeito inverso, em comparação ao verificado nesta dissertação.

Kwant *et al* (2005) observaram que o tamanho de partícula gerado a partir de WPU à base de PEG (100%) foi de 25nm contra 225 nm obtidos com (100%) PPG, em função do PEG, de natureza cristalina, permitir um maior empacotamento das cadeias de WPUS.

Coutinho *et al*, 2008 em seu estudo com WPU's à base PPG e diferentes proporções de copolímeros de EG-b-PG (teor 7% de EG), mostraram que acima de 30% desse copolímero, na formulação, não houve formação de dispersões estáveis. O alto caráter hidrofílico dos segmentos de glicol etilênico aumentou tanto a afinidade das dispersões pela água, que prejudicou a formação das partículas em função do aumento da viscosidade do meio, formando um sistema agregado com aspecto de gel, descaracterizando, dessa forma, a dispersão.

5.3.5.6 Influência da inserção do copolímero EG-b-PG no TMP dos NWPU's

O acentuado aumento do TMP verificado no Bloco 3, se deve à presença do copolímero e sua alta hidrofiliçidade que ao reter mais água em seu interior também promoveu maior adesão das partículas de argila pouco deslaminadas (que também possuem moléculas de água retidas) ocasionando um inchamento excessivo das partículas de poliuretano. Por outro lado, o copolímero contendo EG possibilita a melhor difusão das cadeias de WPU's pelo interior das argilas deslaminadas (intercaladas e esfoliadas) o que também promove o aumento do tamanho de partícula.

A diminuição do TMP observada no teor de argila 1,5% pode ser atribuído à provável sedimentação de partículas grosseiras que, portanto, não foram identificadas pelo equipamento. A Figura 38 apresenta o comportamento dos Blocos 1 e 3 em função da influência do copolímero, tanto nas WPU's quanto nas NWPU's.

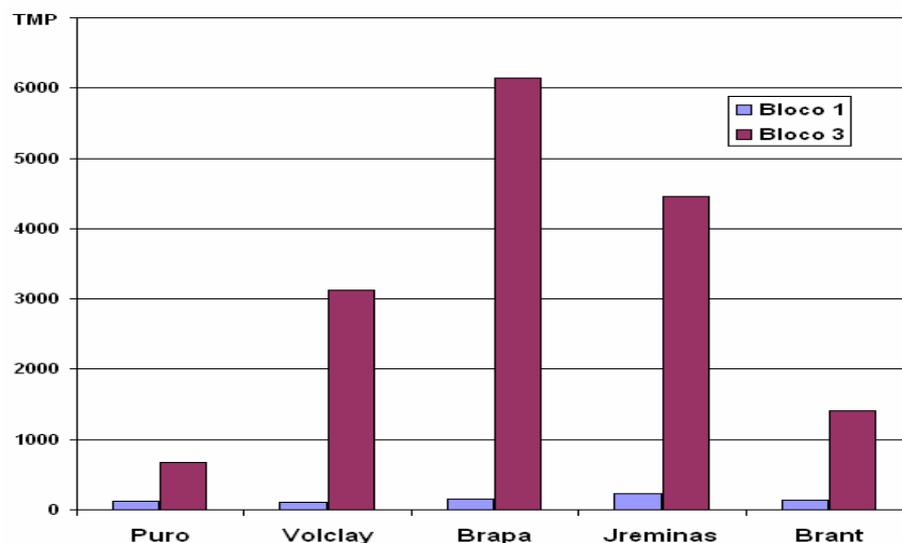


Figura 38: Comportamento dos Blocos 1 e 3 (0 e 50% de copolímero EG-b-PG respectivamente) nas WPU's e NWPU's

5.3.6 Avaliação da viscosidade das dispersões em fluxo contínuo

A viscosidade descrita no item 4.6.3, foi determinada e pode ser descrita como a razão entre a força ou tensão de cisalhamento entre as camadas paralelas e sobrepostas de um fluido e a taxa de cisalhamento aplicada (ALVES, 1999).

Na determinação da viscosidade Brookfield é necessário selecionar o tipo de rotor (*spindle*) que será empregado. Quanto mais viscosa for a dispersão, mais fino deve ser o rotor, afim de que seja possível obter as informações geradas pelo aparelho com maior confiabilidade .

Quanto ao escoamento, um fluido pode ser newtoniano (que não mudam com a velocidade de cisalhamento) ou não-newtoniano. Este último, subdividido em função do tempo, pode ser ainda classificado como tixotrópico, reopético, dilatante e pseudoplástico.

Nos fluidos dilatantes a viscosidade aumenta com o aumento da taxa ou velocidade de cisalhamento e para os fluidos pseudoplásticos a viscosidade diminui com o aumento da velocidade ou taxa de cisalhamento (BRETAS & D'ÁVILA, 2000).

5.3.6.1 Dispersões aquosas de poliuretanos - WPU

Para as WPUs, a mudança de *spindles* não foi necessária. Apesar da impossibilidade de se fixar a velocidade de cisalhamento em função da existência viscosidade muito diferentes, ambas as dispersões apresentavam-se fluidas o suficiente para serem analisadas com o *spindle* de maior diâmetro (nº18) que gerou um maior número de pontos para avaliação.

Conforme discutido anteriormente, a viscosidade sofre influência do tamanho de partícula, do teor de sólidos totais e também das interações intra e intermoleculares observadas no meio.

Neste estudo foi observado que as dispersões não apresentavam diferença significativa de viscosidade à temperatura ambiente, sendo necessária a redução da temperatura para que o equipamento pudesse reproduzir os resultados com maior acurácia. A Tabela 21 apresenta os resultados de viscosidades para as dispersões dos três blocos.

Tabela 21: Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com rotor (*spindle*) 18

Bloco 1	Velocidade (rpm)	Viscosidade (mPa.s)
	0,6	1610,0
	1,0	1509,0
	1,5	1394,0
	2,0	1291,0
Bloco 2	Velocidade (rpm)	Viscosidade (mPa.s)
	30	30,4
	50	30,2
	60	30,0
	100	29,2
Bloco 3	Velocidade (rpm)	Viscosidade (mPa.s)
	20	24,0
	30	35,2
	50	58,6
	60	69,4

(*) Temperatura: 10°C *Spindle* 18

Nas dispersões dos Blocos 1 e 2 o comportamento observado indica que os fluidos são pseudoplásticos. Entretanto o comportamento do Bloco 3 indica que os fluidos é dilatante.

De um modo geral o Bloco 1 apresentou os maiores valores de viscosidades em função da maior quantidade de PPG presente, que pode ser explicado pelo maior caráter elastomérico dessas dispersões (ALMEIDA, 2007). Já um maior número de segmentos rígidos, encontrado no Bloco 2, diminui a mobilidade das cadeias e aumenta o empacotamento das mesmas, resultando em menores tamanhos de partícula e consequentemente na menor viscosidade.

Asif et al (2005), relataram que um maior teor de segmentos rígidos resulta em maiores forças eletrostáticas entre as cadeias, o que é observado pelos maiores valores da Tg e menores tamanhos de partícula e de viscosidade.

Na comparação entre os Blocos 1 e 3, em uma mesma velocidade de cisalhamento (50 rpm), observou-se que o Bloco 3 possui maior viscosidade. Isso se deve ao maior inchamento das partículas promovido pelo glicol etilênico, de comprovado caráter hidrofílico (SANTOS, 2007).

5.3.6.2 Nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água - NWPUs

As argilas são consideradas como espessantes em muitas formulações, por essa razão verifica-se em diversos estudos grande variação na viscosidade de dispersões coloidais, independente de as mesmas terem sido modificadas quimicamente ou não.

Em função da grande variação nas viscosidades, para as NWPUs foi necessária a troca dos *spindles*. As dispersões, foram portanto, analisadas separadamente, de acordo com o *spindle* utilizado.

Spindle SCA-18

As Tabelas 22 (a e b) apresentam em diferentes velocidades de cisalhamento, os resultados obtidos das viscosidades dos NWPUs dos Blocos 1, 2 e 3.

Tabela 22 (a) Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com rotor (*spindle*) 18 para Bloco 1

Bloco / argila / teor de argila	Velocidade (rpm)	Viscosidade (mPa.s)
B1 Jreminas 0,5%	0,6	1350
	1	1284
	1,5	1242
	2	1194
	2,5	1148
B1 Brapa 1,5%	1,5	773,8
	2	751,3
	2,5	736,6
	3	718,8
	4	692,9
B1 Jreminas 2,5%	20	25,3
	30	24,9
	50	24,3
	60	24,0
	100	23,6

Os valores obtidos indicam que o comportamento pseudoplástico foi mantido apesar do grande aumento das viscosidades.

Em função da diminuição (das viscosidades) observada para teores mais elevados de argila, pode-se afirmar que isso se deve ao menor número de partículas presentes em função da maior precipitação, já avaliada anteriormente nesta dissertação.

Esse comportamento também foi observado para as dispersões do Bloco 2, entretanto para as dispersões com teor de 1,5% foi observada uma mudança de comportamento pseudoplástico para dilatante como mostra a Tabela 22 (b):

Tabela 22 (b): Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com rotor (*spindle*) 18 para o Bloco 2

Bloco / argila / teor de argila	Velocidade (rpm)	Viscosidade (mPa.s)
B2 Jreminas 1,5%	20	13
	30	17,6
	50	20
	60	20,5
	100	21,2

Spindle SCA-31

As NWPUs do Bloco 1 (Tabela 23) apresentaram comportamento pseudoplástico, independentemente do teor de argila adicionado, além disso, a argila Jreminas foi a que apresentou maior viscosidade provavelmente em função da maior quantidade e variedade de cátions presentes em sua composição o que provocou maior número de interações moleculares e maior resistência ao fluxo.

Tabela 23: Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com rotor (*spindle*) 31 para Bloco 1

Bloco / argila / teor de argila	Velocidade (rpm)	Viscosidade (mPa.s)
B1 Jreminas 1,5%	12	369,9
	20	364,2
	30	354,9
	50	340,5
	60	331,4
B1 Volclay 1,5%	20	19,9
	30	16,2
	50	15,7
	60	15,3
	100	14,8
B1 Brant 2,5%	20	153,0
	30	151,0
	50	149,4
	60	146,5
	100	142,2

No Bloco 2 (Tabela 24), o mesmo comportamento pseudoplástico foi observado em diferentes teores de argila e a argila Brant (Ca^{+2}) foi a que apresentou menor viscosidade em função da maior sedimentação, ou seja, menor incorporação à dispersão devido à presença de cátions divalentes que possuem, segundo Santos (1998) maior força de atração, absorvendo uma menor quantidade de água e também de cadeias poliméricas entre suas camadas.

Tabela 24: Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com rotor (*spindle*) 31 para Bloco 2

Bloco / argila / teor de argila	Velocidade (rpm)	Viscosidade (mPa.s)
B2 Brant 0,5%	2	6629,0
	2,5	6491,0
	3	6289,0
	4	6096,0
	5	5879,0
B2 Brapa 0,5%	20	962,3
	30	836,8
	50	733,8
	60	533,3
	100	472,9
B2 Volclay 1,5%	6	1020,0
	10	1071,0
	12	1060,0
	20	1002,0
	30	920,8

No Bloco 3 (Tabela 25) apenas NWPU Brant 0,5% apresentou comportamento de fluido dilatante, as demais se comportaram como fluido pseudoplástico. Isso provavelmente pode ser explicado em função da argila Brant apresentar a menor incorporação ou, a maior sedimentação, observada e por isso não interferir tanto na propriedade viscoelástica da dispersão.

Tabela 25: Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com rotor (*spindle*) 31 para Bloco 3

Bloco / argila / teor de argila	Velocidade (rpm)	Viscosidade (mPa)
B3 Brant 0,5%	12	32
	20	40,6
	30	44,5
	50	46,9
	60	47,6
B3 Brapa 0,5%	1,5	6679
	2	6644
	2,5	6539
	3	6469
	4	6366
B3 Volclay 1,5%	1,5	6799
	2	6704
	2,5	6647
	3	6519
	4	6321

Segundo Bezerra (2007), o aumento da viscosidade de dispersões que contêm argilas é um dado esperado, pois a carga de um modo geral diminui a mobilidade das cadeias, em função das interações físicas e/ou químicas presentes.

5.4. Caracterização dos filmes produzidos a partir das WPU e NWPUs

Em termos gerais, os filmes obtidos nos experimentos desta Dissertação apresentaram muitas bolhas o que dificultou, e até mesmo impediu, a execução de alguns ensaios. Esse comportamento se deve à presença das argilas que estabilizaram as espumas e as bolhas dos NWPUs.

Muitas dispersões tiveram que ser vazadas diversas vezes até que condições mínimas de homogeneidade dos filmes obtidos fossem atingidas. Na tentativa de solucionar essa problema as dispersões foram submetidas a ultra-som, por 15 e posteriormente 30 minutos, sem resultado satisfatório. Estipulou-se que o vazamento das dispersões para a obtenção de filmes seria realizado após 1 semana da síntese.

Farias *et al* (2006) observaram um fluido altamente aerado e a formação de espuma com o aumento do teor do umectante (partículas que contem parte polar e apolar e formam micelas em presença de água e argila). A Figura 39 apresenta a formação das micelas em sistemas à base de WPU, de argilas e de NWPUs.

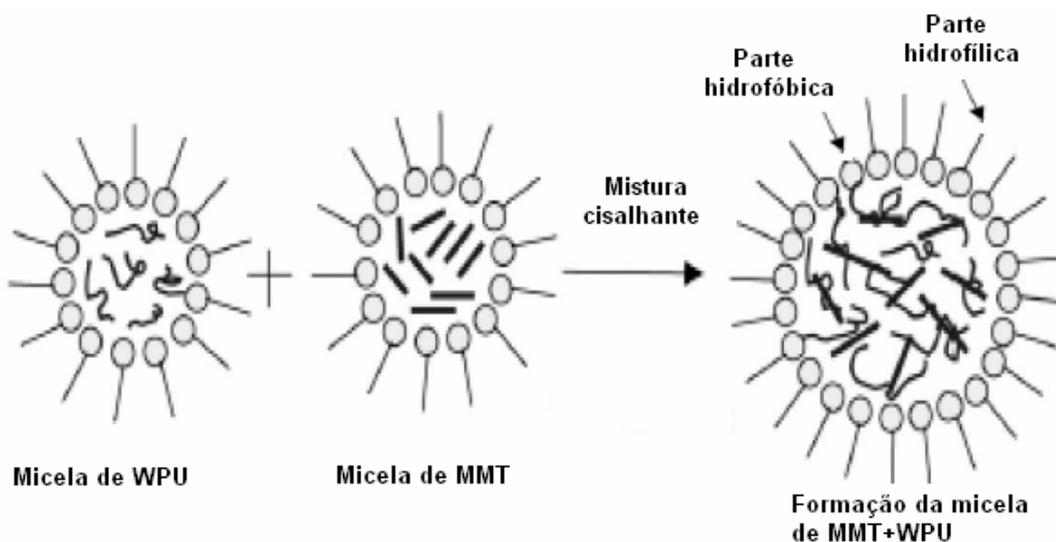


Figura 39: Formação das micelas que estabilizam as bolhas dos filmes vazados (Bezerra, 2007)

Os filmes produzidos foram avaliados quanto à características visuais de adesão e também por difração de raios-x (XRD), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e termogravimetria (TG). As propriedades mecânicas e o teor de absorção de água também foram avaliados.

5.4.1 Características visuais de adesão

A adesão é a propriedade da matéria pela qual se unem duas superfícies de substâncias iguais ou diferentes quando entram em contato, e se mantêm juntas por forças intermoleculares. A adesão sofre influência de diversas variáveis, e no caso específico das dispersões aquosas de PUs; da quantidade de DMPA, do tipo de isocianato e de polioli empregado na síntese do prepolímero, da razão NCO/OH, da viscosidade da dispersão e da adição de cargas entre outras.

5.4.1.1 Dispersões aquosas de poliuretanos - WPU

Król *et al* (2006) compararam-se diversos revestimentos à base de WPU produzidos a partir de diferentes diisocianatos (HDI, TDI, MDI, HMDI e IPDI) e verificaram que os produzidos a partir do IPDI levaram a revestimentos com a mais baixa polaridade de superfície, o que os tornou mais resistentes à água e não menos aderentes aos substratos testados.

Kawk *et al* (2005) em seus estudos com diferentes pólios (PPG, PEG e PTMG) verificaram que WPU à base de PEG ocasionavam grande aumento da viscosidade do meio o que prejudicava a aplicação da dispersão como revestimento.

Para se determinar a característica de adesão (Tabela 26) aos substratos utilizados (teflon, alumínio, vidro, madeira, papel, cerâmica) as dispersões foram vazadas e espalhadas sobre esses substratos de modo a formar uma fina película.

Tabela 26: Características de adesão, dos WPU, avaliada em diferentes substratos

Substrato	Característica de adesão
Teflon	Não aderiu
Alumínio	Aderiu
Vidro	Aderiu
Madeira	Aderiu
Papel	Aderiu
Cerâmica	Aderiu

Segundo Santos (2007), a não-aderência observada dos filmes de poliuretanos às superfícies de teflon pode ser atribuída à grande diferença de polaridade existente entre os filmes (polares) e o substrato (apolar). No entanto, a aderência dos filmes ao vidro (grupos silanóis), à madeira e ao papel (celulose) e à cerâmica (feldspato, sílica e a argila) podem ser atribuídos à alta polaridade desses substratos.

A aderência dos filmes de WPU's ao substrato de alumínio pode ser atribuída ao fato dos átomos de nitrogênio e de oxigênio dos WPU's possuírem um par de elétrons livre (base de Lewis) que interagem fortemente com os orbitais vazios da superfície metálica, boas aceptoras de elétrons (Magalhães, 2006).

No teflon, os filmes do Bloco 2 ao secarem, apresentavam-se quebradiços e com linhas de tensão, entretanto nas superfícies de madeira aderiram perfeitamente não apresentando nenhuma imperfeição macroscópica, o que corrobora as informações de que essas formulações (com maior quantidade de segmentos rígidos) são amplamente empregadas como revestimentos em pisos laminados, em função da maior rigidez, resistência à abrasão e à absorção de água (Plástico Moderno, 2006).

5.4.1.2 Nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretanos (NWPU's)

A inserção de argilas sódicas, cálcicas e quimicamente modificadas tem permitido grandes avanços na produção de resinas poliuretânicas com aplicações diversificadas.

Yang *et al* (2007) desenvolveram nanocompósitos de poliuretanos com MMT modificada e verificaram, além dos ganhos em termos de resistência mecânica e à degradação térmica, uma maior proteção contra a corrosão em substratos metálicos nos quais foram aplicados. Essa proteção foi atribuída à maior dificuldade de difusão de moléculas de O₂ pela matriz de PU, repleta de lamelas de argila esfoliada.

Outra melhoria foi analisada a partir de resultados de ângulo de contato, entre as dispersões e substratos nos quais foram aplicadas, que fornecem informações sobre a molhabilidade e adesão do filme formado em função da energia livre na interface revestimento/substrato e na superfície da película.

O estudo de Pereira *et al* (2006), de uma maneira geral, indica que a estrutura química e a compatibilidade entre os componentes influenciam mais os valores de

ângulo de contato do que propriamente a viscosidade, modificando ainda mais a adesão do filme ao substrato.

Chen *et al* (2004) verificaram que em NWPUs, com MMT modificada com sais quaternários de amônio, a energia livre da superfície aumentou enquanto que a energia livre da parte interna do filme diminuiu. Esse comportamento foi atribuído ao fato de uma parte da argila reagir quimicamente com segmentos rígidos da cadeia e a outra parte estar livre e móvel, o suficiente, para se alojar na parte externa.

Os filmes oriundos das dispersões do Bloco 1 foram os mais homogêneos e apresentaram flexibilidade intermediária, transparência e ausência de pegajosidade (*tack*)

Os filmes obtidos a partir das dispersões do Bloco 2 apresentaram maior rigidez e imperfeições (linhas de tensão e rupturas) (Figura 40). Nesse estudo foi observado-se que a argila Volclay produziu os filmes mais quebradiços do Bloco 2, o que, inclusive, impossibilitou a realização dos ensaios mecânicos.

Os filmes obtidos a partir das formulações do Bloco 3 apresentaram o mesmo perfil do Bloco 1, entretanto foi verificada fraca pegajosidade (*tack*).

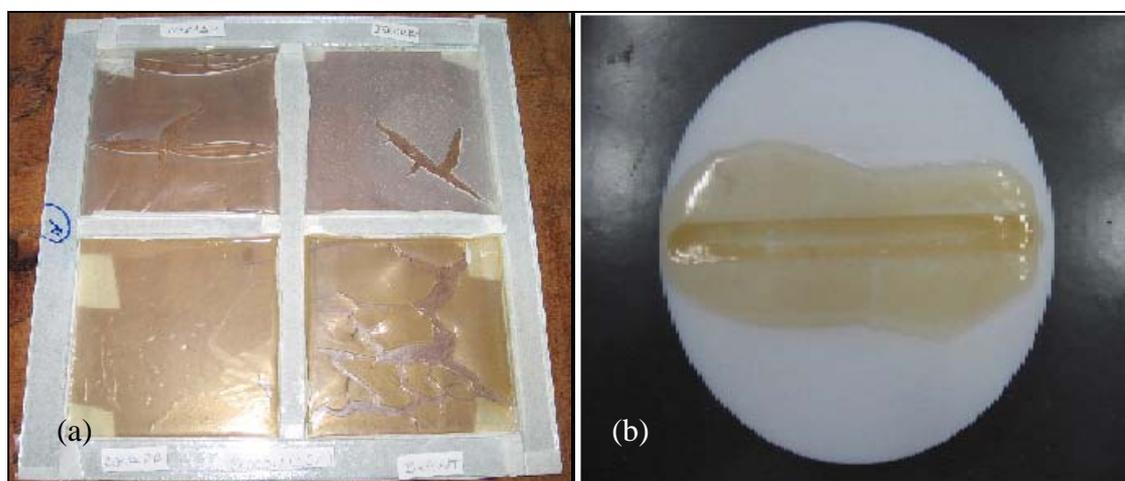


Figura 40: Filmes produzidos de dispersões do Bloco 2 em superfície de (a) polietileno e (b) teflon

5.4.2 Difração de raios-x (XRD)

5.4.2.1 Dispersões aquosas de poliuretanos - WPU

Na caracterização de filmes de WPU, a técnica de difração de raios-x (XRD) não é muito empregada. Entretanto, alguns autores a utilizam com o objetivo de avaliar a separação das microfases, causada, quando for o caso, pela pouca compatibilidade entre os segmentos rígidos e flexíveis. Isso resulta em sistemas nos quais os domínios rígidos atuam como carga de reforço (gerando estabilidade dimensional) e como uma reticulação termicamente reversível (Ayres & Oréfica, 2007). Essa separação de microfases pode ser observada na comparação entre os três blocos na Figura 41.

Na análise dos três Blocos de formulações sintetizadas nesta Dissertação, por difração de raios-x, foi possível notar que o Bloco 2 apresentou maior aumento em $2\theta = 6,45^\circ$, pelo fato de ter maior número de ligações uretânicas ($>NCO/OH$) e com isso maior teor de cristalinidade e possibilidade de verificação de domínios mais definidos por essa técnica. Vale ressaltar que nem todos os Blocos WPU não apresentaram pico na região abaixo de $2\theta=6^\circ$, região característica de picos de argilas MMT Na^+ .

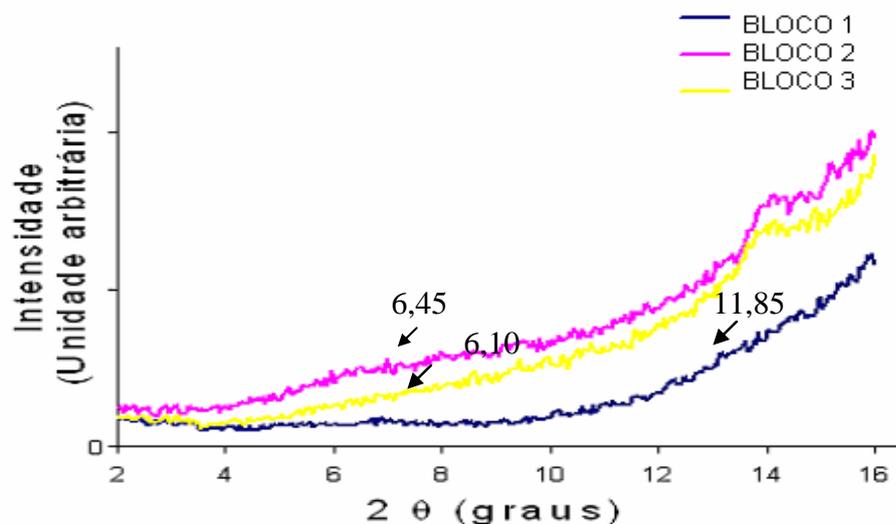


Figura 41: Difratogramas de raios-x dos WPU dos Blocos 1, 2 e 3

5.4.2.2 Nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretanos NWPUs

A eficiência das argilas no reforço de matrizes poliméricas é determinada pelo grau de dispersão na matriz e pela extensão da intercalação das moléculas do polímero entre as lamelas da argila (HWANG *et al*, 2004)

Análise do NWPUs do Bloco 1

Os difratogramas de raios-x do sistema WPU/argila encontram-se nas Figuras 42 (a e b) e 43 (a e b) respectivamente. Como previsto, em função do grande volume de massa do polímero, notou-se um aumento do espaçamento interlamelar, evidenciando a formação de nanocompósito na maioria das amostras avaliadas.

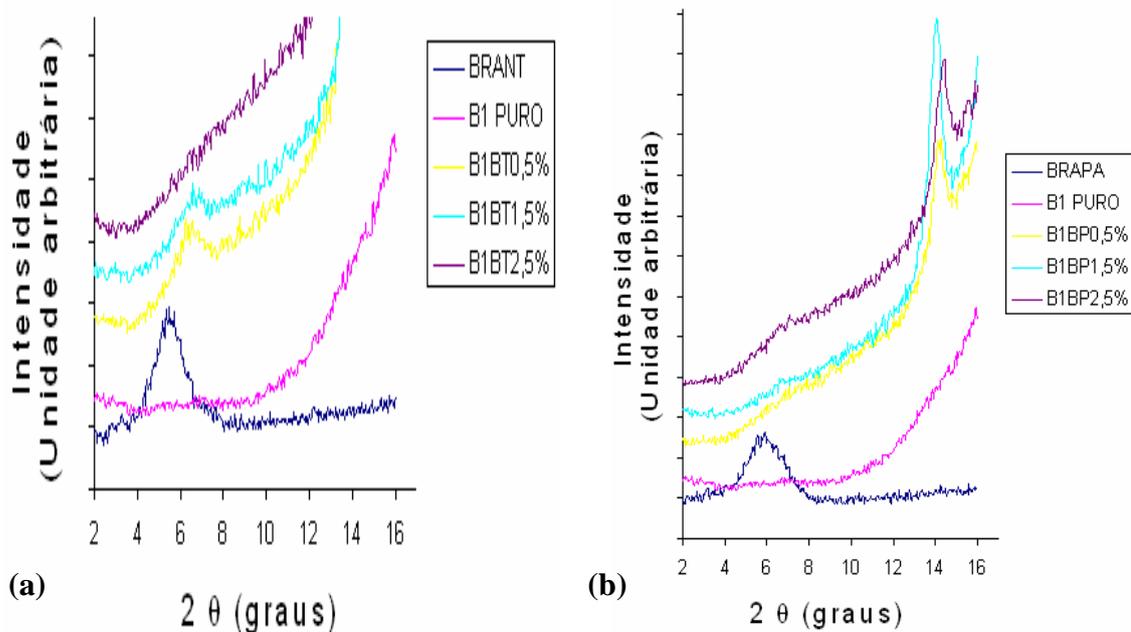


Figura 42: Difratogramas de raios-x dos NWPUs Bloco1 (a) com BRANT e (b) BRAPA

A ausência de pico de difração pode ser atribuída, tanto ao grande aumento do espaçamento, quanto à estrutura desordenada das camadas da argila. Em qualquer dos casos, o desaparecimento do espaçamento intercamada d001 no difratograma de XRD pode ser visto como uma dispersão homogênea das lâminas de argila e formação de nanocompósitos esfoliados (VANUCCI, 2005). Portanto pode-

se concluir que o método de síntese proposto neste trabalho não inviabilizou a obtenção de nanocompósitos esfoliados.

Tabela 27: Valores das distâncias interplanares nos NWPUs

Amostra	2 θ (°)	d (nm)	Amostra	2 θ (°)	d (nm)
BRANT Ca⁺²	5,90	1,50	BRAPA Na⁺	6,35	1,39
B1BT0,5%	6,70	1,32	B1BP0,5%	5,65	1,56
B1BT1,5%	6,90	1,28	B1BP1,5%	5,95	1,48
B1BT2,5%	-	-	B1BP2,5%	7,25	1,22

BRANT = BT, BRAPA = BP, B1 = Bloco 1 (100% PPG e NCO/OH = 1,5),

(-) Não houve pico específico,

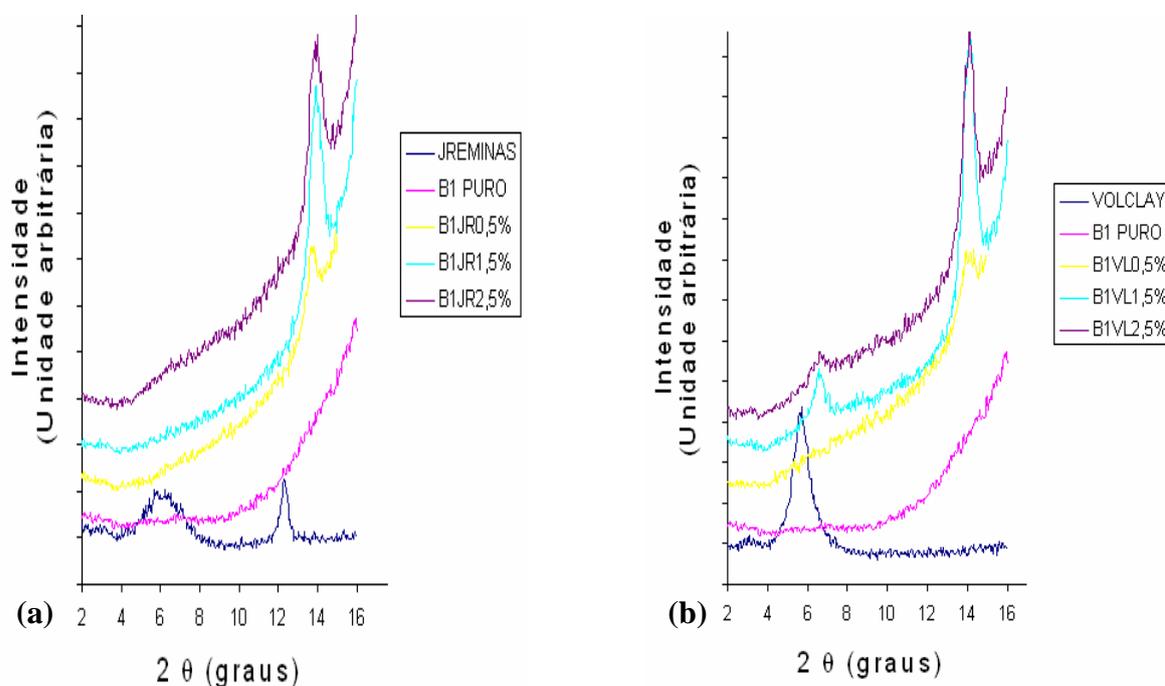


Figura 43: Difratogramas de raios-x dos NWPUs Bloco 1 (a) com JREMINAS e (b) VOLCLAY

Alguns picos, de menor intensidade, podem ser observados nas NWPUs da argila Volclay 1,5% e 2,5% (provavelmente devido a uma deslaminção ineficiente) e da argila Brant (mesmos teores) em função da sua natureza cálcica que conforme o esperado não possuía tendência a assumir grande espaçamento basal.

Tabela 28: Valores das distâncias interplanares nos NWPUs

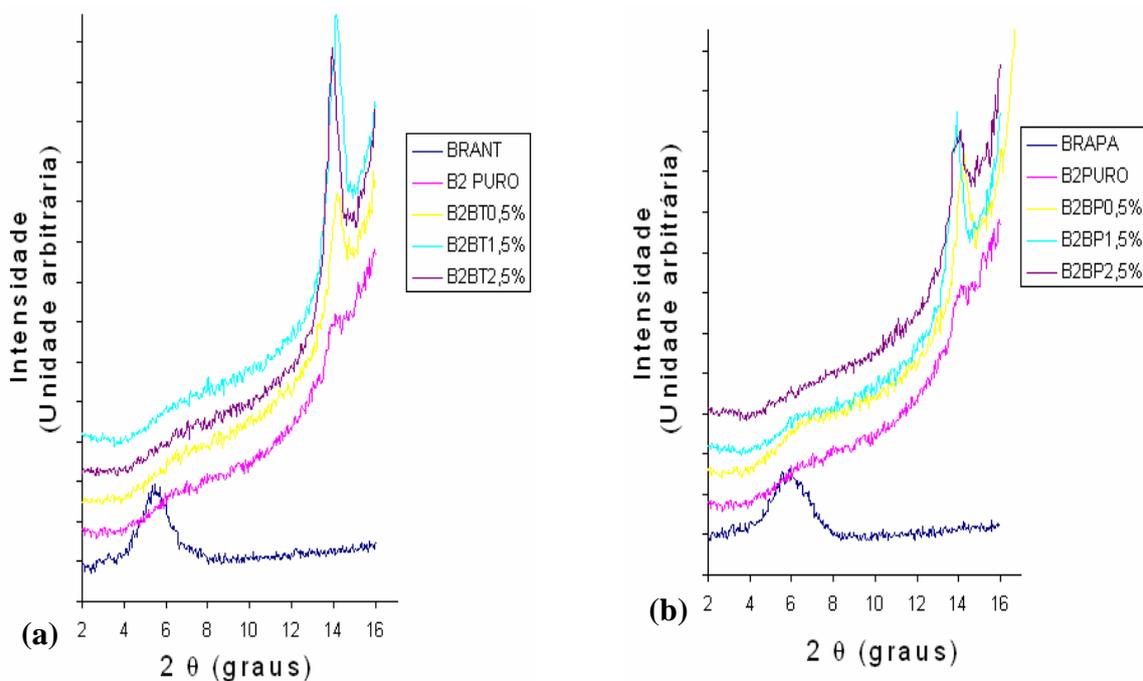
Amostra	2 θ (°)	d (nm)	Amostra	2 θ (°)	d (nm)
JREMINAS Na⁺	5,70	1,55	VOLCLAY Na⁺	5,75	1,53
B1JR0,5%	6,70	1,32	B1VL0,5%	-	-
B1JR1,5%	-	-	B1VL1,5%	6,70	1,32
B1JR2,5%	-	-	B1VL2,5%	6,80	1,30

JREMINAS = JR, VOLCLAY = VL, B1 = Bloco 1 (100% PPG e NCO/OH =1,5),

(-) Não houve pico específico,

Análise do NWPUs do Bloco 2

Na avaliação do Bloco 2, as estruturas apresentaram-se muito melhor esfoliadas, em virtude de não se ter observado nenhum pico ou elevação das curvas quando comparado ao Bloco 2 das dispersões puras (WPU Bloco 2). Os difratogramas de raios-x do sistema WPU/argila encontram-se na Figura 44 (a,b,c e d) respectivamente:



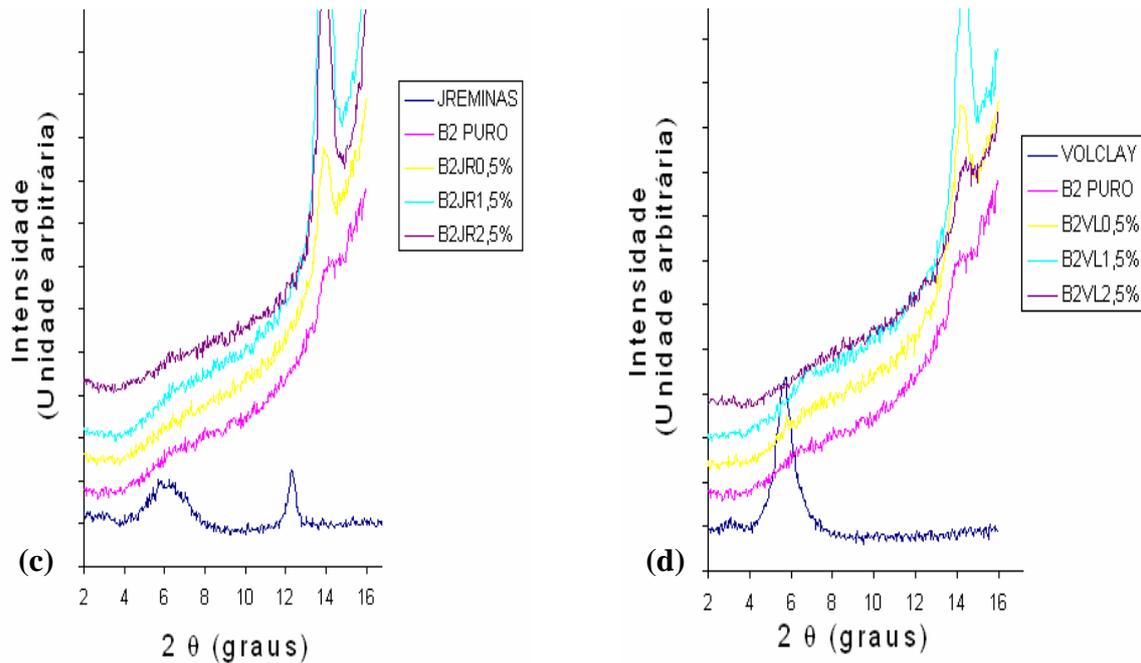


Figura 44: Difratogramas de raios-x dos NWPUs Bloco 2 (a) com BRANT, (b) BRAPA, (c) JREMINAS e (d) VOLCLAY

Análise do NWPU do Bloco 3

No Bloco 3, Figura 45 (a, b, c e d), foi observado que os NWPU da argila BRANT teor 1,5%, não sofreu esfoliação suficiente ou sofreu reagregação das lamelas de argila produzindo um pico em $2\theta = 6,90^\circ$ ($d_{001} = 1,27\text{nm}$). Entretanto, os demais apresentaram o mesmo perfil do Bloco 3 puro (WPU Bloco 3), apresentando estruturas similares aos nanocompósitos esfoliados encontrados na literatura.

Ayres (2006) relata que apesar de as argilas terem sido incorporadas sob forma de dispersão aquosa e, nesse caso, suas camadas já se encontrarem separadas por hidratação, pode-se concluir que interações polares fortes do tipo ligações de hidrogênio são críticas para a formação de nanocompósitos intercalados e especialmente esfoliados.

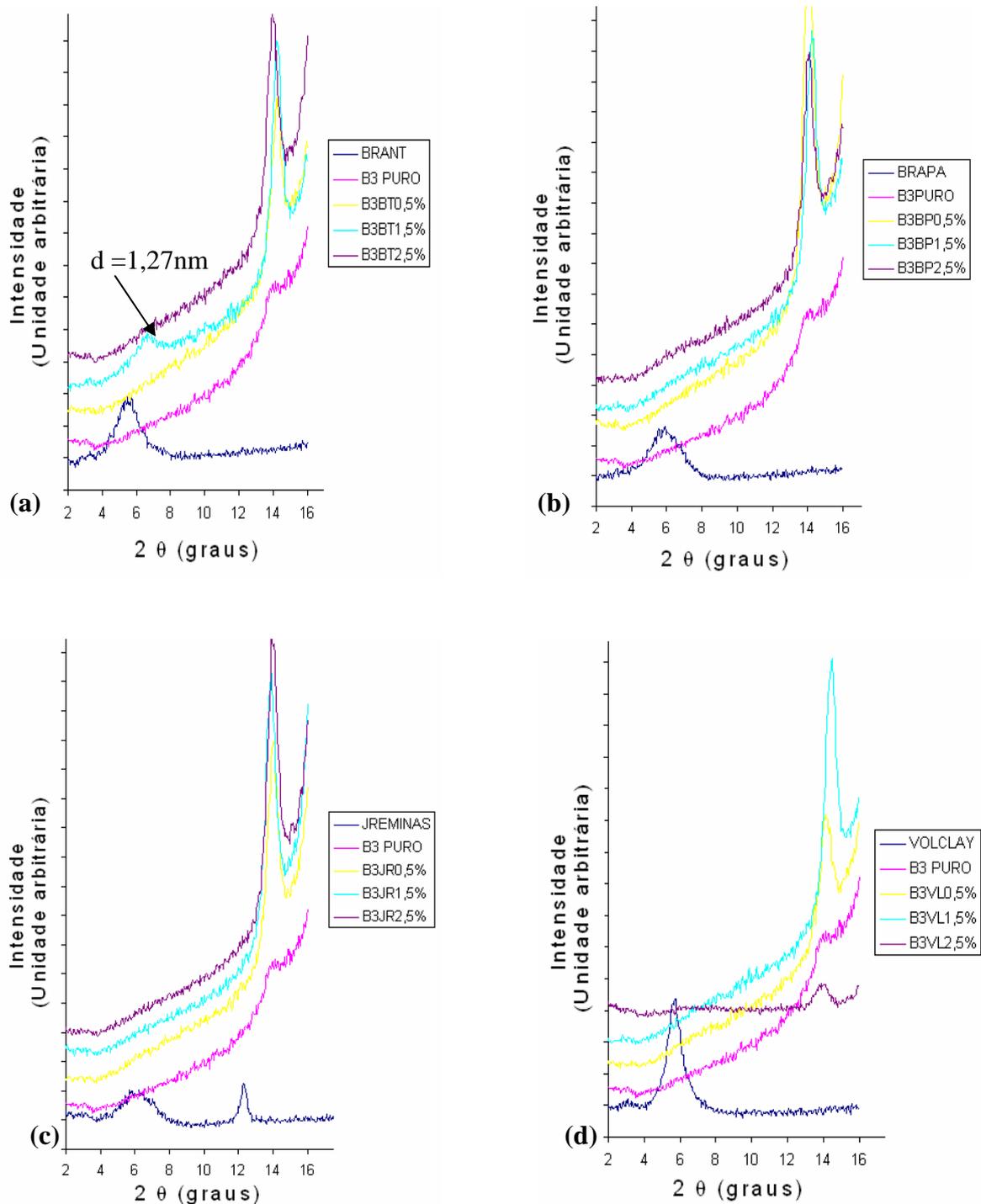


Figura 45: Difratomogramas de raios-x dos NWPUs Bloco 3 (a) com BRANT, (b) BRAPA, (c) JREMINAS e (d) VOLCLAY

Segundo Hwang & Wei (2004), as composições com MMT que mostraram um pico entre 6 e 7 graus, indicaram reagregação de camadas de argila, o que foi atribuído ao excesso de argila ou à ineficiência do processo de separação das lamelas.

De um modo geral, os resultados obtidos revelam que de fato os nanocompósitos produzidos com as argilas de natureza sódica mostraram pelo que já foi discutido anteriormente, maior possibilidade de intercalação e esfoliação.

Entretanto, apesar da deslaminação menos eficiente e também da maior sedimentação observada, verificou-se-se que foi possível produzir nanocompósitos de estrutura também intercalada ou esfoliada (em menor grau) com argilas de natureza cálcica. A diferença observada não foi tão significativa a ponto de invalidar a sua utilização, fator importante devido ao custo dessa argila que é muito menor.

5.4.3 Avaliação dos filmes obtidos por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é um método que informa basicamente os tipos de ligações químicas presentes nas moléculas. Na análise de poliuretanos, um dado relevante é o desaparecimento da banda de NCO livre (em torno de 2265 cm^{-1}) e o aparecimento da banda de N-H, na faixa de 3000 a 3400 cm^{-1} . Essas bandas indicam que a reação foi completa e o poliuretano foi formado (EBRAHIMI *et.al*, 2006; SUBRAMANI *et. al*, 2004).

A região da carbonila tem sido bastante investigada em diversos estudos. A carbonila uretânica possui frequência de absorção na faixa de 1696 a 1702 cm^{-1} e a banda correspondente à carbonila ureica pode corresponder à frequência mais baixa, na faixa de 1636 a 1684 cm^{-1} .

Além disso, vale ressaltar que as carbonilas ureicas associadas por ligações de hidrogênio podem ser relacionadas a absorções na faixa de 1640 a 1660 cm^{-1} ; enquanto que carbonilas ureicas não-associadas por ligações de hidrogênio podem ser relacionadas à absorção em 1695 cm^{-1} (SILVA *et al*, 2006; SUBRAMANI *et al*, 2003; DELPECH,1996).

O grau de ligações de hidrogênio, responsáveis pela atração entre segmentos rígidos e flexíveis dos WPU, também pode ser quantificado por essa técnica. Kuan *et al* (2004) relata que o grau de ligações hidrogênio pode ser avaliado pela determinação do valor da frequência de estiramento dos picos correspondentes às bandas N-H e C=O dos grupos ureicos e uretânicos, que, quando estão ligados por ligações de hidrogênio, têm seus picos deslocados para valores mais baixos.

Espectros dos filmes obtidos a partir das dispersões puras (WPU)

As principais bandas de absorção dos filmes produzidos nesta dissertação são apresentadas na Figura 46 e o detalhamento das mesmas na Tabela 29.

Os espectros das dispersões revelam uma tendência das bandas do Bloco 2 ao deslocamento para regiões de menor número de onda em relação ao Bloco 1 com o mesmo poliols empregado. A Figura 46 apresenta, além do espectro, uma ampliação (detalhe) desse deslocamento.

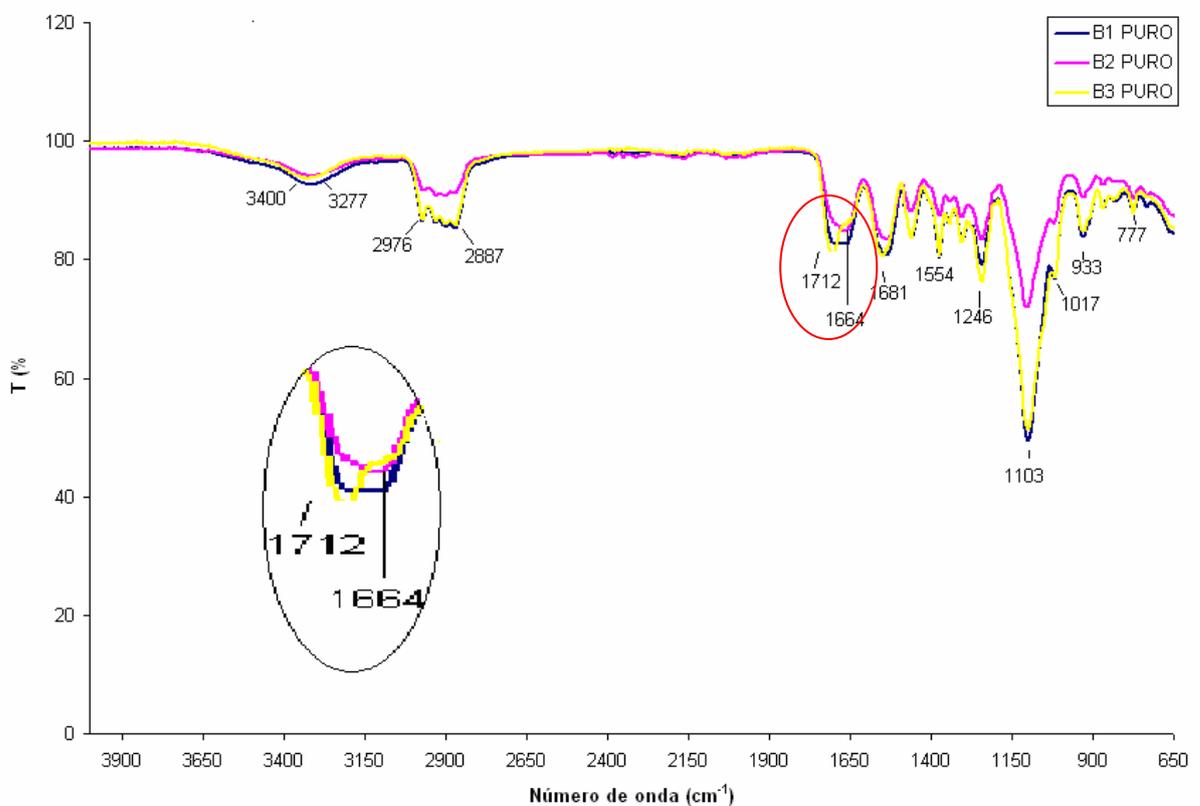


Figura 46: Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes de WPU, Blocos 1, 2 e 3

Tabela 29: Principais bandas de absorção para os grupamentos identificados nos filmes de WPU's (SANTOS, 2007; ALMEIDA, 2007; DELPECH, 1996; SILVERSTAIN *et al*, 1991)

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupamento	Modo vibracional
3320-3335	N-H (uretano e ureico) em ligações de hidrogênio	Deformação axial
2850-2970	C-H (grupos metílicos, metilênicos, metínicos)	Deformação axiais, simétricas e assimétricas
1636-1715 (amida I)	C=O uretânica e ureica livres de ligações de hidrogênio	Deformação axial
1552-1558 (amida II)	C-N-H (ureico)	Deformação axial (CN) e angular (NH)
1449-1461	C-H (grupos metílicos e metilênicos)	Deformação angular
1367-1373	CH ₃ (metila)	Deformação angular simétrica
1239-1424	C-O-C	Deformação axial assimétrica
1098-1100	C-O (uretânico e éter)	Deformação axial

De acordo com os espectros de FTIR, foi possível observar, entre os Blocos 1 e 2, um desdobramento na região da carbonila. A maior razão NCO/OH (Bloco 2) favoreceu o aparecimento de uma banda de absorção mais intensa na região de menores números de onda (C=O ureicas).

Isso se deve provavelmente ao fato de que maiores razões NCO/OH requerem maiores quantidades de extensor de cadeia na formulação das reações, aumentando dessa forma o teor de ligações ureicas e proporcionalmente diminuindo o teor de ligações uretânicas.

Segundo Liu *et al* (2001), o deslocamento de bandas de absorção está associado à miscibilidade entre as fases rígida e flexível das cadeias poliuretânicas. A compatibilidade entre essas fases desloca a banda de absorção para números de

onda mais baixos. De acordo com esse fato a razão NCO/OH (2,0) favoreceu a miscibilidade entre as fases, das dispersões do Bloco 2.

Também foi observada a diminuição da intensidade das bandas do Bloco 2, o que poderia ser explicado pelo maior teor de ligações de hidrogênio ureicas e uretânicas presentes promovendo, desta forma, uma diminuição da movimentação ou liberdade molecular e, conseqüentemente, bandas de absorção menos intensas.

Na comparação entres os blocos 1 e 3 a inserção do copolímero não alterou de forma significativa a composição dos espectros de absorção.

Neste trabalho essa variação não foi detectada em função, provavelmente, do baixo teor de PEG inserido no copolímero.

Outros autores observaram que o aumento do teor de PEG, na cadeia de WPU, provocou um deslocamento gradual da banda de absorção das ligações N-H (3310-3325) para regiões de menores números de onda.

Espectros dos filmes obtidos a partir dos nanocompósitos (NWPU)

Em função da grande quantidade de amostras sintetizadas, foram selecionados apenas os filmes com teor de 0,5% de argila para observação por FTIR.

As Figuras 47 (a, b e c) apresentam os espectros dos NWPU e seus correspondentes sem argila (WPU). Verificou-se que, de um modo geral, não houve variação significativa no perfil dos espectros. Isto significa que não houve formação de novas ligações químicas nos nanocompósitos.

Um dado importante a respeito dos espectros dos nanocompósitos foi avaliado por Ayres (2006) que identificou, através de curvas de desconvolução das bandas de absorção dos NWPU, o alargamento da banda na região em torno de 1100cm^{-1} , correspondente às ligações éter, como sendo resultado da sobreposição das absorções muito próximas de C-O-C (éter) e Si-O (argila), já que a faixa para esta última fica em torno de 1044 a 915cm^{-1} .

Apenas no Bloco 1, foi possível observar o desdobramento da banda da carbonila após a incorporação da argila, deslocando o pico para valores de número de onda maiores como indica a Figura 47(a), apresentando dessa forma um perfil semelhante aos NWPU do Bloco 3.

Segundo Liu *et al* (2001), o deslocamento de bandas de absorção está associado à miscibilidade entre as fases rígida e flexível das cadeias poliuretânicas. A compatibilidade entre essas fases desloca a banda de absorção para números de onda mais baixos.

Pattanayack & Jana (2005) observaram que um maior teor de argila em um poliuretano à base de poliéter impedia a formação das ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos, contribuindo para perturbar a separação da microfase entre os domínios poliuretânicos, reduzindo o grau de separação de fases do sistema e, dessa forma, deslocando as bandas de absorção para valores mais altos.

Esses estudos confirmam o comportamento dos espectros das dispersões dos Blocos 1 e 3 (Figura 47 a e c), que apresentaram deslocamento dos picos da carbonila para valores mais altos evidenciando a perturbação causada pela argila nas ligações de hidrogênio das cadeias de NWPU.

No Bloco 2 não houve variação no perfil dos espectros (Figura 47b), provavelmente porque a maior razão NCO/OH (maior número de ligações ureicas) deve superar, em termos de intensidade de interações intermoleculares, a perturbação causada pela argila.

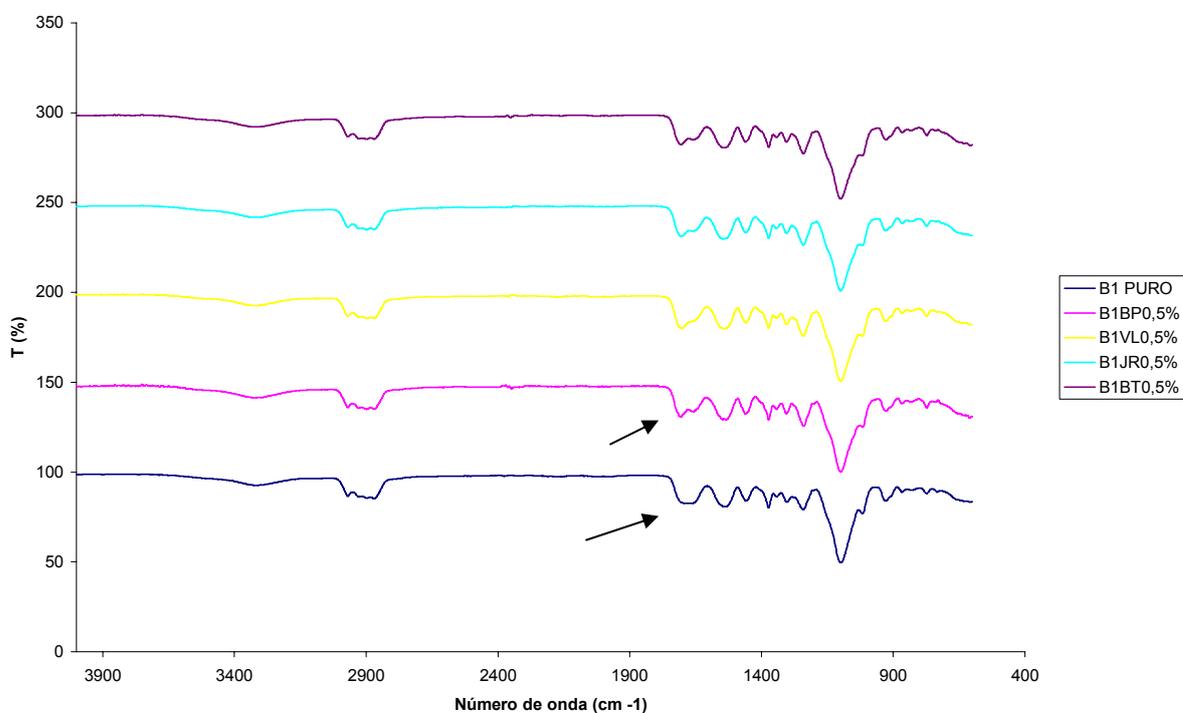


Figura 47 (a): Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes de WPU e NWPU do Bloco 1 com teor de 0,5% de argilas: BP (Brasgel PA), VL (Volclay), JR (Jreminas), BT (Brasgel NT)

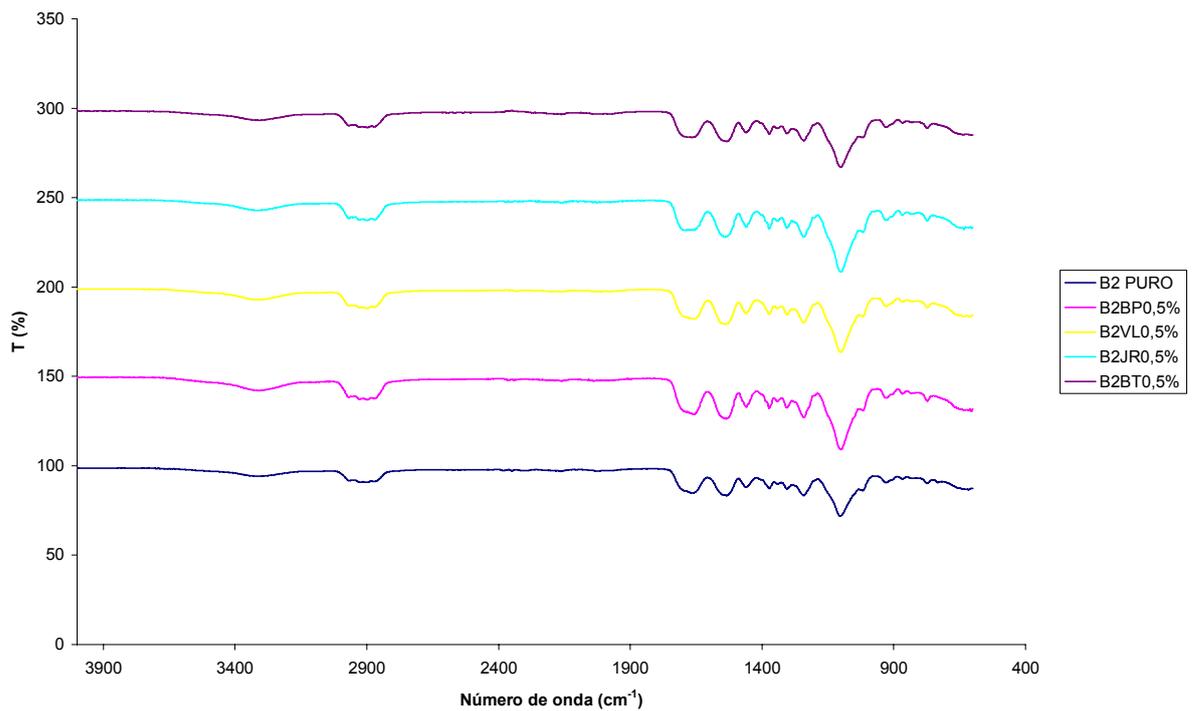


Figura 47 (b): Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes de WPU e NPU do Bloco 2 com teor de 0,5% de argilas: BP (Brasgel PA), VL (Volclay), JR (Jreminas), BT (Brasgel NT)

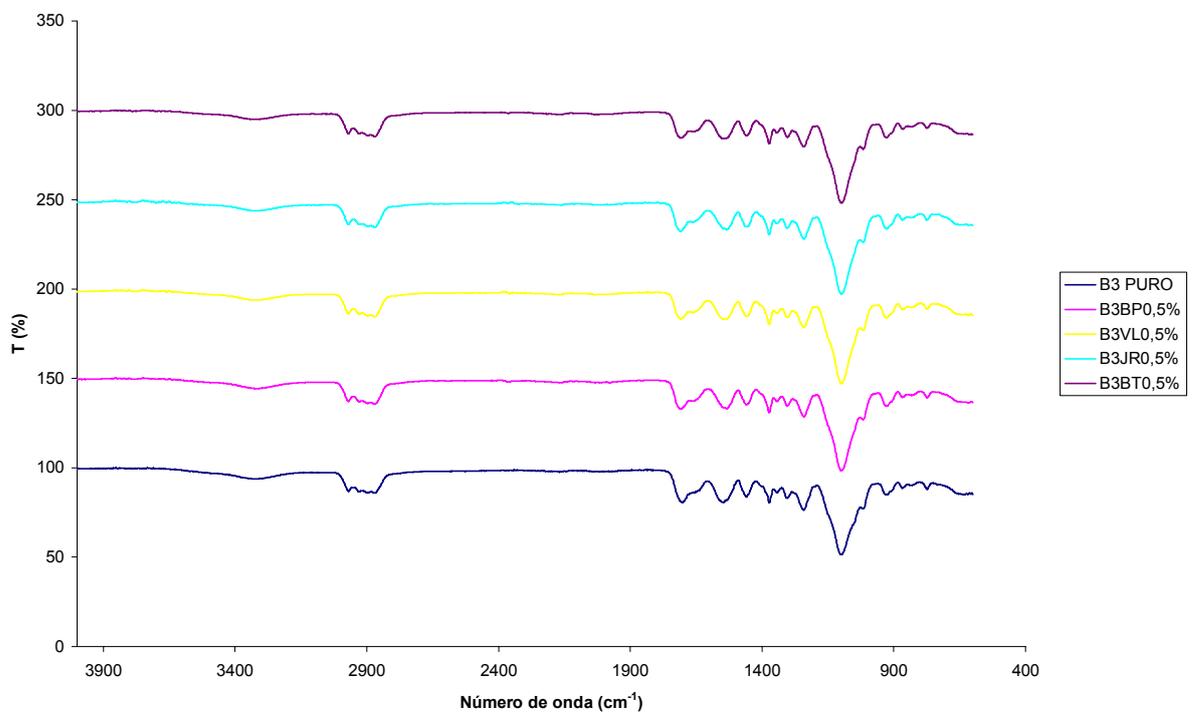


Figura 47 (c): Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes de WPU e NPU do Bloco 3 com teor de 0,5% de argilas: BP (Brasgel PA), VL (Volclay), JR (Jreminas), BT (Brasgel NT)

5.4.4 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) tem sido usada amplamente para estudar, entre muitos aspectos, a superfície de fratura de polímeros. Essas superfícies podem ser obtidas por meio de ensaios mecânicos padrões, realizados na amostra; ou por fraturas reais, ocorridas durante o uso do artefato e por fraturas propositalmente realizadas a baixa temperatura, etc. A técnica de SEM é utilizada para avaliar fatores como tamanho, distribuição de tamanho/ adesão das partículas de carga na matriz polimérica e relacionar o comportamento mecânico do material com a sua estrutura (Escócio, 2006).

Nesta dissertação foram empregadas para avaliação de superfície de fratura, a microscopia eletrônica de varredura (SEM), a fim de verificar principalmente a dispersão da carga na matriz e a modificação de sua microestrutura.

- ✓ Análise de superfície de fratura dos filmes a partir das dispersões puras (WPU's)

As micrografias de cada Bloco de formulações WPU's são apresentadas nas Figuras 48 e 49, a fim de facilitar a comparação das alterações nos outros Blocos em relação ao Bloco 1.

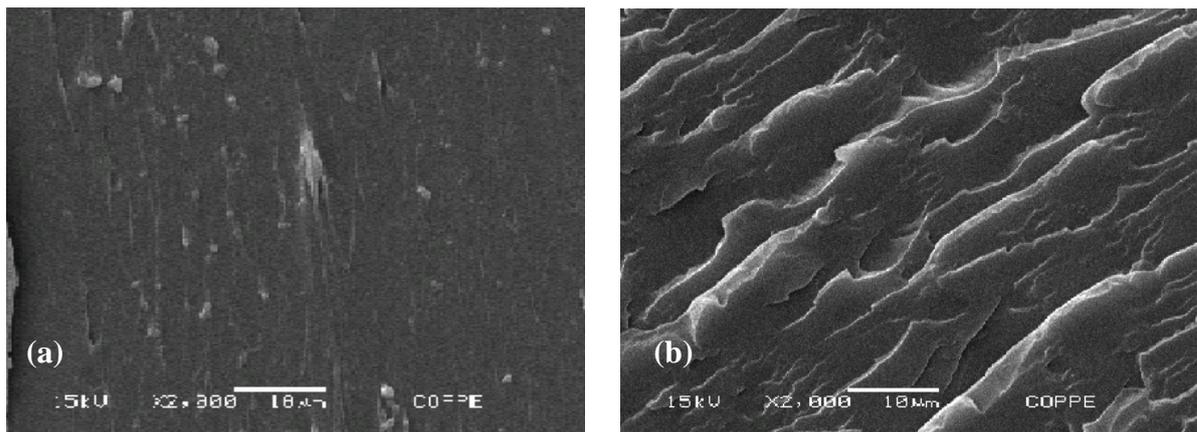


Figura 48: Micrografias de SEM para os WPU's, (a) Bloco 1 e (b) Bloco 2, com aumento de 2000x

Na Figura 48(a) é possível observar que o Bloco 1 apresenta uma superfície de fratura mais lisa, relacionada a um perfil de materiais mais frágeis (deformação

mais plástica) do que o Bloco 2, que apresenta o perfil de superfície de fratura de materiais mais rígidos (camadas mais esfoliadas e com maior profundidade).

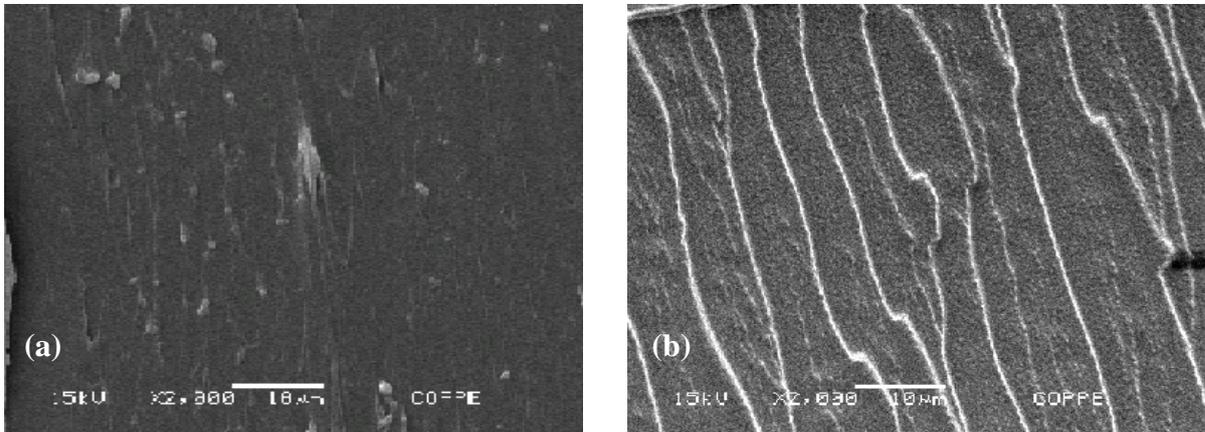


Figura 49: Micrografias de SEM para as NWPUs (a) Bloco 1 e (b) Bloco 3 com aumento de 2000x

Na Figura 49(b) a entrada do copolímero parece ter provocado certa organização das cadeias, provocando uma ligeira tendência à diminuição da plasticidade em função das microfases, mais evidenciadas na micrografia do Bloco 3.

✓ NWPUs - análise de superfície de fratura por SEM

As Figuras 50 (a, b, c) apresentam as micrografias dos três blocos (B1, B2 e B3) em comparação com os filmes sem (WPU) e com argila (NWPU) no teor 0,5%.

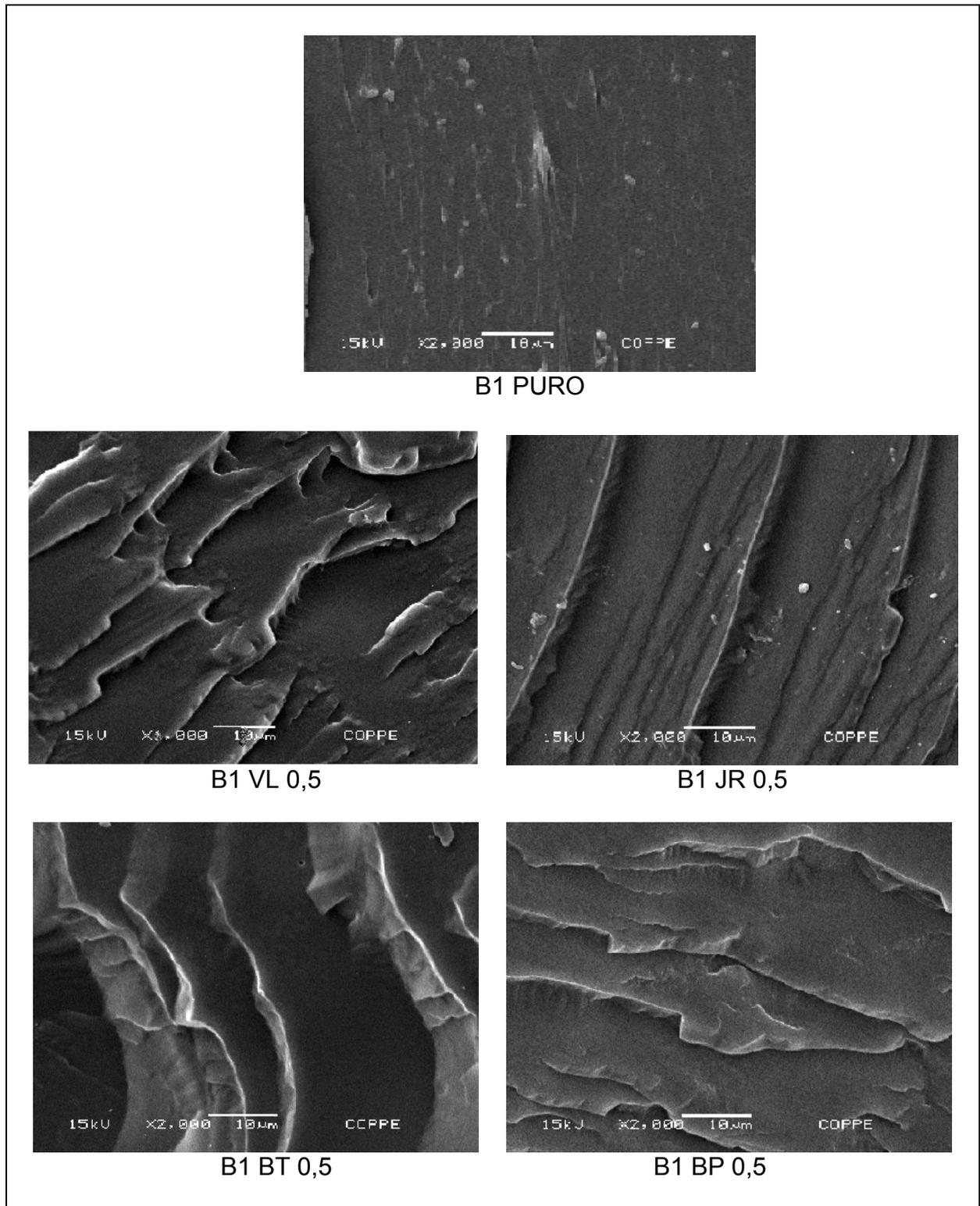


Figura 50 (a): Micrografias obtidas com aumento de 2000x dos filmes WPU e NWPU do Bloco1

A presença das argilas no Bloco 1, de um modo geral, provocou nos filmes deformação de perfil mais rígido, em função da ruptura ter causado esfoliação da matriz, o que não foi observado no filme sem argila (B1 PURO- WPU Bloco1).

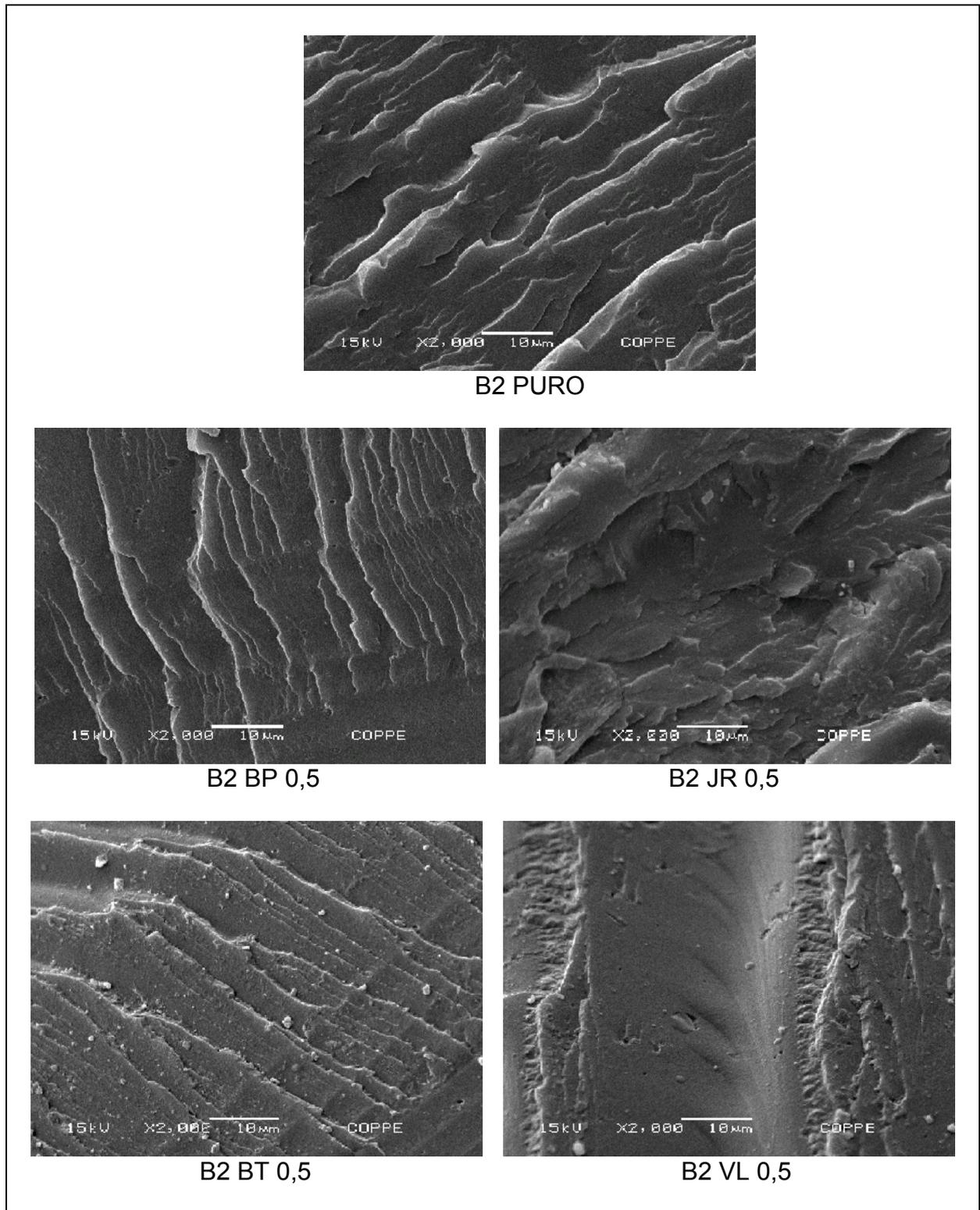


Figura 50 (b): Micrografias obtidas com aumento de 2000x dos filmes WPU e NWPU do Bloco 2

Nos perfis apresentados para o Bloco 2, não se observou modificação da microestrutura em termos de comportamento dútil/rígido, mas foi possível perceber

que houve uma certa organização da fratura produzida na maioria dos filmes das NWPU, atribuída à presença das argilas.

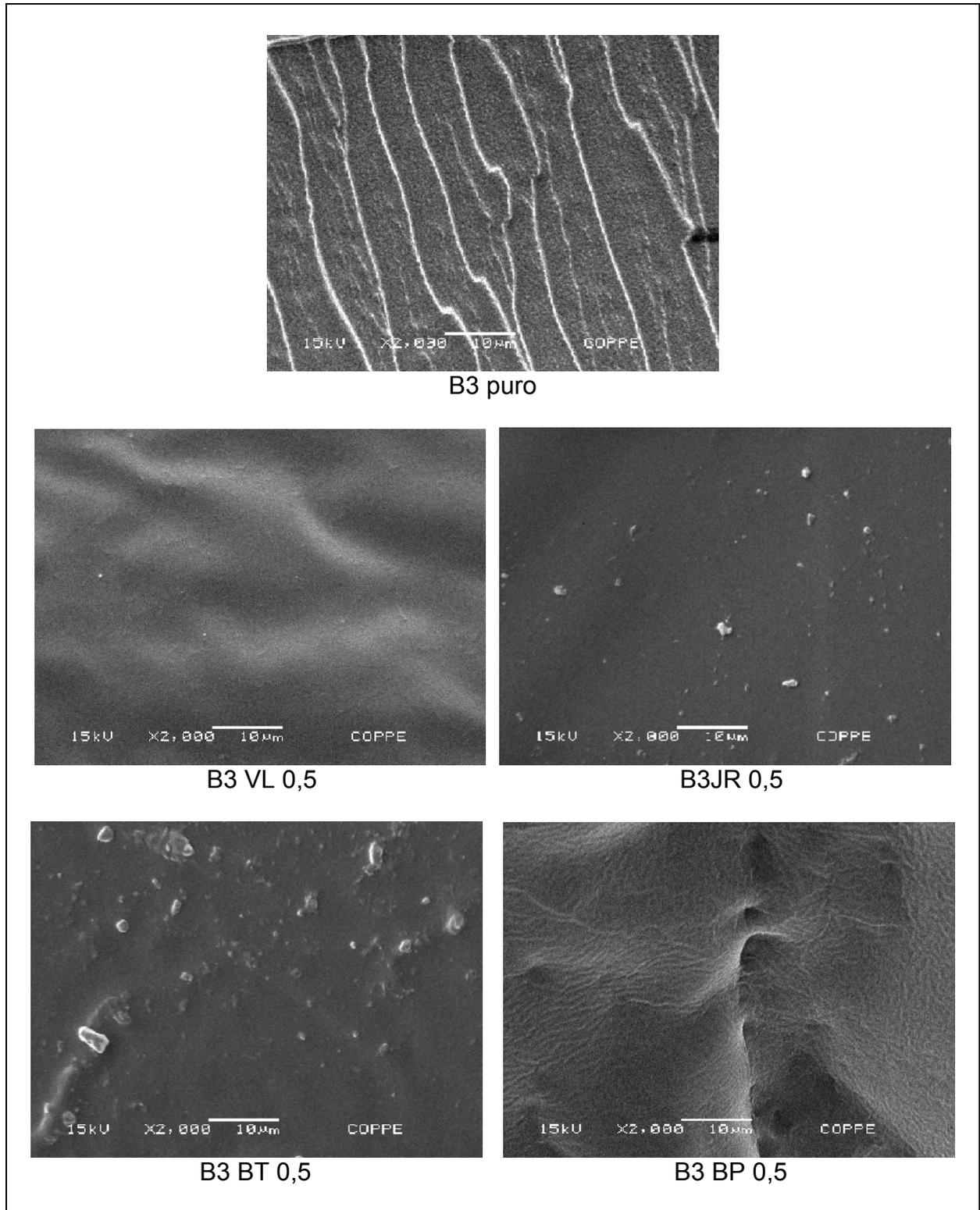


Figura 50 (c): Micrografias obtidas com aumento de 2000x dos filmes WPU e NWPU do Bloco3

Na micrografia do Bloco 3 Puro (WPU), observou-se que a presença do copolímero promoveu apenas uma maior segregação entre as fases no momento da fratura, entretanto o perfil ainda está relacionado ao de um material mais frágil (sem esfoliações profundas e bem definidas).

Nos NWPUs do Bloco 3, a inserção das argilas promoveu apenas o desaparecimento dessa segregação, não modificando portanto, o comportamento do material frente à fratura.

As micrografias seguintes apresentam as variações da microestrutura de fratura dos três blocos em função do aumento do teor de argila nas formulações. As Figuras 51 (a, b e c) apresentam as micrografias separadas por blocos.

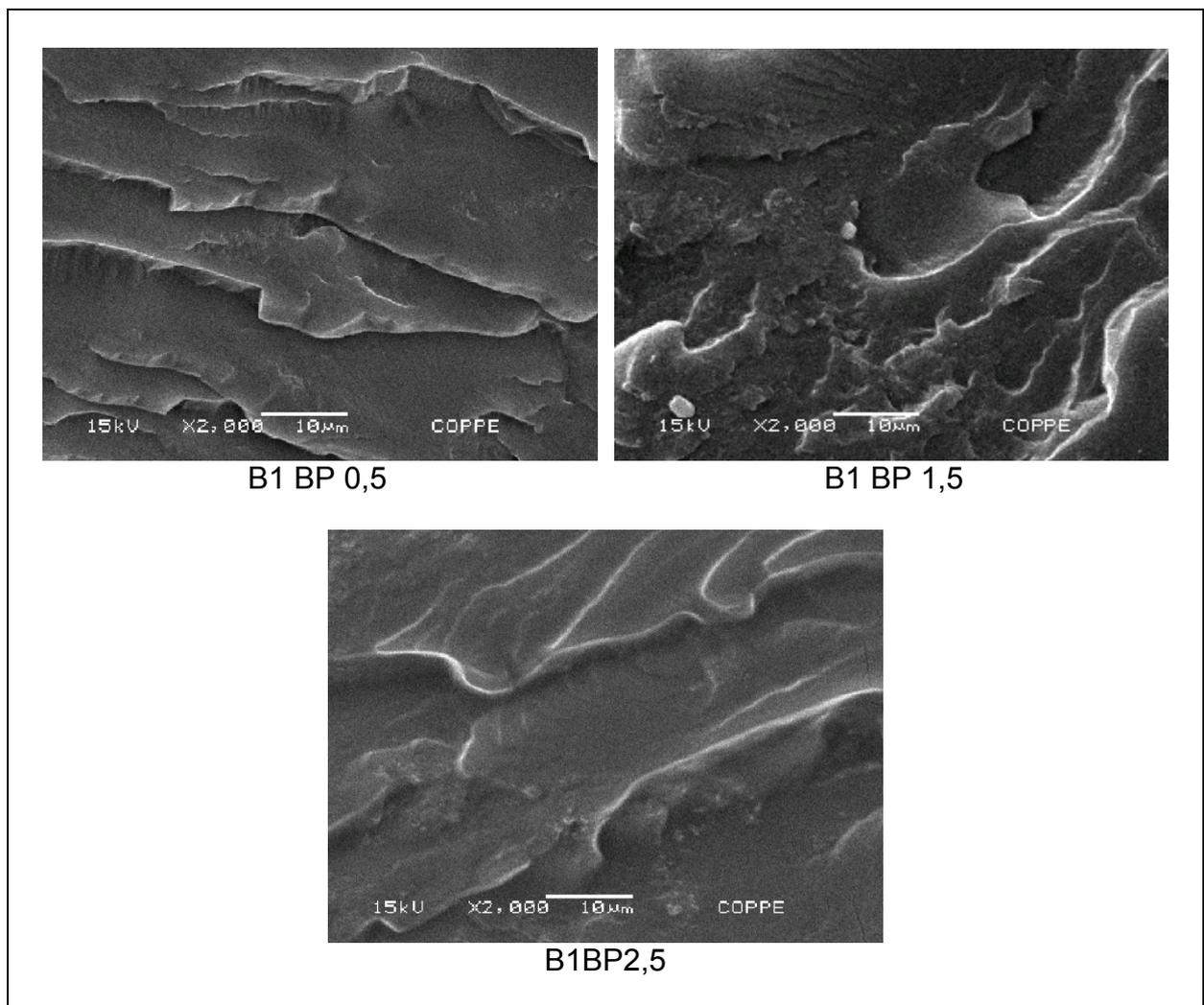


Figura 51(a): Micrografias obtidas com aumento de 2000x dos filmes WPU e NWPUs do Bloco1

As micrografias possibilitaram observar que, a estrutura que mostra maior organização no momento da fratura no bloco 1 é a que possui o menor teor de argila (0,5%).

No Bloco 2 foi observada uma grande proximidade nos perfis obtidos entre os teores 0,5 e 2,5% , entretanto no teor 1,5% foi observada a mesma desorganização da matriz no momento da fratura, verificada no Bloco1.

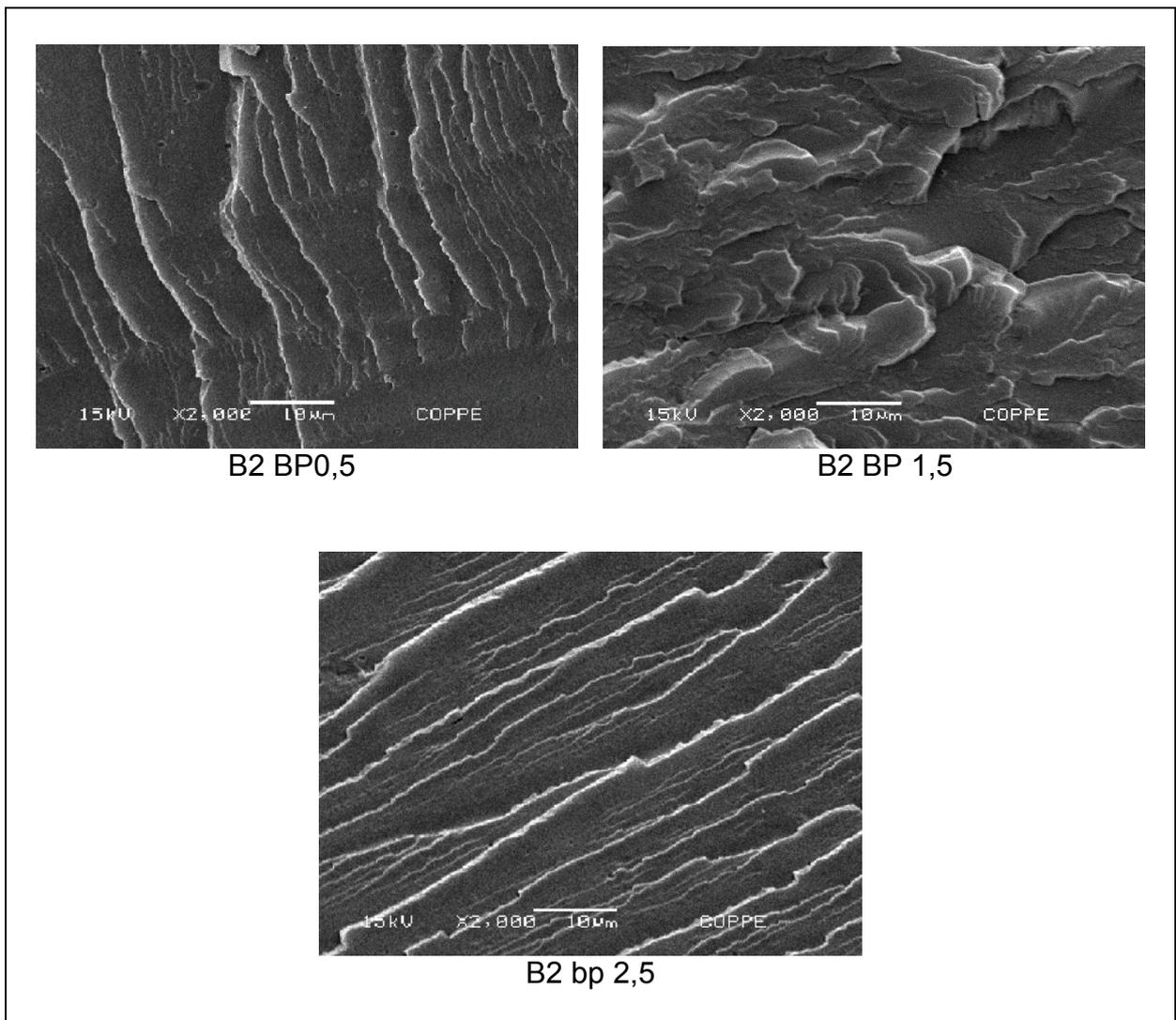


Figura 51(b): Micrografias obtidas com aumento de 2000x dos filmes WPU e NWPUs do Bloco2

No Bloco 3 é possível observar que o aumento do teor de argila provocou a formação de alguns aglomerados na matriz dos NWPUs.

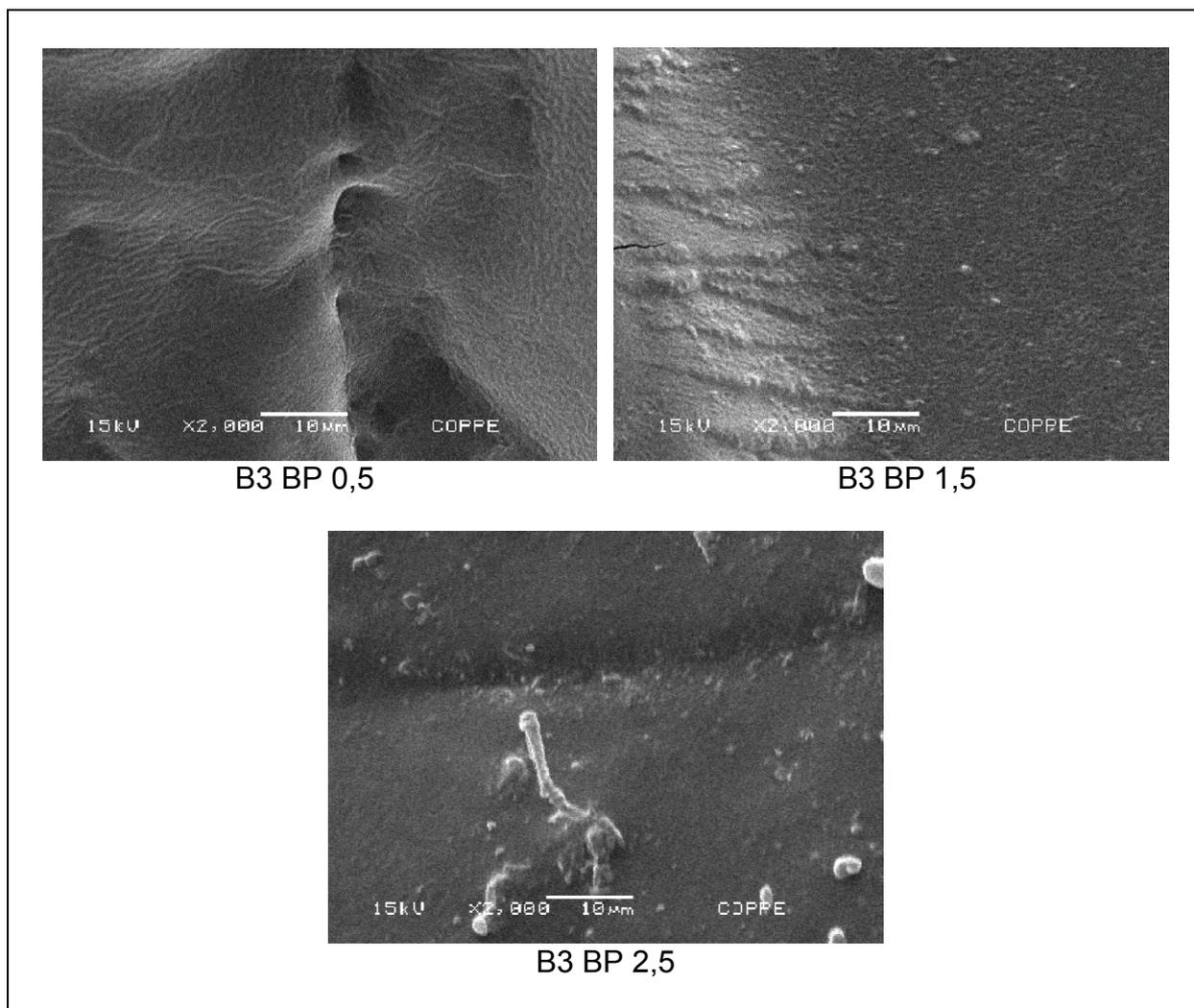


Figura 51 (c): Micrografias obtidas com aumento de 2000x dos filmes WPU e NWPU do Bloco3

As micrografias das amostras fraturadas por criogenia revelaram boa homogeneidade nos nanocompósitos quando comparadas às micrografias do WPU de cada Bloco, não foram observadas a presença de grandes aglomerados de argila, o que mostra que houve uma boa dispersão da argila na matriz, mas não permite dizer o grau de esfoliação ou intercalação obtido, sendo para isso necessária a realização de análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e/ou microscopia de força atômica (AFM).

5.4.5 Avaliação dos filmes de nanocompósitos (NWPU) por termogravimetria (TG)

Os poliuretanos são copolímeros segmentados, que consistem de grupos alternados de segmentos rígidos e flexíveis. A estabilidade térmica desses elastômeros termoplásticos não é elevada, e o mecanismo de degradação é muito

complexo devido à variedade de produtos gerados no processo, o que normalmente é melhor verificado com auxílio das derivadas das curvas de TG (DTG). (COUTINHO *et al* 2009,2003,2000).

Os picos das derivadas possibilita a identificação das temperaturas nas quais a velocidade de decomposição do respectivo estágio é máxima ($t_{m\acute{a}x}$).

Coutinho *et al* (2008), avaliaram o comportamento frente à degradação térmica dos WPU's em diferentes formulações e concluíram que para formulações com o mesmo polioli (PPG), o aumento da razão NCO/OH diminuiu a temperatura de degradação inicial e a inserção do copolímero no poliuretano aumentou a estabilidade do WPU's (Tabela 30).

Tabela 30: Dados obtidos a partir das curvas de TG e DTG de WPU's (COUTINHO *et al*, 2008)

Razão NCO/OH / (%) PPG	Ti (°C) ¹	Tmáx (°C) ² (1° estágio)*	Tmáx (°C) ² (2° estágio)**
1,7 / 100	216	250	375
2,5 / 100	208	250	379
1,7 / 50*	218	257	383

(*) 50% de EG-b-PG

1 – Ti = Temperatura inicial de degradação;

2 – Tmáx = Temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima;

(*) 1° estágio de degradação das ligações ureicas e uretânicas e

(**) 2° Estágio de degradação dos polióis;

Esse comportamento, segundo diversos estudos, pode ser atribuído ao aumento do número de ligações ureicas e uretânicas, que apresentam mais baixa resistência térmica. Os estágios subsequentes da degradação correspondem aos segmentos flexíveis, formados pelos polióis (Coutinho *et al*, 2003).

Coutinho & Delpech (2000) relataram que a degradação térmica dos WPU's se dá primeiramente por um processo de despolicondensação, cuja temperatura inicial de degradação (T_{onset}) é aproximadamente 250°C. Geralmente, observa-se um perfil bimodal, onde a primeira etapa está relacionada aos segmentos rígidos.

Santos (2007) observou que, de uma forma geral, a presença de copolímero em Bloco contendo EG melhorou a resistência térmica das amostras de WPU, pois

em suas formulações o teor de 25% de EG no copolímero provocou certa rigidez nas cadeias de WPU, em função de um maior empacotamento (cristalinidade) desses grupos não ramificados.

Uma das principais alterações observadas em nanocompósitos é o aumento da resistência à degradação térmica das composições poliméricas em função da presença da nanocarga. Chuayjuljit *et al* (2008) avaliaram que além da maior densidade e maior resistência à compressão, os nanocompósitos de PU com MMT apresentaram maior estabilidade térmica. A temperatura inicial de degradação (T_{onset}) aumentou de 290°C (PU puro) para 301°C em nanocompósitos de PU com MMT, e o aumento desse valor também foi observado em função do maior teor de argila empregado na formulação.

O aumento da estabilidade térmica pode ser explicado, segundo o autor, pela presença da argila que impediu a expansão do calor de forma mais acelerada limitando uma futura degradação.

Os resultados da análise termogravimétrica das composições de NWPU com MMT hidrofílicas obtidos neste trabalho são mostrados na Figura 52. A degradação térmica das composições ocorre em duas etapas, conforme descrito por KIM *et al*, 2002.

A estabilidade térmica é melhorada por meio da incorporação das as argilas utilizada nesse estudo. Entretanto, o maior aumento foi observado nas formulações que continham as argilas BRAPA e JREMINAS (ambas nacionais).

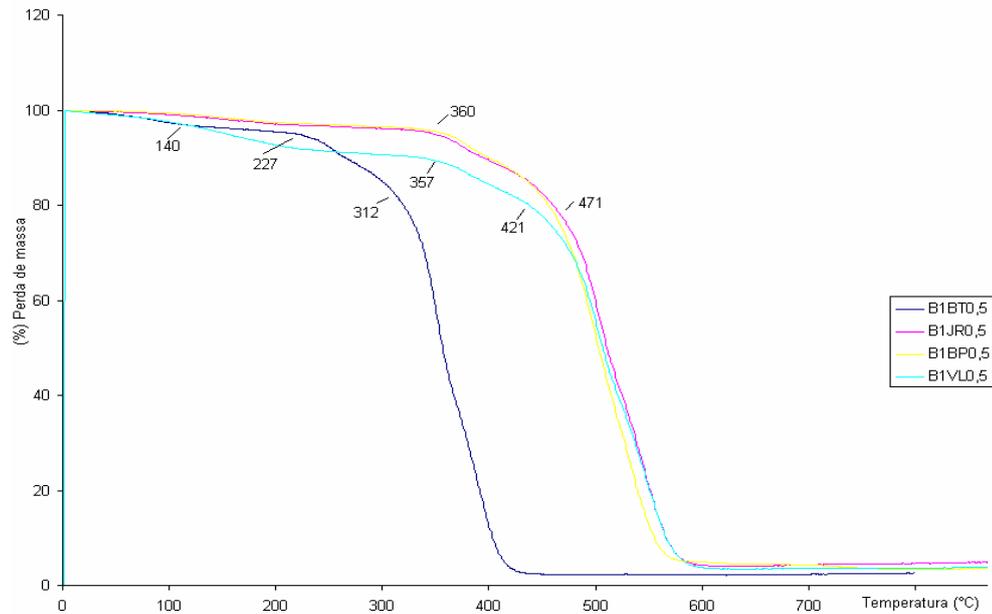


Figura 52: Comportamento dos NWPU do Bloco1, frente à degradação térmica

Como era de se esperar os poliuretanos do Bloco 2, com maiores teores de segmentos rígidos, tiveram menores valores para (T_{onset}), mesmo com a inserção das argilas, em comparação com os materiais doo Bloco 1.

Mas em comparação com valores obtidos para WPU na literatura (Coutinho *et al*, 2008; Almeida, 2007), em todas as formulações, a incorporação das argilas provocou maior estabilidade térmica e o comportamento observado entre as argilas JREMINAS e BRAPA foi mantido.

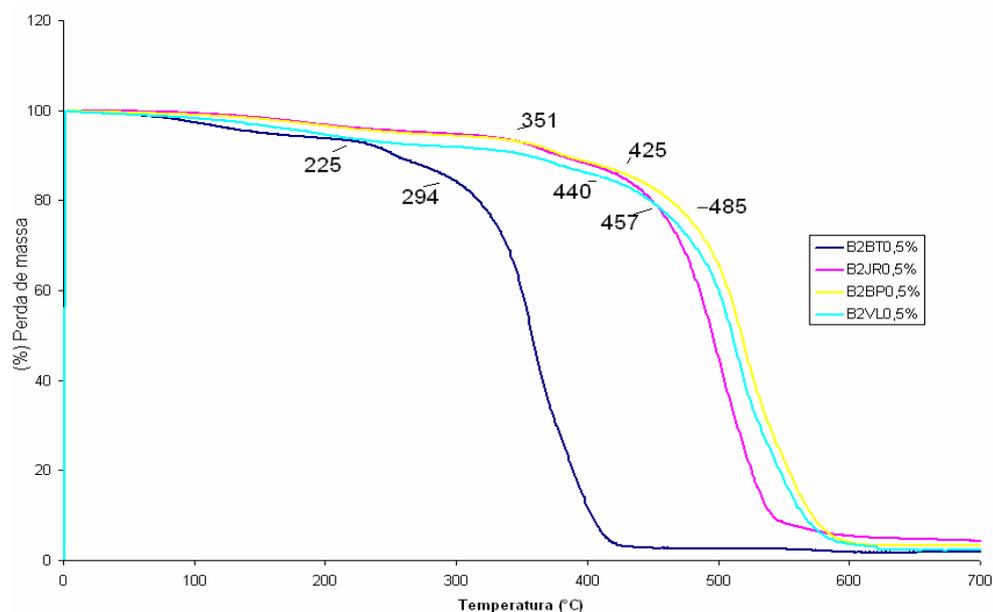


Figura 53: Comportamento dos NWPU do Bloco2, frente à degradação térmica

Na avaliação do efeito do teor de argila, observou-se que não houve variação significativa frente à degradação, conforme mostrado na Figura 53 (a e b).

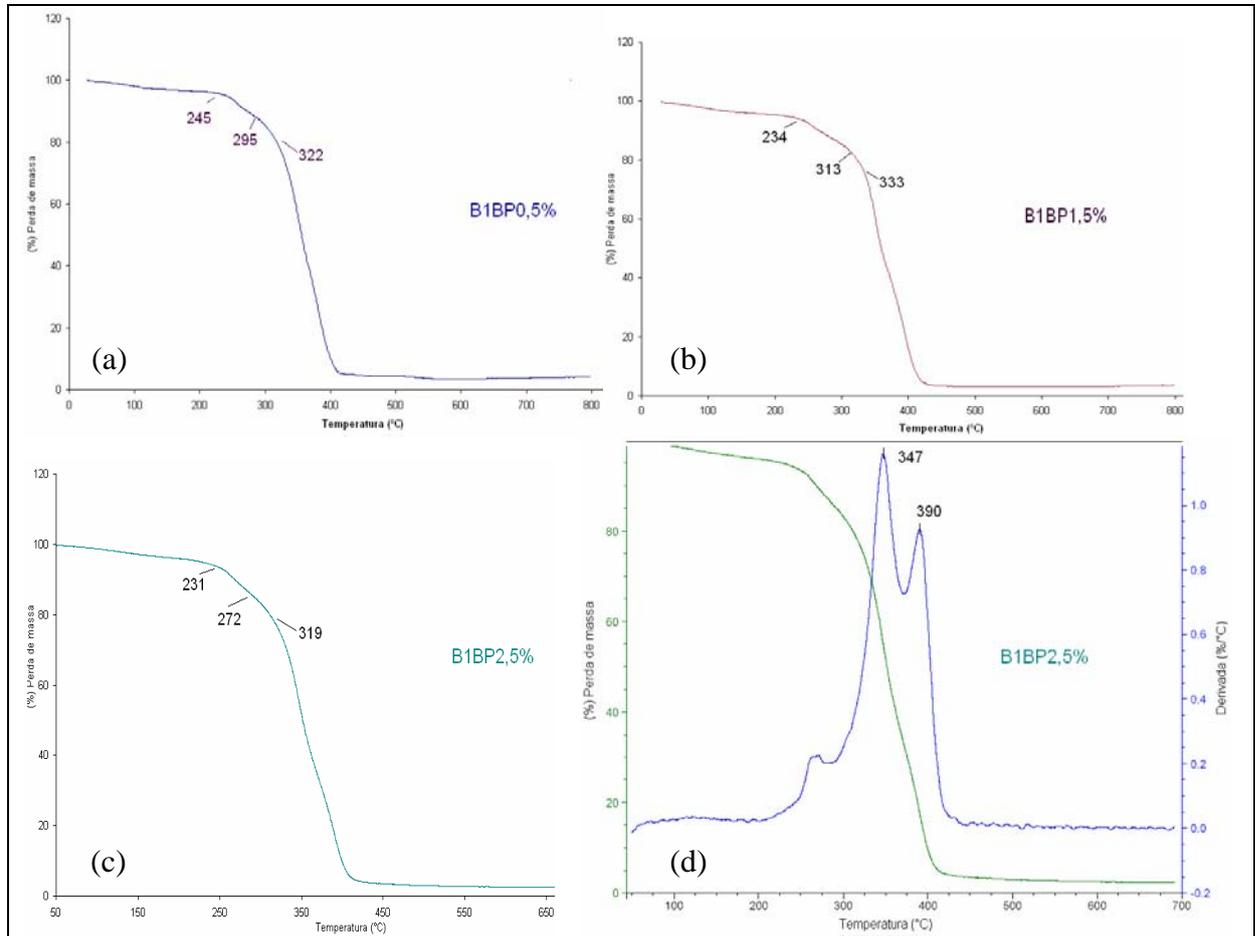
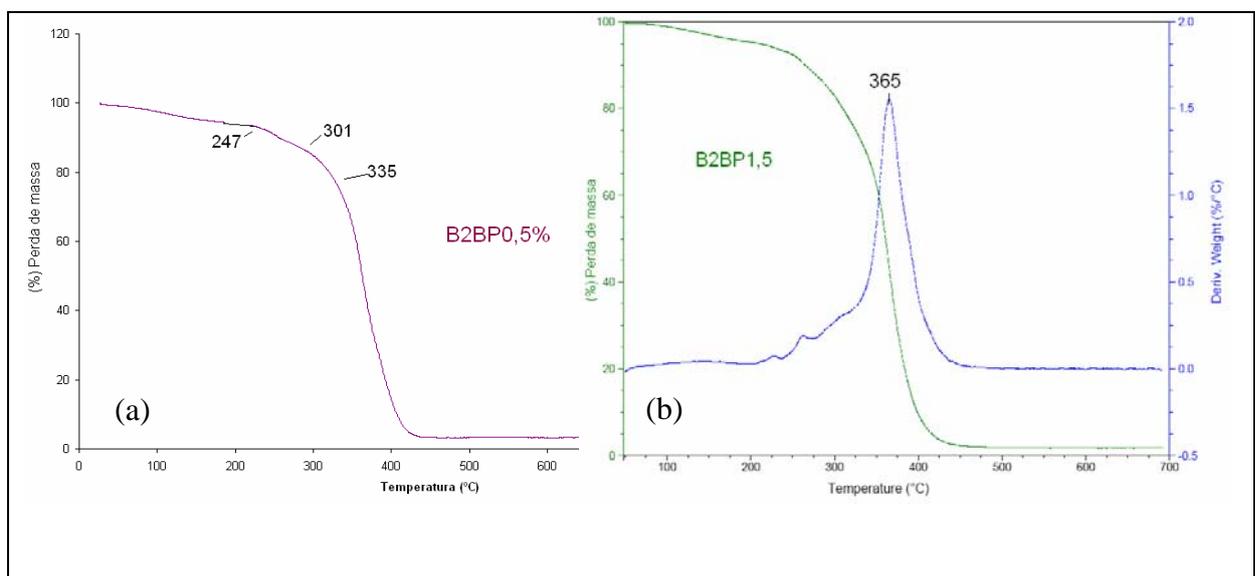


Figura 53 (a): Curvas de TG em (a,b e c) e DTG em (d) dos NWPU's com diferentes teores da argila BRAPA no Bloc01



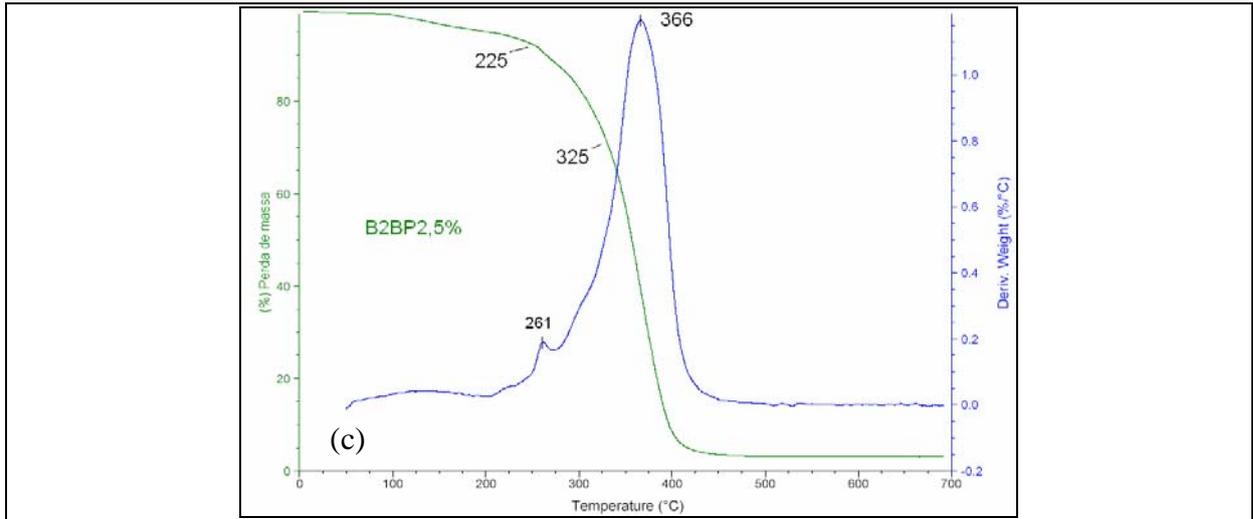


Figura 53 (b): Curvas de TG em (a) e DTG em (b e c) dos NWPUs com diferentes teores da argila BRAPA no Bloco2

Estima-se que para os poliuretanos do Bloco 3 a temperatura inicial de degradação dos NWPUs seja ainda maior, pois de acordo com os estudos desenvolvidos por Almeida (2007), a incorporação do copolímero EG-b-PG aumenta a estabilidade térmica das formulações em função do EG. A energia de ligação C-C na estrutura dos polímeros diminui com a substituição de hidrogênios por grupos alquila nas cadeias, conforme a sequência a seguir: $-\text{CH}_2\text{-CH}_2 > -\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3) > -\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2-$ (MADORSKY E STRAUS, 1959).

5.4.6 Avaliação mecânica dos filmes de WPU e NWPU

Neste trabalho a avaliação mecânica foi conduzida de acordo com o item 4.6.4.1 desta dissertação, pelo ensaio de tração, que fornece a tensão na ruptura e o alongamento na ruptura. As Tabelas 31 (a, b e c) mostram os resultados das propriedades mecânicas (alongamento e tensão na ruptura) para os Blocos 1, 2 e 3 respectivamente.

Tabela 31 (a): Resultados obtidos para o ensaio de tração para WPU e NWPU do Bloco 1

Amostra	Propriedades Mecânicas	
	Alongamento na ruptura (%)	Tensão na ruptura (MPa)
Bloco 1		
WPU (B1 puro)	488	8
B1VL0,5	462	15
B1JR0,5	448	15
B1BP0,5	386	16
B1BT0,5	416	16
B1VL1,5	442	12
B1JR1,5	470	17
B1BP1,5	425	14
B1BT1,5	ND	ND
B1VL2,5	450	13
B1JR2,5	388	12
B1BP2,5	445	18
B1BT2,5	458	15

(ND) Não determinado - filme com muitas bolhas

Tabela 31 (b): Resultados obtidos para o ensaio de tração para WPU e NWPU do Bloco 2

Amostra	Propriedades Mecânicas	
	Alongamento na ruptura (%)	Tensão na ruptura (MPa)
WPU (B2 puro)	300	21
B2VL0,5	ND	ND
B2JR0,5	166	21
B2BP0,5	245	23
B2BT0,5	70	26
B2VL1,5	ND	ND
B2JR1,5	121	23
B2BP1,5	135	25
B2BT1,5	ND	ND
B2VL2,5	ND	ND
B2JR2,5	60	11
B2BP2,5	ND	ND
B2BT2,5	ND	ND

(ND) Não determinado - filme muito quebradiço

Tabela 31 (c): Resultados obtidos para o ensaio de tração para WPU e NWPU do Bloco 3

Amostra	Propriedades Mecânicas	
Bloco 3	Alongamento na ruptura (%)	Tensão na ruptura (MPa)
WPU (B3puro)	60	1,5
B3VL0,5	60	2
B3JR0,5	200	4
B3BP0,5	320	4
B3BT0,5	60	1,5
B3VL1,5	400	5,0
B3JR1,5	400	4,5
B3BP1,5	60	2,5
B3BT1,5	35	1,2
B3VL2,5	450	7,0
B3JR2,5	ND	ND
B3BP2,5	60	1,7
B3BT2,5	380	4,5

(ND) Não determinado - filme com muitas bolhas

Avaliação do comportamento mecânico das WPUS

De uma forma geral, na estrutura dos poliuretanos termoplásticos (TPU), os domínios rígidos lhes conferem resistência mecânica e os segmentos flexíveis são os responsáveis pelas características elastoméricas (COUTINHO *et al*, 2004).

Chattopadhyay & Raju (2007) observaram diferentes comportamentos mecânicos em função da variação da estrutura química dos polióis e dos diisocianatos, que promoveram alterações na compatibilidade entre segmentos rígidos e flexíveis alterando, dessa forma, as propriedades mecânicas.

De acordo com os resultados obtidos nesse trabalho observou-se que os filmes gerados a partir das dispersões puras, ou seja, sem argila (WPU) do Bloco 1, apresentaram maior alongamento em função do maior teor de segmentos flexíveis, provenientes do PPG, conforme o esperado,

O Bloco 2 apresentou maior resistência à tração em função do maior teor de ligações de hidrogênio e segmentos rígidos.

Em relação ao Bloco 3, a diminuição do alongamento na ruptura já era esperada. Entretanto, os resultados apresentam de um modo geral, perda, em todos os aspectos; apresentando um perfil mais frágil com menor resistência e elasticidade para estas formulações.

Avaliação do comportamento mecânico dos NWPUS

Kim *et al* (2002) observaram, em seus estudos com NWPUs, que maiores teores de nanocarga aumentavam a tensão e diminuía o alongamento na ruptura. Além disso, os autores também verificaram que na comparação entre formulações com e sem argila observa-se um significativo aumento da tensão na ruptura dos nanocompósitos. Este estudo confirma os resultados obtidos com os filmes nesta dissertação.

Um dado interessante foi o comportamento observado durante o ensaio com as formulações que continham a argila Volclay. Em quase todos os corpos de prova, independente do teor desta argila presente na formulação, percebia-se visualmente que o corpo de prova cristalizava durante a tração, ficando totalmente rígido e opaco.

As argilas que promoveram o melhor desempenho mecânico na maioria dos filmes testados, mais uma vez, foram a BRAPA (Brasgel PA) e a JREMINAS. Este resultado associado aos anteriores permite concluir que houve um maior sinergismo dessas nanopartículas com as dispersões aquosas de poliuretanos.

5.4.7 Absorção de água dos filmes vazados

Os resultados dos testes de absorção de água, feitos em duplicata, tanto dos WPU's quanto dos NWPUs, são apresentados a seguir. A Figura 54 mostra o percentual de absorção de água do WPU's dos Blocos 1, 2 e 3, em 20 dias.

As Tabelas 32 (a, b e c) relacionam os valores médios referentes ao percentual de absorção de água de todos os filmes vazados. O período máximo de análise foi de 20 dias (com intervalos de análise a cada 5 dias) em função de não se ter observado nenhuma variação significativa após este tempo.

Avaliação da absorção de água dos WPU

A baixa resistência à água é uma das principais desvantagens dos poliuretanos.

Estudos anteriores apresentaram, em média, percentuais em torno de 60 a 130% para formulações contendo maior teor de copolímero EG-b-PG (com 25% de EG) e 19 a 80% (com 7% de EG).

Kim e Lee (1994) ao produzirem WPU com IPDI e diferentes polióis (PTMG, PPG e PEG) observaram que a inserção de 20 % de PEG nas formulações provocou um aumento no inchamento dos filmes em água aumentando de 200% em apenas 24 horas. Os autores recomendaram que o PEG só devesse ser utilizado nas formulações de WPU, sob a forma de copolímeros contendo também segmentos mais hidrofóbicos, como o PPG, devido à sua alta sensibilidade à água.

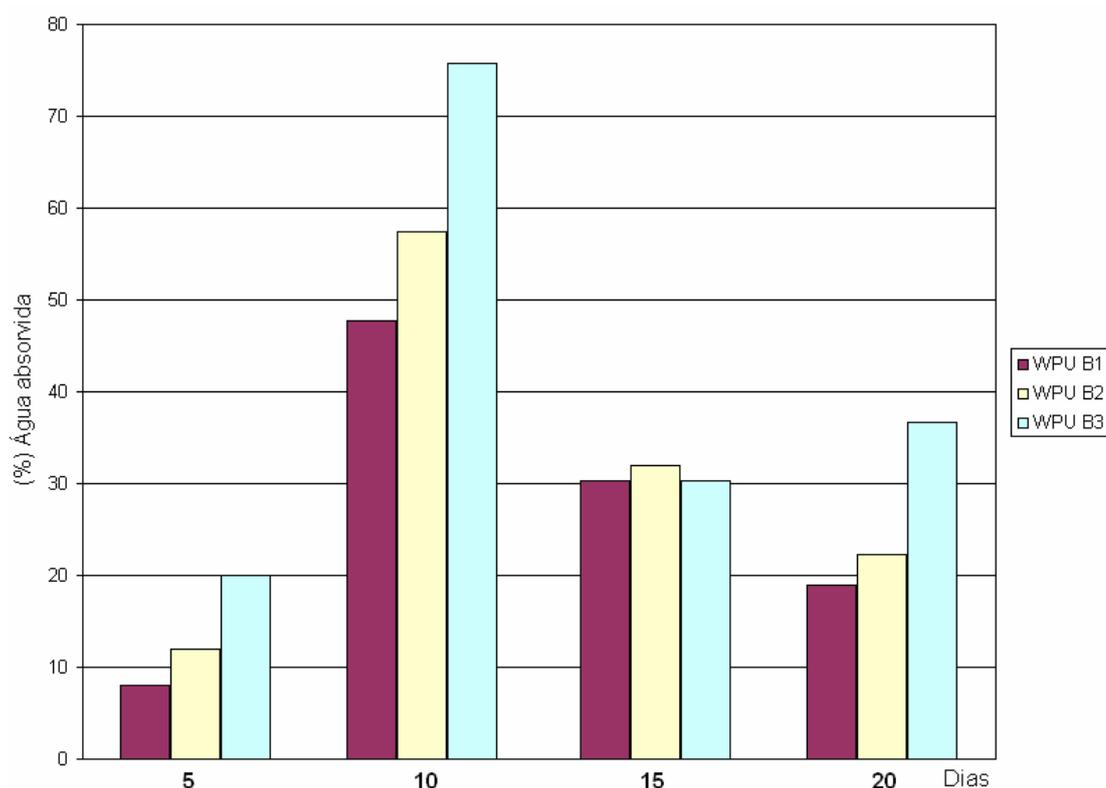


Figura 54: Percentual de absorção de água do WPU dos Blocos 1, 2 e 3, em 20 dias

Como era de se esperar, os filmes do Bloco 3 foram os que mais absorveram água, mostrando sua baixa resistência em função da presença de EG, altamente hidrofílico.

Entre os Blocos 1 e 2, a variação foi pouco significativa. Entretanto o pequeno aumento na absorção de água do Bloco 2 também era esperado em função do maior teor de segmentos rígidos de caráter mais hidrofílico, o que permitiu maior interação com a água.

Avaliação da absorção de água dos NWPUs

As Tabelas 32 (a, b e c) apresentam o percentual médio de absorção de água de todos os filmes preparados neste trabalho (WPU e NWPU).

Tabela 32 (a): (%) Água absorvida dos filmes do Bloco 1

Bloco 1	(%) Água absorvida
WPU (B1 puro)	75,80
B1VL0,5	87,70
B1JR0,5	100,0
B1BP0,5	93,60
B1BT0,5	86,10
B1VL1,5	67,40
B1JR1,5	110,0
B1BP1,5	109,0
B1BT1,5	220,00
B1VL2,5	130,20
B1JR2,5	190,10
B1BP2,5	83,70
B1BT2,5	130,00

Tabela 32 (b): (%) Água absorvida dos filmes do Bloco 2

Bloco 2	(%) Água absorvida
WPU (B2 puro)	30,20
B2VL0,5	35,00
B2JR0,5	27,40
B2BP0,5	42,70
B2BT0,5	40,10
B2VL1,5	50,00
B2JR1,5	22,00
B2BP1,5	27,60
B2BT1,5	53,80
B2VL2,5	31,10
B2JR2,5	31,00
B2BP2,5	82,40
B2BT2,5	44,20

Tabela 32(c): (%) Água absorvida dos filmes do Bloco 3

Bloco 3	(%) Água absorvida
WPU (B3 puro)	37,80
B3VL0,5	88,70
B3JR0,5	51,50
B3BP0,5	86,30
B3BT0,5	59,70
B3VL1,5	135,00
B3JR1,5	105,00
B3BP1,5	88,00
B3BT1,5	66,30
B3VL2,5	99,80
B3JR2,5	44,70
B3BP2,5	41,90
B3BT2,5	131,30

De acordo com os resultados obtidos verificou-se que a presença das argilas, de uma forma geral, também promoveu um aumento no percentual de absorção de água, em função de sua natureza hidrofílica, conforme o esperado.

Ayres (2006) atribuiu esse comportamento ao caráter hidrofílico dominante que suprimiu a capacidade de nanocargas de impedirem a difusão de água pela matriz polimérica.

Zhang *et al* (1996) avaliaram outro comportamento em função do uso de nitrocelulose como nanocarga. Uma redução de 33% foi observada em termos de redução da absorção de água em relação ao WPU, pois, nesse caso a nanopartícula atrapalhava a difusão da água por entre as cadeias.

Kim *et al* (2003) observou que quando se tratava de argila modificada (hidrofóbica), os filmes apresentavam uma menor absorção de água em relação ao WPU, resultado também observado por Chen & Hsu (1992).

6. CONCLUSÃO

1. As argilas sódicas apresentaram maior espaçamento interlamelar levando assim à obtenção de estruturas, no geral, mais esfoliadas. Além disso, este estudo mostra que é possível a produção de nanocompósitos parcialmente esfoliados a partir de argilas cálcicas.
2. Na avaliação do período de deslaminação das argilas o que favoreceu a menor sedimentação foi o de 24 horas, nas mesmas condições de temperatura e agitação.
3. Foram obtidos nanocompósitos à base de dispersões aquosas de poliuretanos, com argilas hidrofílicas MMT Na⁺, com estabilidade à sedimentação acima de seis meses.
4. Foi possível por meio, da metodologia empregada, desenvolver nanocompósitos de estrutura parcialmente esfoliada. Isso foi confirmado com base nos difratogramas de raios-x, inclusive para a argila MMT Ca²⁺ Brasgel NT.
5. Dentre as argilas empregadas neste estudo as argilas Brasgel PA e Jreminas foram as que apresentaram melhor desempenho em diferentes propriedades analisadas.
6. Apesar da obtenção da estrutura parcialmente esfoliada/intercalada obtidas nos nanocompósitos com a argila Brasgel NT, sua incorporação não foi efetiva em função da instabilidade frente à sedimentação, observada durante o período de seis meses.
7. Os filmes à base de nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água revelaram maior estabilidade térmica e maior resistência à tração para a maioria dos filmes analisados.

8. Os nanocompósitos com teor de argila acima de 1,5%, em relação à massa de prepolímero, apresentaram tendência à reagregação de parte da argila previamente dispersa.
9. Os filmes obtidos a partir do vazamento das dispersões aquosas, obtidas com maior razão NCO/OH, apresentaram maior rigidez, maior teor de sólidos totais e baixa resistência à absorção de água.
10. A proporção em equivalentes-grama de PPG/EG-b-PG igual a 50/50, com razão NCO/OH fixa (1,5), produziu filmes tanto de WPU's quanto NWPU's, em termos gerais, mais frágeis, pois apresentou menor resistência mecânica e à absorção de água.
11. A presença do copolímero, contendo EG, produziu dispersões com maior teor de sólidos totais em função de sua maior capacidade de penetrar nos espaços interlamelares das argilas, promovendo desse modo, maior estabilidade.
12. A inserção de 50% do copolímero em bloco à base de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico) (EG-b-PG), promoveu um aumento da viscosidade das dispersões, do tamanho de partícula e, em consequência disso, redução no teor de sólidos totais das formulações à base de dispersões aquosas poliuretâncias sem a presença de argilas (WPU's) analisadas.
13. A grande maioria das dispersões, puras WPU's e como nanocompósitos NWPU's, apresentou características de fluidos pseudoplásticos.
14. Os revestimentos obtidos a partir da aplicação das dispersões (WPU's e NWPU's) mostraram-se adequados como revestimentos e adesivos a substratos como: metal (alumínio), vidro, madeira, papel e cerâmica. No entanto, não apresentaram aderência a superfícies de polietileno e teflon.

15.A maioria dos revestimentos obtidos, a partir da aplicação das dispersões, mostrou-se homogêneo e transparente mesmo após a incorporação das argilas como nanocarga.

7. SUGESTÕES

1. Preparar dispersões com outros tipos de polióis com propriedades biodegradáveis.
2. Avaliar o desempenho de outras nanocargas na produção de nanocompósitos de poliuretanos dispersos água.
3. Avaliar nos materiais obtidos neste trabalho outras propriedades como permeabilidade a gases, resistência à abrasão, dureza e adesividade.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAI, B D; BROUTMAN, L J. Analysis and performance of fiber composites. 2.ed. EUA:John Wiley & Sons,1990. Acesso em 20 mar. 2008

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, proprieties and uses of new clas of materials. Materials Science and Engineering, v.28, p.1-6, mar. 2000.

ALMEIDA AL, GONÇALVES D, PINTO MR, AKCELRUD L. Síntese e caracterização de poliuretanos segmentados contendo blocos de peso molecular controlado. Parte2: Correlações entre morfologia e comportamentos térmicos e mecânico. Polímeros: Ciência e Tecnologia. v10, n 4, p193-201, 2000.

ALMEIDA RBL. Estudo do efeito da adição de poli(glicol etilênico-b-glikol propilênico) na formação de dispersões aquosas poliuretânicas à base de poli(glicol propilênico),133fl [dissertação]. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro. Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2007.

ALVES LS. Síntese e caracterização de poliuretano em dispersão aquosa à base de poli(óxido de propileno) e polibutadieno líquido hidroxilado [dissertação]. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano; 1999.

ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; SANTANA, L. N. L.; BARBOSA,R.; OLIVEIRA, A. D.; FERREIRA, H. S.; ARAÚJO, H. L. e Á'VILA Jr., M. M. - "Síntese e Caracterização de Argilas Organofílicas a partir de Diferentes Sais Quaternários de Amônio visando sua Utilização em Nanocompósitos", in: Anais do 48o Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 1, Curitiba - PR , 2004.

ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; SANTANA, L. N. L.; BARBOSA,R.; Oliveira, A. D; ARAÚJO, H. L. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon 6. Parte 1: comportamento mecânico, Polímeros, v.16, n.1, 2006.

ARAÚJO, MCC– Nanocompósitos elastoméricos – Monografia de especialização, Programa de pós-graduação em polímeros, UERJ, 2006.

ASIF A, SHI W, SHEN X, NIE K. Physical and thermal properties of UV curable waterborne polyurethane dispersions incorporating hyperbranched aliphatic polyester of varying generation number. Polymer, v.46, p.11066–78, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS - ASTM "D 570-63, EASTON, 1979 - standard methods of test for water absorptions of plastics".

AYRES E, ORÉFICE RL, MANSUR HS. Avaliação estrutural via SAXS de poliuretanos derivados de dispersões aquosas modificados com nanocomponentes inorgânicos. VIII Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo: 2005.

AYRES E, ORÉFICE RL. Nanocompósito de poliuretano/argila baseados na interação de dispersões aquosas de poliuretano e silicatos hidrofílicos. VIII Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo: 2005.

AYRES E, VASCONCELOS WL, ORÉFICE RL. Attachment of inorganic moieties onto aliphatic polyurethanes. *Material Research*, v.10, n.2, 2007.

AYRES E., ORÉFICE R.L., SOUSA D. Influence of Bentonite Type in Waterborne Polyurethane Nanocomposite Mechanical Properties. *Macromolecular Symposia*, v.1, p. 330 - 336, 2007.

AYRES E. Poliuretanos e nanocompósitos biodegradáveis derivados de dispersões aquosas projetados para aplicações biomédicas [tese]. Minas Gerais: Universidade Federal de Minas Gerais. Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Escola de Engenharia; 2006.

BACKUS, J. K.; BLUE, C. D.; BOYD, P. M. & SQUER, E. P. -“Polyurethane” em *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Raimond B. Seymour, John Wiley, London, V.11, 1987.

BAO L, LAN Y, ZHANG S. Synthesis and Properties of waterborne polyurethane dispersions with ions in the soft segments. *Journal of Polymer Research*,v.13,p507-14, 2006.

BEZERRA FO. Desenvolvimento de nanocompósitos de NBR com montmorilonita organofílica [dissertação]. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano; 2007.

BRASILEIRA DE EQUIPAMENTOS. São Paulo. Disponível em: <<http://www.braseq.com.br/pdf/brookfield.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2006.

BRETAS RES, D' AVILA MA. Reologia de Polímeros Fundidos. UFSCar. São Paulo: 2000.

CAO X, DONG H, LI CM. New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane. *Biomacromolecules*, v. 8, p.899-904, 2007.

CHANG, T. C.; WANG, Y. T; HONG, Y. S.; CHEN, H. B.; YANG, J. C; Organic-inorganic hybrid materials 7 : characterization and degradation of polyvinylimidazole-silica hybrids, *Polymer Degradation Stability*, v.69, n.3, p.317-322. 2000.

CHATTOPADHYAY DK, RAJU KVS. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. Progress in Polymer Science, India, 2007. Disponível em < doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003 >. Acesso em 05 jan. 2009.

CHEN TK, TIEN YI, WEI KH. Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites. Polymer, v.41, p1345-53, 2000.

CHEN Y, ZHOU S, YANG H, GU G, WU L. Preparation and characterization of nanocomposite polyurethane. Journal of Colloid and Interface Science, v.279, p.370-8, 2004.

CHEN, Y.; CHEN, Y. Aqueous Dispersions of Polyurethane Anionomers: Effects of counteraction. Journal of Applied Polymer Science, v.46, p. 435-443, 1992.

CHOI HS, NOH ST, CHOI KB. Effects of anionic center on properties of polyurethane anionomer dispersion. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v.5, n.1, p.52-8, 1999.

CHUANG, F.S.; TSEN, W.C.; SHU, Y.C. The effect of different siloxane chain- extenders on the thermal degradation and stability of segmented polyurethanes. Polymer Degradation Stability, v.84, p.69-77, 2004.

CHUAYJULJIT ,S MAUNGCHAREON, A; SARAVARI,O Preparation and Properties of Palm Oil-Based Rigid Polyurethane Nanocomposite Foams Journal of Reinforced Plastics and Composites published on November 27, 2008 as doi:10.1177/0731684408096949

COELHO, A.C. e SANTOS, P.S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão, Química Nova, v. 30, n. 5, p.1282-1294, 2007.

COLTHUP, N.B.; DAL Y, L.H.; WIBERLEY, S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, 1964.510 p.

COSTA CMS. Influência da percentagem de cerâmico, tamanho de grão e matriz polimérica nas Propriedades Dielétricas e Mecânicas de compósitos PZT-PVDF [dissertação]. Braga: Universidade do Minho. Área de Engenharia de Materiais. Escola de Engenharia; 2007.

COUTINHO, D LA - "Desenvolvimento de nanocompósitos PP/ bentonita através da técnica de intercalação por fusão". Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande (2003).

COUTINHO, F M B & Delpech, M C - Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-urea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. *Polymer Testing*, v. 19, n. 8, p.939-952, 2000.

COUTINHO, F M B.; Delpech, M C & Alves, LS Polyurethane Aqueous Dispersions Synthesis and Characterization Based on Hydroxy-terminated Polybutadiene and Different Diisocyanates. *Polímeros*, v. 12, n. 4, 2002 .

COUTINHO, F M B.; ALVES, L S; DELPECH, M C Poliuretanos em dispersão aquosa. *Anais da Associação Brasileira Química*, v.47, n.3, p.255-270, 1998.

COUTINHO, F.M.B.; DELPECH M.C. Poliuretanos como materiais de revestimento de superfície. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. Jan/Mar, p.41-48, 1999.

COUTINHO, F.M.B.; DELPECH M.C. Some properties of films from polyurethane aqueous dispersions of polyether-based anionomer extended with hydrazine. *Polymer Testing*, v.15, p.103-113, 1996.

COUTINHO, F.M.B.; DELPECH, M.C. Degradation profile of films cast from aqueous polyurethane dispersions. *Polymer Degradation Stability*, v.70, p.49-51, 2000.

COUTINHO, F.M.B.; DELPECH, M.C., MOURA, P.M.Q.; MELLO, S.D.S. Synthesis and molecular weight determination of urethane-based anionomers. *Polymer Bulletin*, v.37, p.1-5, 1996.

COUTINHO, F.M.B.; DELPECH, M.C.; ALVES, L.S. Anionic waterborne polyurethane dispersions base don hydroxyl-terminated polybutadiene and poly(propylene glycol): Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, v.80, p.566-572, 2001.

COUTINHO, F.M.B.; DELPECH, M.C.; ALVES, L.S. Síntese e caracterização de poliuretanos aniônicos em dispersão aquosa à base de polibutadieno líquido hidroxilado, poli(glicol propilênico) e diisocianato de isoforona. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, n.1, p. 49-55, 2000.

COUTINHO, F.M.B.; DELPECH, M.C.; ALVES, T.L.; FERREIRA, A.A. Degradation profiles of cast films of polyurethane and poly(urethane-urea) aqueous dispersions based on hydroxyl-terminated polybutadiene and differents diisocyanates. *Polymer Degradation Stability*, v.81, p.19-27, 2003.

COUTINHO, F.M.B.; DELPECH, M.C.; ALVES, T.L.; GOMES, A.S. Sínteses e caracterização de poliuretanos em dispersão aquosa à base de polibutadieno líquido hidroxilado e diferentes diisocianatos. *Polímeros: Ciência e Teenologia*, v.12, n.4, p.248- 254, 2002.

COUTINHO, F.M.B.; DELPECH, M.C.; GARCIA, M.E.F. Avaliação das propriedades mecânicas e da permeabilidade a gases de membranas obtidas a partir de

dispersões aquosas de poliuretanos à base de polibutadieno líquido hidroxilado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.4, p.230-234, 2004.

COUTINHO, F.M.B.; DELPECH, M.C.; GARCIA, M.E.F. Evaluation of gas permeability of membranes obtained from poly(urethane-urea)s aqueous dispersions based on hydroxylterminated polybutadiene. *Polymer Testing*, v.21, p.719-723, 2002.

COUTINHO, F.M.B.; MAGALHÃES, L.C.; DELPECH, M.C. Desenvolvimento de dispersões aquosas poliuretânicas. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, n. 8., 2005 São Paulo.

COUTINHO, F M B; DELPECH, M.C.; e ALVES, L.S., Anionic waterborne polyurethane dispersions based on hydroxyl-terminated polybutadiene and poly(propylene glycol): Synthesis and characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 80, Issue 4, p.566 – 572, 2001.

COUTINHO, FMB; DELPECH, MC; SANTOS, CC; ALMEIDA, RBL. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretanos à base de copolímeros em bloco de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico). *Quím. Nova* [online]. 2008, vol.31, n.6 [cited 2009-07-06], pp. 1437-1443.

CRAWFORD, D.M.; ESCARSEGA, J.A. Dynamic mechanical analysis of novel polyurethane coating for military applications. *Thermochimica Acta*, v.357-358, p.161-168, 2000.

CRAWFORD, R.J. *Plastic engineering*. Cingapura, Pergamon Press, 1989.

DE PAOLI, M A, 2005. INSTITUTO DE QUÍMICA. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005. Apresenta cursos e conferências, desenvolvidos no laboratório de polímeros condutores e reciclagem dirigido e ministrados pelo prof. *Marco Aurélio De Paoli*. Disponível em: < lpcr.iqm.unicamp.br/arquivos/b-reacoesdedegradacao.pdf > Acesso em: 12 mar. 2009.

DELPECH, M.C. Síntese e caracterização de poliuretanos obtidos como dispersão aquosa. 1996. 298f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

DELPECH, M C; COUTINHO, F M B Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-urea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. *Polymer Testing*, v.19, p.939-952, 2000.

DELPECH, M C.; COUTINHO, F M B.; MOURA, P M Q; MELLO, S D S. Síntese de poliuretanos anionômeros em dispersão aquosa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. Jul/Set, n.3. p.30-37, 1996.

DORNELAS C B. Preparação e caracterização de novos nanocompósitos de pvp-montmorilonita organofílica como excipiente farmacêutico [dissertação]. Rio de

Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro. Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano; 2006.

EBRAHIMI, M.N.; BARIKANI, M.; MOHAGHEGH, S.M.S. Synthesis and properties of ionic polyurethane dispersions: Influence of polyol molecular weight. Iranian Polymer Journal, v.15, n. 4, p. 323-330, 2006.

ELLIOIT, M. Superabsorbent polymers. BASF. Disponível em: <<http://www.functionalpolymers.basf.com/portal/streamer?fid=291074>>. Acesso em 02 mar. 2008.

ESTEVEES, A C C.; TIMMONS, A B. e Trindade, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos, Química Nova, v.27, n.5, 2004.

FAZANO, C A T V. Tintas: Métodos de controle de pinturas e superfícies. HEMUS. 1998.

FAZENDA, J.M.R. Tintas e Vernizes: Ciência e tecnologia. São Paulo: Associação brasileira dos fabricantes de tintas, v. 1, 1995.

FONSECA, J.L.C. Relaxamento de tensão e segregação de fases em poli(éter-uretanourêia)s. 1990. 216f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

FORNES, T D & PAUL, D R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, Polymer, v.44, n.17, p. 4993- 5013, 2003.

FOSHIERA, J L.; PIZZOLATO, T M; BENVENUTTI, E V. FTIR thermal analysis on organofunctionalized silica gel, Journal of Brazilian Chemical Society, v.12, n.2, p.159. 2001.

GORNI, 2007; INTRODUÇÃO AOS PLÁSTICOS. São Paulo: Antonio Gorni on line, 2006. Apresenta publicações técnicas escritas em português e inglês sobre polímeros e engenharia de materiais. Disponível em: <www.gorni.eng.br/intropol.html - 36k >

HAMBIR, S. Bulakh, n.; JOG.J.P., Polypropylene/Clay nanocomposites: Effect of compatibilizer on the thermal, crystallization and dynamic mechanical behavior, Polymer Engineering and Science, v 42, n.9, p.1800-1807, 2002.

HARJUNALANEN, T.; LAHTINEN, M. The effects of altered reaction conditions on the properties of anionic poly(urethane-urea) dispersions and films cast from the dispersions. European Polymer Journal, v.39, p. 817-824, 2003.

HEMAIS, C. A.; BARROS, H. M.; ROSA, E. O. R.. Contratos de transferência tecnológica: um estudo sobre aquisição de tecnologia em polímeros no Brasil. Polímeros, São Carlos, v. 14, n. 4, 2004.

HEPBURN, C. Polyurethane elastomers. Elsevier Science Publishers Ltda, London, 2^a ed., 1991. http://teses.ufrj.br/COPPE_M/SaintClairDantasOliveiraSantos.pdf (Texto). Acesso em 20 Mar. 2007.

HUANG, Y.; YU, H.; XIAO, C. Effects of Ca²⁺ crosslinking on structure and properties of waterborne polyurethane-carboxymethylated guar gum films. *Carbohydrate Polymers*, v.66, p.500-513, 2006.

JANG, J Y.; JHON, Y K.; CHEONG, I W.; KIM, J H. Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.196, p. 135-143, 2002.

JEONG HM, JANG KH, CHO K. Properties of Waterborne Polyurethanes Based on Polycarbonate Diol Reinforced with Organophilic Clay. *Journal of Macromolecular Science*. v.42, n.6, p.1249-63, 2003.

JHON, K.; IN-WOO, C., KIM, J. Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.179, p.71-78, 2001.

JIANG L, XU Q, HU CP. Preparation and Characterization of waterborne polyurethaneurea composed of dimer fatty acid polyester polyol. *Journal of Nanomaterials*.v.1, p.1–10, 2006.

JIANG, X.; LI, J.; DING, M.; TAN, H; LING, Q.; ZHONG, Y.; FU, Q. Synthesis and degradation of nontoxic biodegradable waterborne polyurethanes elastomer with poly(ϵ -caprolactone) and poly(ethylene glycol) as soft segment. *European Polymer Journal*, v.43, p. 1838-1846, 2007.

JIANG, L.; XU, Q.; HU, C.P. Preparation and characterization of waterborne polyurethaneurea composed of dimer fatty acid polyester polyol. *Journal of Nanomaterials*, v. 2006, p.1-10, 2006.

JORDAN, J., JACOB, K.I.; TANNENBAUM,R., SHARAF, M.A., Experimental trends in polymer nanocomposites – review. *Materials Science and engineering*, v. A393, p.1-11, 2004.

JUNIOR W S. Síntese de dispersões aquosas de poliuretano como proposta de substituição ao látex natural. 2001. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo.

KIM B K, SEO J W, Jeong H M. Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites. *European Polymer Journal*.v.39, p.85-91, 2003.

KIM, B.K.; KIM, T.K. Aqueous dispersion of polyurethanes from HI2MDI, PTAd/PPG, and DMPA: Particle size of dispersion and physical properties of emulsion cast films. *Journal of Applied Polymer Science*, v.43, p. 393-398, 1991.

KIM, B.K.; KIM, T.K. IPDI-based polyurethane ionomer dispersions: Effects of ionic, nonionic hydrophilic segments, and extender on particle size and physical properties of emulsion cast film. *Journal of Applied Polymer Science*, v.43, p. 2295-2301, 1991.

KIM, B.K.; LEE, J.C., LEE, K.H. Polyurethane anionomer dispersion from ether-type polyols and isophorone diisocyanate. *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry*, v.A31, n.9, p. 1241-1247, 1994.

KIM, B.K.; LEE, Y.M. Aqueous dispersion of polyurethanes containing ionic and nonionic hydrophilic segments. *Journal of Applied Polymer Science*, v.54. p. 1809-1815, 1994.

KIM, B.S.; JEONG, H.Y.; KIM, B.K. Surface characterizations of polyurethanes having different types of soft segment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineers Aspects*, v. 268, p. 60-67, 2005.

KORNMANN, X.; LINDBERG, H. & BERLUND, L. A. - Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure *Polymer*, v.42, n.4, p. 1303-1310, 2001.

KRÓL P, KRÓL B, SUBOCZ L, ANDRUSZKIEWIC P. Polyurethane anionomers synthesized with aromatic, aliphatic or cycloaliphatic diisocyanates, polyoxyethylene glycol and 2,2-bis-(hydroxymethyl)propionic acid. Part 3. Electrical properties of polyurethane coatings. *Colloid Polym Sci*, v.285, p.177-83, 2006.

KRÓL, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science*. Poland. 2007: Disponível em <doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.11.001>. Acesso em 15 fev.2007.

KWAK, Y.; PARK, S.; KIM, H. Preparation and properties of waterborne polyurethaneurea anionomers influences of the type of neutralizing agent and chain extender. *Colloid and Polymer Science*, v.281, p. 957-963, 2003.

LABA, D. - "Rheological properties of cosmetics and toiletries", Nova York, Ed. Marcel Dekker, 2001.

LAN, T.; KAVIRATNA, P. D. & PINNAVAIA, T. J. - On the Nature of Polyimide-Clay Hybrid Composites, *Chemistry of Materials*, v.6, n.5, p. 573 (1994).

LEE H T, LIN L H. Waterborne polyurethane/clay nanocomposites: novel effects of the clay and its interlayer ions on the morphology and physical and electrical properties. *Macromolecules*.v.39, p.6133-41, 2006.

LEE, H.; LIN, L. Waterborne polyurethane/clay nanocompósitos: Novel effects of the clay and its interlayer ions on the morphology and physical and electrical properties. *Macromolecules*, v. 39, p. 6133-6141, 2006.

LEE, H.; WU, S.; JENG, R. Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineers Aspects*, v.276, p. 176-185, 2006.

LEE, H.T.; HWANG, J.; LIU, H.; TSAI, C. Patente de Taiwan: An antibacterial polyurethane/clay nanocomposite aqueous dispersion, preparation and uses. 2006.

LEITE, I.F.; RAPOSO, C.M.O.; CARVALHO, L.H. e SILVA, S.M.L., Efeitos de Diferentes Argilas Organofílicas nas Propriedades de Compósitos PET/Bentonita, *Revista Matéria*, v.11, n.3, p.260–266, 2006.

LIU s, ZHU G. Effects of altered reaction conditions on the synthesis of polyurethane-poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) triblock copolymer aqueous dispersion. *European Polymer Journal*, v.43, p.3904-11, 2007.

LU, Y.; TIGHZERT, L.; DOLE, P.; ERRE, D. Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources. *Polymer*, v.46, p.9863-9870, 2005.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros - Determinação de peso molecular e análise térmica. e-papers. RJ. 2001. 366p.

MADBOULY, S.A.; OTAIGBE, J.U.; NANDA, A.K.; WICKS, D.A. Thermal-Induce simultaneous liquid-liquid phase separation and liquid-solid transition in aqueous polyurethane dispersions. *Polymer*, v.46, p. 10897-10907, 2005.

MADORSKY, S.L.; STRAUS, S. Thermal degradation of polyethylene oxide and polypropylene oxide. *Journal of Polymer Science*, v.36, p.183-194, 1959.

MAGALHÃES, L.C. Desenvolvimento de dispersões aquosas poliuretânicas: Estudo da influência das variáveis reacionais. 2006. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

MAHKAM, M.; SHARIFI-SANJANI, N. Preparation of new biodegradable polyurethanes as a therapeutic agent. *Polymer Degradation and Stability*, v.80, p. 199-202, 2003.

MAMÃO, G. M., Da Pedra Lascada aos Nanomateriais, disponível em www.institutoinovacao.com.br/estudo.php?escolha=33 Instituto Inovação USP. Acessado em 8 dez. 2008.

MANO, E., *Polímeros como Materiais de Engenharia*, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda. 1991.

MATTOS, E.C.; DUTRA, R.C.L.; DINIZ, M.F.; IHA, K. Avaliação do Uso de Técnicas FT-IR para Caracterização de Cobertura Polimérica de Material Energético. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n.2, p. 63-68, 2004.

MEDINA H. V., "O projeto e a difusão de novos materiais na indústria automobilística", tese de doutorado em Engenharia de Produção na COPPE/UFRJ, 2000.

MEDINA, J. M.e RODRIGUES, T., "Produção de Materiais e Meio Ambiente: Um Estudo da Reciclagem", *Anais da II Jornada Interna de Iniciação Científica do CETEM*, Rio de Janeiro, pp. 175-185, 1994.

MEQUANINT, K.; SANDERSON, R. Hydrolytic stability of nano-particle polyurethane dispersions: Implications to their long-term use. *European Polymer Journal*, v.42, p. 1145-1153, 2006.

MEQUANINT, K; SANDERSON, R. Nano-structure phosphorus-containing polyurethane dispersion: synthesis and crosslinking with melanine formaldehyde resin. *Polymer*, v. 44, p.2631-2639, 2003.

MOHAGHEGH, S.M.S.; BARIKANI, M.; ENTEZAMI, A.A. The effect of grafted poly(ethylene glycol monomethyl ether) on particle size and viscosity of aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.276, p.95-99, 2006.

MONDAL, S.; HU, J.L. Structural characterization and mass transfer properties of nonporous-segmented polyurethane membrane: Influence of the hydrophilic segment content and soft segment melting temperature. *Journal of Membrane Science*, v.276, p. 16-22, 2006.

MOREIRA, B M B. Nanotecnologia. www.institutoinovacao.com.br/estudo.php?Escolha=31, Instituto Inovação USP. Acessado em 8 dez. 2007.

NANDA A K, WICKS D A, MADBOULY S A, OTAIGBE J U. Effect of ionic content, solid content, degree of neutralization, and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by prepolymer method. *Journal of Applied Polymer Science*, v.98, p.2514-20.

NANDA, A.K.; WICKS, D.A. The influence of the ionic concentration, concentration of the polymer, degree of neutralization and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by the acetone process *Polymer*, v. 47, p. 1805-1811, 2006.

NANDA, A K.; WICKS, D A.; MADBOULY, S A.; OTAIGBE, J U. Effect of ionic content, solid content, degree of neutralization, and chain extension on aqueous

polyurethane dispersions prepared by prepolymer method. *Journal of Applied Polymer Science*, v.98, p.2514-2520, 2005.

ORIAKHI, C. O.; *Polymer Nanocomposition Approach to Advanced Materials*, *Journal of Chemical Education*, v.77, n.9, p.1138, 2000.

ORIAKHI, C. O.; LERNER, M. M., Rapid and Quantitative Displacement of Poly(ethylene oxide) from MnPS3 and Other Layered Hosts, *Chemistry of Materials*, v.8, n.8, p.2016, 1996.

OSMAN M A, MITTAL V, MORBIDELLI M, ULRICH W, SUTER U W. Polyurethane adhesive nanocomposites as gas permeation barrier. *Macromolecules*, v.3, p. 9851-58, 2003;.

PADILHA. A.F., *Materiais de Engenharia - microestrutura e propriedades*, São Paulo, Editora Hemus Ltda, 2007.

PAIVA, L B; MORALES, A R; GUIMARÃES, T R , *Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica*, *Polímeros*, v.16, n.2, São Carlos, 2006.

PATEL, M.R.; PATEL, J.V.; MISHRA, D.; SINHA, V.K. Synthesis and characterization of low volatile content polyurethane dispersion from depolymerised polyethylene terphthalate. *Journal of Polymer and the Environment*, v. 15, p. 97-105, 2007.

PAVITT , K. –Sectoral Patterns of technical change: Towards a taxonomy and a theory. *Research Policy*, v.13, p.343-373, 1984.

PÉREZ-LIMIÑANA.; ARÁN-AÍÍS, F.; TORRÓ-PALAU, A.M.; ORGILÉS BARCELÓ, A.C.; MARTÍN-MARTÍNEZ, J.M. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v.25, p. 507-517, 2005.

PINTO, M. R.. Influence of a nanoparticulate mineral filler addition and chemical modification of the mechanical properties and thermal aging of PU/Sisal composites. *Polímeros* , São Carlos, v. 15, n. 4, 2005 .

QIN, H., ZHAO, C., ZHANG, S., CHEN, G., YANG, M., “Photo-oxidative Degradation of polyethylene/montmorillonite Nanocomposite”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 81, pp. 497-500, 2003

RADHAKRISHNAN B, CLOUTET E, CRAMAIL H. Synthesis of uniform polyurethane particles by step growth polymerization in a dispersed medium. *Colloid Polym Science*, v.280, p.1122-30, 2002.

RAY, S.S.; OKAMOTO, M. polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer*, v.28, p.1539-1641. 2003.

ROGULSKA, M.; KULTYS, A.; PODKOSCIELNY, W. Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols.II. Synthesis and characterization of segmented polyurethanes from HDI and MDI. *European Polymer Journal*, v.43, p. 1402-1414, 2007.

RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; ZHENG, Y. X.; ZENG, H. M.; FRIEDRICH, K.; Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism, *Polymer*, v. 42, n.7, p.3301- 3304, 2001.

ROTTSCHEIDT, H. Matérias primas de poliuretano para tintas solúveis em água. In: *Anais do 5º Congresso Internacional de Tintas*, v.II, 1997. São Paulo.

SANJANYA, C; RADHAKRISHNAN, S. Structure Development and Crystallization Behaviour of PP/Nanoparticulate Composite, *Polymer*, v. 42, p. 6723-6731, 2001.

SANTOS F C. Otimização de poliuretanos para protetores de linhas flexíveis sujeitos ao desgaste abrasivo [dissertação]. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia Mecânica; 2007.

SANTOS, D.; BRITES, C.. COSTA, M.R.; SANTOS, M.T. Performance of paint systems with polyurethane topcoats, proposed for atmospheres with very high corrosivity category. *Progress in Organic Coatings*, v.54, p.344-352, 2005.

SANTOS, S.D.O. Formulação e ensaios de tintas com base na tecnologia de ferrugem protetora para o emprego em ambiente antártico. 2005. 180f Tese (Mestrado em Ciência em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Instituto Alberto Luiz Coimbra, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. Disponível em:

SANTOS, T. N.; Silva, F. C.; Brum, P. R. C.; Borschiver, S. & Guimarães, M. J. O. C. - " Gestão do Conhecimento em Nanotecnologia e Nanociência com ênfase em Materiais Poliméricos Nanoestruturados", Publicação Interna, EQ/UFRJ, 2004.

SCHMIDT, D; SHAH, D.; GIANNELIS, E.P. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. *Materials Science*, v.6, p.205-212, jun.2002.

SEBENIK, U.; KRAJNC, M. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Slovenia, 2006. Disponível em: <doi:10.1016/j.ijadhadh.2006.10.001>. Acesso em 18 dez. 2008.

SILV A, B B R. Desenvolvimento de adesivos de poliuretano a base de óleo de mamona. 2006. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia: ciência e tecnologia de materiais) - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

SILVA, R V. Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais. 2003. 157f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Carlos. São Paulo.

SILVA, A A. Nanocompósitos à base de poli(metacrilato de metila) [dissertação]. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro. Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano; 2007.

SILVERSTEIN, R M.; BASSIER, G.C., MORRIL, T.C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley & Sons, 5ª ed, 1991.

SILVESTRE, G. D. F. Comportamento mecânico do poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de carbono: contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril. 2001. 192 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br>. Acesso em: 03 Nov. 2007.

SON SH, LEE HJ, KIM JH. Effects of carboxyl groups dissociation and dielectric constant on particle size of polyurethane dispersions. Colloids and Surfaces, v.133, p. 295-301, 1998.

SONG L, HU Y, TANG Y, ZHANG R, CHEN Z, FAN W. Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite. Polymer Degradation and Stability, v.87, p.111-6, 2005.

SOUZA S., P. - "Ciência e Tecnologia de Argilas", EdgardBlücher, São Paulo (1989).

SOUZA, M A; PESSAN, L A.; RODOLFO J R A. Poly(Vinyl Chloride) (PVC)/organoclay nanocomposites. Polímeros , São Carlos, v. 16, n. 4, 2006.

SUBRAMANI S, CHOI SW, LEE JY, KIM JH. Aqueous dispersion of novel silylated (polyurethane-acrylic hybrid/clay) nanocomposite. Polymer, v.48, p.4691-703, 2007.

SUBRAMANI, S.; CHEONG, I.W.; KIM, J.H.S. Synthesis and characterizations of silylated polyurethane from methyl ethyl ketoxime-blocked polyurethane dispersion. European Polymer Journal), v40. p.2745-2755, 2004.

SUBRAMANI, S.; PARK, Y., LEE, Y.; KIM, J. New development of polyurethane dispersion derived from blocked aromatic diisocyanate. Progress in Organic Coatings, v. 48, p. 71-79, 2003.

TIDJANI, A., WILKIE C.A., "Photo-oxidation of Polymeric – Inorganic Nanocomposite: Chemical, Thermal Stability and Fire Retardancy Investigation", Polymer Degradation and Stability, v. 74, pp. 33-37, 2001.

TORTORA M, GORRASI G, VITTORIA V, GALLI G, RITROVATI S, CHIELLINI E. Structural characterization and transport properties of organically modified montmorillonite/polyurethane nanocomposites. Polymer, v.43, p.6147-57, 2002.

UNIVERSIDADE VIRTUAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO. São Paulo. Disponível em: <<http://www.virtual.epm.br/material/tis/curr-medltemas/med5/med5t12000/pe/astm.htm>>. Acesso em: 13 maio 2008.

VAIA, R. A.; ISHII, H. & GIANNELIS, E. P. - Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates, *Chemistry of Materials*, v.5, p. 1694 – 1696, 1993.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. - “Preparação ao Nível de Laboratório de Algumas Argilas Esmectíticas Organofílicas”, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil (1994).

VEGA-BAUDRIT, J.; SIBAJA-BALLESTERO, M.; VÁZQUEZ, P.; TORREGROSA-MACIÁ, R.; MARTÍN-MARTINEZ, J.M. Properties of thermoplastic polyurethane adhesives containing nanosilicas with different specific surface area and silanol content. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v.27, p. 469-479, 2007.

VILAR, W D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. São Paulo. 2005. 3a ed. Pronor. 400p.

WAN, C., QIAO, X., ZHANG, Y., “Effect of Different Clay Treatment on Morphology and Mechanical Properties of PVC-clay Nanocomposites”, *Polymer Testing*, v. 22, pp. 453-461, 2003.

WANG, S. F.; HU, Y.; SONG, L.; WANG, Z. Z.; CHEN, Z. Y.; & FAN, W. C. - Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite, *Polymer Degradation Stability*, v.77, p.423, 2002.

WANG, T.; HSIEH, T. Effect of polyol structure and molecular weight on the thermal stability of segmented poly(urethaneureas). *Polymer Degradation and Stability*, v. 55, p. 95-102, 1997.

WANG, Z.; LAN, T; PINNAVAIA, T J. - Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites Formed from an Epoxy Polymer and a Layered Silicic Acid (Magadiite), *Chemistry of Materials*, v.8,n.9, p. 2200 –2204, 1996.

WEN, T; LUO, S; YANG, C. Ionic conductivity of polymer electrolytes derived from various diisocyanate-based waterborne polyurethane. *Polymer*, v.41, p. 6755-6764, 2000.

YANG CH, LI YJ, WEN TC. Mixture design approach to PEG-PPG-PTMG ternary polyol-based waterborne polyurethanes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997; 36: 1614-21.

YANG S M, CHOW S D, LIN D S. Study of polyaniline and water-based polyurethane nanocomposite by TEM, AFM and SNOM. *Synthetic Metals*.v.12, n1, p.1305-6, 2001.

YANG, F.; OU, Y. & YU, Z. J. - Polyamide 6/silica nanocomposites prepared by in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, v.69, p.355- 361, 1998.

YEN, M.; TSAI, P.; HONG, P. The solution properties and membrane properties of polydimethylsiloxane waterborne polyurethane blended with the waterborne polyurethanes of various kinds of soft segments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.279, p.1-9, 2006.

YILGOR, E.; YILGOR, I.; YURTSEVER, E. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen energies and vibrational spectroscopy of model compounds. *Polymer*, v.43, p.6551-6559, 2002.

YILGOR, E.; YURTSEVER, E.; YILGOR, L Hydrogen bonding and polyurethane morphology. II. Spectroscopic, thermal and crystallization behavior of polyether blends with 1,3-dimethylurea and a model urethane compound. *Polymer*, v.43, p.6561-6568, 2002.

YILGOR, I.; MATHER, B.D.; UNAL, S.; YILGOR, E.; LONG, T.E. Preparation of segmented, high molecular weight, aliphatic poly(ether-urea) copolymers in isopropanol. In-situ FTIR studies and polymer synthesis. *Polymer*, v.45, p.5829-5836, 2004.

YILGOR, I.; YILGOR, E.; GULER, I.G.; WARD, T.C.; WILKES, G.L. FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes. *Polymer*, v.47, p. 4105-4114, 2006.

YOO, S.; LEE, H.S.; SEO, S.W. Orientation and phase separated structure of polyurethanes having various chemical structures. *Polymer*, v.21: p. 459-67, 1997.

ZHANG, Y. ;WAN, C.; QIAO, X. - Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-claynanocomposites, *Polymer Testing*, v.22, n.4, p. 453-461, 2003.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)