

Universidade do Estado do Rio de Janeiro Centro de Tecnologia e Ciências Instituto de Química

Claudia Pacheco Garcia

Síntese e caracterização de nanocompósitos à base de poliuretano dispersos em água com argilas hidrofílica e organofílica

> Rio de Janeiro 2010

# Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

**Claudia Pacheco Garcia** 

### Síntese e caracterização de nanocompósitos à base de poliuretano dispersos em água com argilas hidrofílica e organofílica

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marcia Cerqueira Delpech

**Rio de Janeiro** 2010

### CATALOGAÇÃO NA FONTE UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

G216	Garcia, Claudia Pacheco Síntese e caracterização de nanocompósitos à base de poliuretanos dispersos em água com argilas hidrofílica e organofílica. / Claudia Pacheco Garcia. – 2010. 185f.
	Orientador: Marcia Cerqueira Delpech . Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.
	<ol> <li>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.</li> </ol>
	CDU541.6

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

Assinatura

Data

Claudia Pacheco Garcia

## Síntese e caracterização de nanocompósitos à base de poliuretano dispersos em água com argilas hidrofílica e organofílica

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

Aprovado em 05 de Julho de 2010

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marcia Cerqueira Delpech (Orientador) Instituto de Química da UERJ

Prof. Dr. Marcos Lopes Dias Instituto de Macromoléculas Prof<sup>a</sup>. Eloisa Mano do IMA/UFRJ

Dr<sup>a</sup>. Ivana Lourenço de Mello Instituto de Química da UERJ

> Rio de Janeiro 2010

## DEDICATÓRIA

A você José Carlos, que durante a elaboração desta Dissertação suportou, quase sem reclamar, a minha desatenção, a minha pressa para compartilhar com as suas questões e, sobretudo, a minha ausência.

Muito obrigada.

#### AGRADECIMENTOS

A Deus toda honra e toda glória. Agradeço por ter me proporcionado mais uma conquista que sem Ele seria impossível conseguir.

Ao meu marido, José Carlos pelo amor, companheirismo, compreensão, cumplicidade, presença, paciência e incentivo durante o período da elaboração dessa Dissertação.

Aos meus pais, Sebastião e Maria Dilma, que são os responsáveis por tudo que tenho e sou. Sem vocês não seria possível, vocês me fortalecem e iluminam a minha vida todos os dias.

À minha família em especial as minhas irmãs Carla e Cristiane, por todas as palavras de conforto nos momentos que precisei.

Aos meus sobrinhos Caio e Gabriel pelo estimulo com os quais eu sei que sempre posso contar.

À professora Marcia Delpech pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório, pela competência e orientação. Muito obrigada por todo aprendizado durante o desenvolvimento desse estudo.

À professora Fernanda Coutinho (*in memoriam*) por todos os conselhos, discussões e agradável convivência.

Ao Sr. Luiz Carlos Lucietto, pelo apoio, confiança e incentivo que depositou em mim.

Ao Dr. Steven Lamminam que me apresentou ao universo da pesquisa.

À Andrezza Olivetti minha querida amiga que muito me ajudou nesta dissertação. Esta conquista é nossa. Muito obrigada por toda sua dedicação, carinho e amizade. Aos meus amigos do Laboratório da SunChemical, pelos momentos de apoio, valiosas sugestões e descontração. Valeu a força!!! Vocês são ótimos.

À amiga Márcia Costa que é a pessoa mais dedicada e mais envolvida que conheço. Sou muito grata por toda ajuda durante a elaboração dessa Dissertação. Não tenho palavras para agradecer tudo que você fez por mim. Você é nota mil!!!

A Ivana Mello, pelo incentivo fundamental. Obrigada por acreditar em mim.

Aos meus amigos poliméricos Lúcio Magalhães, Cristiane Cardoso, Rosiléia Braga, Valmir Miranda e Luciana Cunha, pela colaboração e pela força que vocês me deram, pelo carinho e grande amizade que desenvolvemos. Adoro vocês!!!

Aos meus amigos Lourdes Cardoso, Inguahi Paiva, Viviane Gandelman, Renata Santos, Luiz Claudio, Almir Pinto, Lucia Freitas e Bianca Adler pela colaboração nos momentos mais difíceis e pelo ambiente acolhedor que vocês me proporcionaram. Vocês são mais que amigos chegados. São irmãos que eu adoro.

À Dra. Léa Maria do IMA/UFRJ, pela simpatia, ensinamentos e auxílio nas análises de calorimetria diferencial de varredura.

Ao Prof. Dr. Marcos Lopes IMA/UFRJ, pela ajuda nas análises de raios-X.

Ao Dr. Victor Pitta, IMA/UFRJ, por toda ajuda com as análises mecânicas.

À amiga Claudia Dias, do LAEB, pelas análises de infravermelho.

À Química Monica Machado pelas análises termogravimétricas.

A Dra. Luciana Spinelli do IMA/UFRJ pela orientação e apoio na realização das análises de Absorbância e Espalhamento de luz.

Aos amigos e alunos de Iniciação Científica, Wagner Lucas do Espírito Santo, Andrea Alves Boaventura e Isabela Daiane Barbosa pela ajuda que vocês me deram. Muito obrigada.

Posso todas as coisas naquele que me fortalece

Filipenses 4:13

#### **RESUMO**

GARCIA, Claudia Pacheco. Síntese e caracterização de nanocompósitos à base de poliuretano dispersos em água com argilas hidrofílica e organofílica. 2010. 185f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

A área de pesquisa de materiais nanoestruturados tem recebido destacada atenção nos últimos anos por parte da comunidade científica, ressaltando-se os nanocompósitos à base de polímero e argila. Nesta Dissertação foram sintetizados nanocompósitos à base de poliuretano (NWPU's) com argilas do tipo montmorilonita (MMT), hidrofóbicas (organofílicas) e hidrofílica. Os monômeros empregados na síntese foram poli(glicol propilênico) (PPG); polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB); ácido dimetilolpropiônico (DMPA), diisocianato de isoforona (IPDI) e hidrazina (HYD), como extensor de cadeia. Nas formulações, foram variadas as proporções de HTPB e o teor das argilas. As argilas organofilica Cloisite 30B e hidrofilica Cloisite Na<sup>+</sup> foram incorporadas em 1, 3 e 5 %, enquanto que a organofílica Cloisite 15A foi incorporada no teor de 1%. As dispersões foram caracterizadas quanto ao teor de sólidos totais, tamanho médio de partículas e viscosidade. Os filmes vazados a partir das dispersões foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-x (XDR), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia de força atômica (AFM). A resistência térmica e a transição vítrea dos materiais foram determinadas por termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), respectivamente. O teor de absorção de água e o comportamento mecânico dos filmes foram avaliados. Foi verificada, por XRD, a ausência do pico de cristalinidade, característico das argilas puras e não-deslaminadas. As micrografias obtidas por SEM confirmam uma dispersão homogênea das argilas na matriz poliuretânica. Os filmes à base de nanocompósitos (NWPU's) apresentaram propriedades mecânicas superiores às apresentadas por aqueles obtidos a partir das dispersões sem a presença de argila (WPU's). A adesão dos revestimentos formados, pela aplicação das dispersões em diversos substratos, também foi verificada visualmente. Os resultados das análises mostraram que houve a formação de nanocompósitos à base de água, formados tanto a partir da argila hidrofilica quanto das organofilicas.

Palavras-chaves: Poliuretanos. Dispersões aquosas. Nanocompósitos. Argilas. Montmorilonita. Formulações não-poluentes.

#### ABSTRACT

Nanostructured materials have been extensively studied, specially the systems formed by nanocomposites of polymers and clays. In this work, nanocomposites of polyurethane (NWPU's) were synthesized employing hydrophilic and hydrophobic (organophilic) montmorillonite clays (MMT). The monomers used in the synthesis were glycol) poly(propylene (PPG); hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB); dimethylolpropionic acid (DMPA), isophorone diisocyanate (IPDI) and hydrazine (HYD), as chain extender. The contents of HTPB and clay were varied. In the formulations, organophilic Cloisite 30B and hydrophilic Cloisite Na<sup>+</sup> were added by varying from 1 to 5%. The organophilic Cloisite 15A was incorporated as 1% content only. The dispersions were characterized by means of solids content, particle size and viscosity. The cast films from dispersions were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XDR), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The thermal resistance and glass transition temperatures of the materials were determined by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. The degree of water absorption and the mechanical behavior of the films were evaluated. The formation of nanocomposites based on water was confirmed by the absence of the XRD peak, characteristic of the pure non-delaminated clays. The micrographs obtained by SEM confirmed a homogeneous dispersion of clay in the polyurethane matrix. The films based on nanocomposites (NWPU's) exhibited mechanical properties superior to those obtained from the dispersions in where no clay was added (WPU's). The adhesiveness of the coatings, obtained from the application of the dispersions in many different surfaces, was visually evaluated. The characterization results showed that the formation of water-based polyurethane nanocompósitos (NWPU's) was achieved successfully, by employing organophilics and hydrophilic clays.

Keywods: Polyurethane. Aqueous dispersions. Nanocomposites. Clays. Motmorillonite. Non-polluting systems.

### LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Ligação uretano	29
Figura 2 -	Reação genérica de obtenção de um poliuretano	30
Figura 3 -	Representação esquemática das reações básicas do grupamento	
	isocianato com diferentes reagentes	30
Figura 4 -	Representação de PU's segmentados	31
Figura 5 -	Esquema dos domínios nos PU's	32
Figura 6 -	Esquema de formação de micelas. (a) poliuretanos catiônicos e (b)	
	poliuretanos aniônicos dispersos em água	34
Figura 7 -	Representação do processo de síntese do PU em massa	35
Figura 8 -	Representação esquemática da escala nanométrica	38
Figura 9 -	Representação esquemática das aplicações da nanotecnologia	38
Figura 10 -	Razão de aspecto da montmorilonita	41
Figura 11 -	Representação esquemática da orientação da carga na matriz	
	polimérica	42
Figura 12 -	Modelo proposto para o caminho de um gás/solvente em um	
	nanocompósito polímero/argila	43
Figura 13 -	Combustão da resina pura e do nanocompósito	43
Figura 14 -	Unidades estruturais de argila: a) tetraedros de sílica b) octaedros de	
	hidróxido de alumínio	45
Figura 15 -	Esquema do empilhamento de camadas de uma argila	
	2:1	45
Figura 16 -	Inchamento da montmorilonita de cálcio e sódio	48
Figura 17 -	Esquema geral de obtenção da argila organofílica	49
Figura 18 -	Esquema de intercalação do polímero/argila em solução	50
Figura 19 -	Esquema da polimerização in situ	51
Figura 20 -	Esquema do efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação da argila no	
	processo de intercalação no estado fundido na formação de	
	nanocompósitos: (a) quebra das partículas da argila; (b) quebra dos	
	aglomerados e (c) esfoliação das camadas	53
Figura 21 -	Esquema de diferentes estruturas resultantes da dispersão das	
	camadas de silicato de uma matriz polimérica	54

Figura 22 -	Ilustração dos diferentes estados de dispersão de uma argila lamelar	
	em um material polimérico com os resultados correspondente de	
	XRD e TEM	56
Figura 23 -	Material utilizado para a realização do teste de inchamento de	
	Foster	63
Figura 24 -	Depósito da argila organofílica na dispersão aquosa de poliuretano	65
Figura 25 -	Esquema com reações do estudo prévio	66
Figura 26 -	Aparelhagem usada na produção das dispersões poliuretânicas e na	
	deslaminação das argilas estudadas	70
Figura 27 -	Representação da formação da cadeia poliuretânica/MMT	72
Figura 28 -	Representação esquemática da produção das dispersões aquosas de	
	PU (WPU) e (NWPU)	77
Figura 29 -	Espectrômetro de infravermelho (FTIR)	78
Figura 30 -	Analisador termogravimétrico	79
Figura 31 -	Difratogramas de raios-x das diferentes estruturas das argilas em uma	
	matriz polimérica	81
Figura 32 -	Difratômetro de raios-x	81
Figura 33 -	Microscópio eletrônico de varredura	82
Figura 34 -	Esquema de um microscópio eletrônico de varredura	83
Figura 35 -	(a) Analisador de tamanho de partícula, (b) esquema de	
	funcionamento do equipamento	84
Figura 36 -	Viscosímetro Brookfield	85
Figura 37 -	pHmetro WTW modelo pH315i	85
Figura 38 -	Esquema de um microscópio de força atômica	86
Figura 39 -	Imagem tridimensional de um filme de grafite	87
Figura 40 -	(a) Microscópio de força atômica Topometrix, Accurex IIL;	
	(b) Cantilever	87
Figura 41 -	Alcance das forças de interação	88
Figura 42 -	Calorímetro diferencial de varredura (DSC)	89
Figura 43 -	Corpos de prova de uma amostra de filme de PU	90
Figura 44 -	Dinamômetro Instron	91
Figura 45 -	Espectro de absorção na região do infravermelho do polibutadieno	
	líquido hidroxilado (HTPB)	94

Figura 46 -	Espectro de absorção na região do infravermelho do poli(glicol	
	propilênico) (PPG)	94
Figura 47 -	Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido	
	dimetilolpropiônico (DMPA)	95
Figura 48 -	Espectro de absorção na região do infravermelho do diisocianato de isoforona (IPDI)	95
Figura 49 -	Resultado de inchamento das argilas em água	98
Figura 50 -	Difratograma de raios-x das argilas	100
Figura 51 -	Espectro das argilas Cloisite 15A, Cloisite 30B e Cloisite Na <sup>+</sup>	102
Figura 52 -	Micrografia das argilas (a) Cloisite 30B, (b) Cloisite 15A e (c)	
	Cloisite Na <sup>+</sup>	103
Figura 53 -	Curva de TG e DTG da argila Cloisite 30B	104
Figura 54 -	Curva de TG e DTG da argila Cloisite 15A	105
Figura 55 -	Curva de TG e DTG da argila Cloisite Na <sup>+</sup>	105
Figura 56 -	Resíduo apresentado na reação 50/50 (PPG/HTPB)	109
Figura 57 -	Comportamento da cadeia de WPU's	113
Figura 58 -	Influência do aumento do teor das argilas Cloisite Na <sup>+</sup> e Cloisite 30B	
	no tamanho de partículas em NWPU's	115
Figura 59 -	Comportamentos reológicos de um fluído	117
Figura 60 -	Curva de viscosidade aparente para Séries S1, S2, S3 e S4	119
Figura 61 -	Curva de viscosidade Brookfield para Séries S1, S2 e S3 com 3% de	121
	argila Cloisite 30B, a 25°C	
Figura 62 -	Curva de viscosidade Brookfield para as Séries S2 e S3 com 3% de	122
	argila Cloisite Na <sup>+</sup> , a 25°C	
Figura 63 -	Mecanismo de formação de filme a partir da secagem de uma	
	dispersão aquosa de poliuretano	126
Figura 64 -	Esquema da interação entre o poliuretano e a superfície de alumínio	127
Figura 65 -	Difratograma de raios-x das Séries S1, S2, S3 e S4	130
Figura 66 -	Difratograma de raios-x das amostras da Série S1 com diferentes	
	teores de argila Cloisite Na <sup>+</sup>	132
Figura 67 -	Difratograma de raios-x das amostras da Série S1 com diferentes	133
	teores de argila Cloisite 30B	

Figura 68 -	Difratograma de raios-x das amostras da Série S4 com diferentes	122
Figure 60	Difratagrama da raios y das amostras da Sária S4 com diferentes	155
Figura 09 -	teores de argila Cloisite $Na^+$	134
Figura 70 -	Difratograma de raios-x das amostras da Série S4 com argila Cloisite	
	15A	134
Figura 71 -	Espectro de absorção na região do infravermelho dos filmes de	
	WPU's S1 e S4	137
Figura 72 -	Espectro de absorção na região do infravermelho das argilas, dos	
	filmes de WPU's e NWPU's: (a) com argila Cloisite 30B (b) com	
	argila Cloisite Na <sup>+</sup>	138
Figura 73 -	Espectro de absorção na região do infravermelho da argila, do filme	
	de WPU e NWPU coma argila Cloisite 15A	138
Figura 74 -	Micrografias de SEM para WPU's das Séries S1, S2, S3 e S4	140
Figura 75 -	Micrografias de SEM para filmes da Série S1 com argila Cloisite 30B	
	nos teores de 0, 1, 3 e 5%	140
Figura 76 -	Micrografias de SEM para filmes da Série S2 com argila Cloisite 30B	
	nos teores de 0, 1, 3 e 5%	141
Figura 77 -	Micrografias de SEM para filmes da Série S3 com argila Cloisite 30B	
	nos teores de 0, 1, 3 e 5%	142
Figura 78 -	Micrografia de EDS do filme S3 5% 30B	142
Figura 79 -	Difratograma de EDS do nanocompósito PU/argila S3 5% 30B	143
Figura 80 -	Micrografias de SEM para filmes da Série S4 com argila Cloisite 30B	
	nos teores de 0, 1, 3 e 5%	143
Figura 81 -	Micrografias de SEM para filmes da Série S1 com argila Cloisite Na <sup>+</sup>	
	nos teores de 0, 1, 3 e 5%	144
Figura 82 -	Micrografias de SEM para filmes da Série S2 com argila Cloisite $Na^+$	
	nos teores de 0, 1, 3 e 5%	145
Figura 83 -	Micrografias de SEM para filmes da Série S3 com argila Cloisite $Na^+$	
	nos teores de 0, 1, 3 e 5%	145
Figura 84 -	Micrografias de SEM para filmes da Série S4 com argila Cloisite $Na^+$	
	nos teores de 0, 3 e 5%	146

Figura 85 -	Micrografias de SEM para filmes da Série S4 com 0 e 1% da argila	
	Cloisite 15A	146
Figura 86 -	Imagens de AFM da topografia e de fase dos WPU's das Séries (S1) e	
	(S4)	148
Figura 87 -	Imagens de AFM da topografia e de fase do WPU (S1) e NWPU (S1	
	5% 30B)	148
Figura 88 -	Imagens de AFM da topografia e de fase do WPU (S4) e NWPU (S4	
	5% 30B)	149
Figura 89 -	Imagens de AFM da topografia e de fase do WPU (S4) e NWPU (S4	
	1% 15A)	149
Figura 90 -	Modelo de decomposição térmica para os poliuretanos	151
Figura 91 -	Curvas de TG relativas às amostras de filmes da Série S1 com 0% e	
	5% argila Cloisite 30B	154
Figura 92 -	Curvas de DTG relativas às amostras de filmes da Série S1 com 0% e	
	5% argila Cloisite 30B	154
Figura 93 -	Curvas de TG relativas às amostras de filmes da Série S4 com 5%	
	argila Cloisite 30B, 5% Cloisite Na <sup>+</sup> e 1% de Cloisite 15A	155
Figura 94 -	Curvas de DTG relativas às amostras de filmes da Série S4 com 5%	
	argila Cloisite 30B, 5% Cloisite Na <sup>+</sup> e 1% de Cloisite 15A	156
Figura 95 -	Curvas de TG relativas às amostras de filmes da Série S1 com 0% e	
	5% argila Cloisite Na <sup>+</sup>	157
Figura 96 -	Curvas de DTG relativas às amostras de filmes da Série S1 com 0% e	
	5% argila Cloisite Na <sup>+</sup>	157

### LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Reagentes e outros materiais utilizados na síntese e caracterização de PU's	59
Tabela 2 -	Estrutura dos monômeros e reagentes utilizados nas sínteses dos PU's	60
Tabela 3 -	Estrutura e características das montmorilonitas	61
Tabela 4 -	Divisão das séries (WPU's e NWPU's)	74
Tabela 5 -	Tipos e teores de argilas empregados em cada formulação	75
Tabela 6 -	Códigos referentes ao WPU's e NWPU's da Série 1	75
Tabela 7 -	Códigos referentes ao WPU's e NWPU's da Série 2	75
Tabela 8 -	Códigos referentes ao WPU's e NWPU's da Série 3	76
Tabela 9 -	Códigos referentes ao WPU's e NWPU's da Série 4	76
Tabela 10 -	Resumo das metodologias de caracterização de PU	77
Tabela 11 -	Principais bandas de absorção na região do infravermelho dos	06
Tabela 12 -	Temperatura de decomposição dos monômeros obtidos a partir das curvas de (TG) e (DTG)	90 97
Tabela 13 -	Capacidade de inchamento em água das bentonitas comerciais	98
Tabela 14 -	Distâncias interplanares típicas para argilominerais	100
Tabela 15 -	Ângulos de difração e distância interplanar dos planos d(001) das argilas organofílicas	100
Tabela 16 -	Principais bandas de absorção na região do infravermelho das argilas	102
Tabela 17 -	Características visuais das dispersões aquosas produzidas (WPU's)	107
Tabela 18 -	Características visuais das dispersões aquosas produzidas (NWPU's)	108
Tabela 19 -	Resultados de teor de sólidos totais médio das Séries S1, S2, S3 e S4	110
Tabela 20 -	Média de teor de sólidos dos NWPU's em função do teor de argila	111
Tabela 21 -	Valores médios de sólidos totais obtidos para os NWPU's em função do	
	teor de argilas para cada Série	112
Tabela 22 -	Tamanho médio de partícula (TMP) nas quatro Séries de WPU's	114
Tabela 23 -	Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com spindle 18 para as	110
Tabala 24	Wrus, a 23 U	118
1 aueia 24 -	valores oblidos em viscosimeiro Brookheid com spindle 18 para as	120
	INWPU S com Cloisite 30B, a 25°C	120

Tabela 25 -	Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com spindle 18 para as	
	NWPU's com Cloisite Na <sup>+</sup> , a 25°C	120
Tabela 26 -	Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com spindle 18 para as	
	NWPU's com Cloisite 15A	122
Tabela 27 -	Valores de pH das WPU's	123
Tabela 28 -	Valores de pH das NWPU's	124
Tabela 29 -	Características visuais dos filmes das WPU's	128
Tabela 30 -	Características visuais dos filmes das NWPU's	129
Tabela 31 -	Principais bandas de absorção para os grupamentos identificados nos	
	filmes de WPU's	136
Tabela 32 -	Dados obtidos a partir das curvas e TG e DTG de WPU's	152
Tabela 33 -	Temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ) e temperatura máxima de	
	perda de massa $(T_{m\acute{a}x})$ observado nos filmes vazados da WPU e	
	NWPU's, com diferentes teores e tipos de argila	153
Tabela 34 -	Temperaturas de transição vítrea da WPU da Série (S1) e NWPU's das	
	Séries (S1) e (S4)	159
Tabela 35 -	Resultados obtidos para o ensaio de tração para WPU's da Série S1 e S4.	161
Tabela 36 -	Resultados obtidos para o ensaio de tração para NWPU's da Série S1	162
Tabela 37 -	Resultados obtidos para o ensaio de tração para NWPU's da Série S4	162
Tabela 38 -	% de água absorvida nos filmes das WPU's	164
Tabela 39 -	% de água absorvida nos filmes das NWPU's	164

#### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materiais

ATR - refletância total atenuada

DBTDL - dibutil-dilaurato de estanho

DMPA - ácido dimetilol propiônico

DSC - calorimetria diferencial de varredura

EDA - etileno-diamina

EDS – espectroscopia de energia dispersiva

EG-b-PG - copolímero em bloco à base de glicol etilênico e glicol propílênico

FTIR - espectroscopia na região de infravermelho

HMDI - diisocianato de 4,4'- diciclo-hexilmetano

HTPB - polibutadieno líquido hidroxilado

HYD - hidrazina

IPDI - diisocianato de isoforona

NCO - grupo isocianato

NCO/OH - razão entre o número de equivalentes-grama de grupamentos isocianato e

hidroxila

NH<sub>2</sub> - grupo amina

NMP - n-metil-2-pirrolidona

NWPU's - nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretanos

PPG - poli(glicol propilênico)

PU's - poliuretanos

SEM - microscopia eletrônica de varredura

TEA - trietilamina

TEM - microscopia eletrônica de transmissão

Tc - temperatura de cristalização

Tg - temperatura de transição vítrea

TG - termogravimetria

Tm - temperatura de fusão

TMP - tamanho médio de partícula

T onset - temperatura inicial de degradação

VOC's - compostos orgânicos voláteis

WPU's - dispersões aquosas de poliuretanos

Parte desta Dissertação foi apresentada nos seguintes eventos científicos:

- Colóquio Franco-Brasileiro de Polímero e Meio Ambiente na Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009, sob o título de "Dispersões aquosas de poliuretano nanocompósito".
- Iloº Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL) em Foz do Iguaçu, Paraná, 2009, sob o título de "Preparação de nanocompósitos à base de dispersões aquosas de poliuretano com argilas hidrofílica e organofílica".
- 49° Congresso Brasileiro de Química (CBQ) em Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2009, sob o título de "Preparação de nanocompósitos de poliuretano dispersão aquosa com argilas montmorilonita hidrofílica e organofílica".
- 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials (ICAM) no Rio de Janeiro, 2009, sob o título de "Polyurethane nanocomposites with hydrophilic and organophilic clays".
- 18° 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".
- XI Simpósio Latinoamericano e IX Congresso Iberoamericano de Polímeros Colloquium (SLAP 2008) em Lima, Peru, 2008, sob o título de "Desenvolvimento de formulações à base de nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água".
- XI Encontro da Sociedade Brasileira de Química (SBQ-Rio) em Niterói, Rio de Janeiro, 2007, sob o título de "Estudo da incorporação de carga nanométrica à base de argilas montmorilonita na síntese de dispersões aquosas de poliuretanos".

# SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	24
1.	OBJETIVOS	26
1.1.	Objetivo Geral	26
1.2.	Objetivos Específicos	26
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1.	Histórico	27
2.2.	Poliuretanos	29
2.3.	Dispersões aquosas de poliuretano (WPU)	32
2.4.	Métodos de síntese de dispersões aquosas de poliuretano	
	(WPU's)	35
2.5.	Aspectos relevantes nas dispersões aquosas de poliuretano	35
2.6.	Nanotecnologia	37
2.7.	Nanocompósitos	39
2.7.1.	Propriedades dos nanocompósitos	41
2.8.	Argilas	44
2.8.1.	Argilas Bentonitas	46
2.8.1.1.	O inchamento da montmorilonita	47
2.8.1.2.	Modificação química da montmorilonita	48
2.9.	Métodos de síntese de nanocompósitos	49
2.9.1.	Intercalação do polímero ou prepolímero por solução	49
2.9.2.	Polimerização in situ	50
2.9.3.	Intercalação no polímero fundido	51
2.9.4.	Processo no estado sólido	53
2.9.5.	Combinação de técnicas	54
2.10.	Estruturas dos nanocompósitos	54
2.11.	Nanocompósitos de poliuretano	56
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1.	Materiais	59
3.2.	Equipamentos	61
3.3.	Procedimento experimental	63
3.3.1.	Inchamento de Foster.	63

3.3.2.	Estudos preliminares
3.3.3.	<u>Cálculos estequiométricos</u> 6
3.3.4.	Aparelhagem
3.3.5.	Síntese das dispersões aquosas de poliuretano (WPU's) e
	<u>(NWPU's)</u>
3.3.5.1.	Secagem dos monômeros 7
3.3.5.2.	Síntese do prepolímero e neutralização dos grupos carboxílicos 7
3.3.5.3.	Dispersão em água e extensão de cadeia7
3.3.6.	Obtenção de filmes a partir das dispersões aquosas
3.3.7.	Determinação do teor de sólidos totais
3.4.	Formulações estudadas 7
3.5.	Caracterização7
3.5.1.	Espectrometria na região do infravermelho (FTIR) 7
3.5.2.	Análise termogravimétrica (TGA)7
3.5.3.	Difração de raios-x (XRD)
3.5.4.	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura
	<u>(SEM)</u>
3.5.5.	Determinação do tamanho médio de partícula por
	espalhamento de Luz (LS)
3.5.6.	Determinação da viscosidade aparente
3.5.7.	Medidas de pH
3.5.8.	Análise morfológica por microscopia de força atômica
	<u>(AFM)</u>
3.5.9.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC) 8
3.5.10.	Ensaios mecânicos
3.5.11.	Absorção de água
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO
4.1.	Monômeros
4.1.1.	Dosagem dos grupos NCO do IPDI
4.1.2.	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)
4.1.3.	<u>Termogravimetria (TG)</u>
4.2.	Argilas
4.2.1.	<u>Teste de inchamento de Foster</u>

4.2.2.	Identificação do plano basal d <sub>(001)</sub> das argilas por difração de raios-	
	<u>x (XRD)</u>	99
4.2.3.	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das argilas	10
4.2.4.	Análise da morfologia das argilas por microscopia eletrônica de	
	varredura (SEM)	10.
4.2.5.	Análise termogravimétrica das argilas	104
4.3.	Dispersões aquosas	10
4.3.1.	Característica do sistema reacional	10
4.3.1.1.	Dispersões aquosas à base de poliuretanos (WPU's)	10
4.3.1.2.	Nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água (NWPU's)	10
4.3.1.3.	Efeito da proporção PPG/HTPB	10
4.3.2.	Teor de sólidos totais	11
4.3.2.1.	Dispersões aquosas de poliuretanos (WPU)	11
4.3.2.2.	Nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água (NWPU's)	11
4.3.2.2.1.	Influência da argila empregada nos NWPU's	11
4.3.3.	Tamanho médio de partículas (TMP)	11
4.3.3.1.	Dispersões aquosas de poliuretanos (WPU's)	11
4.3.3.2.	Nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água (NWPU's)	11
4.3.4.	Avaliação da viscosidade das dispersões em fluxo contínuo	11
4.3.4.1.	Dispersões aquosas de poliuretano (WPU's)	11
4.3.4.2.	Nanocompósitos de poliuretano dispersos em água (NWPU's)	11
4.3.5.	Análise do pH das dispersões	12
4.3.5.1.	Dispersões aquosas de poliuretano (WPU's)	12
4.3.5.2.	Nanocompósitos de poliuretano dispersos em água (NWPU's)	12
4.4.	Filmes	12
4.4.1.	Mecanismo de formação de filme	12
4.4.2.	Características visuais de adesão	12
4.4.2.1.	Dispersões aquosas de poliuretano (WPU's)	12
4.4.2.2.	Nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretano (NWPU's)	12
4.4.3.	Difração de raios-x (XRD)	13
4.4.3.1.	Dispersões aquosas de poliuretanos (WPU's)	13
4.4.3.2.	Nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretano (NWPU's)	13
4.4.3.2.1.	Análise dos NWPU's das Séries (S1) e (S4)	13

4.4.4.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	135
4.4.4.1.	Espectros dos filmes obtidos a partir das dispersões aquosas de	
	poliuretanos (WPU's)	135
4.4.4.2.	Espectros dos filmes obtidos a partir dos nanocompósitos	
	(NWPU's)	137
4.4.5.	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura	
	<u>(SEM)</u>	139
4.4.5.1.	Análise de superfície de fratura dos filmes a partir das dispersões	
	aquosas de poliuretanos (WPU's)	139
4.4.5.2.	Análise de superfície de fratura dos filmes a partir dos	
	nanocompósitos de poliuretanos (NWPU's)	140
4.4.6.	Análise da morfologia por microscopia de força atômica (AFM)	147
4.4.6.1.	Análise da morfologia por microscopia de força atômica dos	
	filmes de WPU's e NWPU's	147
4.4.7.	Análise das propriedades térmicas	150
4.4.7.1.	Termogravimetria (TG)	150
4.4.7.1.1.	Avaliação dos filmes de das dispersões aquosas (WPU's) e de	
	nanocompósitos NWPU's por termogravimetria (TG)	151
4.4.7.2.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	158
4.4.8.	Avaliação das propriedades mecânicas (WPU's) e (NWPU's)	160
4.4.8.1.	Avaliação do comportamento mecânico (WPU's)	160
4.4.8.2.	Avaliação do comportamento mecânico (NWPU's)	162
4.4.9.	Absorção de água de filmes vazados	163
4.4.9.1.	Avaliação da absorção de água (WPU's)	164
4.4.9.2.	Avaliação da absorção de água (NWPU's)	164
5.	CONCLUSÕES	166
6.	SUGESTÕES	168
	BIBLIOGRAFIA	169

#### INTRODUÇÃO

Atualmente, as dispersões aquosas assumem uma crescente importância tecnológica e econômica, no contexto de preservação ambiental e de segurança no processo químico. A minimização ou eliminação da presença de solventes orgânicos da produção reduz o risco de inflamabilidade. Na aplicação dos produtos, resolve-se o problema das emissões de compostos orgânicos voláteis (VOC's), além de que a água se constitui em uma matéria-prima mais barata. Tratam-se, portanto de materiais inodoros e atóxicos, gerando produtos ecologicamente corretos.

As dispersões aquosas à base de poliuretanos (WPU's) são aplicadas em diversas áreas industriais: como a têxtil, automotiva, de calçados, aeroespacial, moveleira e adesivos, além de revestimentos para diversos substratos, como por exemplo: papel, lâminas metálicas, couro, entre outros (DELPECH, 1996).

A grande versatilidade dos poliuretanos (PU's) se deve à ampla variedade de possíveis monômeros que, quando combinados de forma adequada, conferem ao produto final as propriedades desejadas (MEQUANIT & SANDERSON, 2006; COUTINHO *et al*, 2000). Aliado a este a fato, a adição de cargas sólidas em materiais poliméricos é uma prática muito utilizada na indústria para melhorar algumas de suas propriedades, como por exemplo, resistências térmica e mecânica, flamabilidade ou simplesmente, para reduzir o custo do produto. Em geral, estas partículas têm dimensão da ordem de alguns micrometros e participam da maior parte dos materiais compósitos convencionais.

Entretanto, desde meados da década de 80, a atenção começou a se voltar para uma nova categoria de materiais compósitos: os nanocompósitos. Esta nova classe de materiais engloba os materiais híbridos que contêm, pelo menos, uma dimensão da ordem de nanômetros (CARASTAN, 2007).

Os nanocompósitos poliméricos compreendem uma nova classe de materiais onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas, tais como argilas, são dispersos em uma matriz polimérica (AYRES, 2006). Esses híbridos apresentam propriedades superiores às dos polímeros puros ou às dos compósitos convencionais, com a vantagem de utilizarem teores muito menores de carga (máximo de 10% em nanocompósitos, contra 40% em compósitos convencionais). Com isso são observados aumentos significativos nas resistências mecânica, térmica, química, à chama e à permeabilidade de gás, dentre outras propriedades (ARAUJO *et al*, 2006).

A obtenção de nanocompósitos de poliuretano NWPU's pode ser conduzida através da modificação química do PU com cargas inorgânicas à base de organosilicatos ou através da inserção de partículas de sílica na matriz polimérica (LEITE *et al*, 2006). Nesta Dissertação a modificação de poliuretanos foi feita através da inserção de argilas.

A argila mais empregada na área de nanocompósito polímero/silicato é a montmorilonita (bentonita) do grupo das esmectitas. A montmorilonita (MMT) em seu estado natural é hidrofílica e apresenta a propriedade de inchar em água, sendo possível a incorporação da mesma nas dispersões aquosas à base de poliuretano.

As argilas hidrofóbicas ou organofílicas têm sido modificadas, em meio aquoso, a partir de bentonitas sódicas (altamente hidrofílicas) pela adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono). A reação as torna organofílicas, ou seja, com a propriedade de inchar em solventes orgânicos.

O objetivo desta Dissertação foi o estudo da incorporação de argilas hidrofílica e organofílica do tipo montmorilonita (MMT) para a formação de nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água.

#### **1. OBJETIVOS**

#### 1.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta Dissertação de Mestrado foi sintetizar e caracterizar poliuretanos dispersos em água e nanocompósitos derivados de dispersão aquosa, a partir de argilas hidrofílica e organofílica empregando proporções variadas das mesmas.

#### 1.2 Objetivos específicos

- Estudo do caráter hidrofilico/organofilico das argilas;
- Avaliação da melhor metodologia para incorporação das argilas organofílicas;
- Avaliação da estabilidade do sistema poliuretano/argilas hidrofílica e organofílica;
- Síntese dos híbridos PU/argila via polimerização in situ;
- Avaliação da influência do emprego do polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB) nos poliuretanos e nanocompósitos sintetizados;
- Análise de algumas propriedades específicas dos nanocompósitos obtidos quando comparado ao poliuretano puro e verificar se estas propriedades foram ressaltadas;
- Estudo da morfologia dos poliuretanos e nanocompósitos obtidos.

#### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Histórico

Atualmente, os polímeros convencionais já são empregados em praticamente todas as áreas: indústria têxtil, médico-hospitalar, automotiva, aeroespacial, moveleira, telecomunicações, e tantas outras. Dentro desse mercado, os poliuretanos (PU's) formam uma classe de polímeros de grande importância e versatilidade.

O termo poliuretano é usado para designar uma família de polímeros que geralmente contém grupos uretanos em sua cadeia principal e que são freqüentemente obtidos por meio de reações de dióis com diisocianatos (DELPECH & COUTINHO, 2000). Dentre as propriedades mais importantes dos poliuretanos, pode-se citar: alta resistência a solventes orgânicos e a soluções aquosas e a possível biocompatibilidade.

A tecnologia referente aos poliuretanos é recente, porém, a química dos uretanos data de 1849, quando Wurtz e Hoffmann divulgaram reações envolvendo um isocianato e um composto hidroxílico. Essas reações ficaram por muito tempo limitadas a experiências de laboratório, até que em 1937, na Alemanha, o Dr. Otto Bayer e colaboradores, pela Ferbenindustri, produziram o primeiro poliuretano, denominado Perlon U, obtido da reação de 1,4- butanodiol com diisocianato de hexametileno (KRÓL, 2007). Esse material foi desenvolvido em resposta ao desafio competitivo do trabalho de Carothers em poliamida ou nylon para Du Pont, EUA (COUTINHO *et al*, 1998) O objetivo de Bayer era reproduzir as excelentes propriedades das poliamidas como fibras.

Com o começo da Segunda Guerra Mundial na década de 40 e a conseqüente carência de materiais de borracha, incentivou-se o desenvolvimento dos poliuretanos com caráter elastoméricos para aplicações como fibras, cerdas, adesivos, revestimentos, elastômeros e espumas rígidas. Trabalhos intensivos realizados nos Estados Unidos e Inglaterra fizeram com que a tecnologia dos poliuretanos se tornasse mundialmente conhecida (CHATTOPADHYAY & RAJU, 2007).

Durante a década de 50 registrou-se o desenvolvimento comercial dos PU's em espumas flexíveis. O desenvolvimento da indústria de poliuretanos foi viabilizado através da introdução dos polióis poliéteres. O uso destes novos produtos possibilitou a fabricação de espumas com melhor processabilidade, melhores propriedades e menor custo do que as feitas anteriormente com polióis poliéster.

Na década de 60 o uso do clorofluorcarbonos (CFC) como agente de expansão das espumas rígidas resultou no grande emprego dos poliuretanos em isolamento térmico. Foi também na década de 60 que surgiram os primeiros trabalhos sobre o desenvolvimento de dispersões aquosas de resinas uretânicas (DELPECH *et al*, 1996).

Em 1970, as espumas semirígidas revestidas com materiais termoplásticos entraram de maneira definitiva na indústria automobilística (VILAR, 2005).

Nos anos 80 o crescimento de importância comercial dos PU's foi a moldagem por injeção reativa (RIM) que desencadeou os estudos relacionados à estrutura molecular e as propriedades dos poliuretanos.

A preocupação com o meio ambiente a partir dos anos 90, levou as pesquisas voltadas para substituição do (CFC), considerado danoso para camada de ozônio. Novos propelentes, que não agridem o meio ambiente, começaram a ser testados como, por exemplo, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) ou ciclopentano (EMSLEY, 2001).

Neste novo milênio intensificou-se a preocupação com o meio ambiente, levando à pesquisa voltada para tecnologias mais limpas, minimização de resíduos, desenvolvimento de composições de aplicação não-poluente e reciclagem de diversos materiais, incluindo os polímeros. É a era da Química Verde (*green chemistry*). Dessa forma, o desenvolvimento de dispersões aquosas poliuretânicas, para diversas aplicações não-agressivas ao meio ambiente, ficou evidenciado, principalmente como revestimentos, incluindo desde tintas, vernizes, esmaltes até lacas, adesivos e selantes, usados principalmente nas indústrias de couro, calçados, automotiva e têxtil (SANTOS, 2007).

Uma novíssima aplicação para os poliuretanos é a utilização na área biomédica. Pesquisas de polímeros biodegradáveis e biorreabsorvíveis têm recebido grande atenção nesses últimos anos, pois possuem ampla aplicação na área ambiental e na medicina (SOARES, 2005).

Os poliuretanos utilizados como biomateriais possuem características físicas e mecânicas que permitem o seu uso em dispositivos implantáveis como, balão intraórtico, implantes mamários, balões de angioplastia, dispositivos para cateterismo, entre outros (JIANG *et al*, 2007).

#### 2.2 Poliuretanos

Desde sua descoberta, os poliuretanos formaram a família de polímeros mais vastamente empregada e a mais estudada (COLEMAN *et al*, 1986). É um material único com uma grande variedade de propriedades físicas e químicas e constitui uma classe de polímero muito versátil, devendo muito dessa popularidade à sua facilidade de síntese e a sua diversidade de formas (CANEVAROLO, 2002).

Através de técnicas sintéticas adequadas pode-se obter ampla variedade de materiais para as mais diversas aplicações, como espumas, revestimentos, elastômeros e resinas (OTTS *et al*, 2005). É um polímero notável por seu alto desempenho, além de possuir resistência ao ataque de fungos, bem como proeminente dureza e tenacidade combinada com flexibilidade à baixa temperatura (MONDAL & HU, 2006).

Os poliuretanos são polímeros nos quais a estrutura da cadeia principal é composta de segmentos aromáticos ou alifáticos unidos por grupos uretanos polares, conforme observado na Figura 1.

$$O$$

$$\parallel$$

$$W \mathbf{R}_1 - \mathbf{NH} - \mathbf{C} - \mathbf{O} - \mathbf{R}_2 W$$

Figura 1: Ligação uretano

Onde  $R_1$  é um radical alifático, aromático ou alicíclico derivado do monômero isocianato e  $R_2$  é um grupo mais complexo derivado do componente poliol (poliéter, poliéster, policarbonato, polibutadieno líquido hidroxilado, amido, etc.) (KRÓL, 2007).

A ligação uretana (-NH-COO-) é um resultado da reação entre um grupo isocianato (-NCO) do diisocianato e um grupo hidroxila (-OH) do poliol. Se um excesso estequiométrico de diisocianato é utilizado, o resultado são cadeias curtas de 2wuretano que são terminadas em -NCO e, portanto, o produto é chamado de prepolímero com terminação NCO (SEBENIK *et al*, 2007). Assim sendo, poliuretanos são, geralmente, formados por sistemas reacionais relativamente simples, a partir de uma reação de poliadição em etapas, em temperaturas moderadas, de diisocianatos com compostos hidroxilados (polióis – OH) bi- ou multifuncionais com grupos hidroxilas terminais, tais como poliéteres ou poliésteres e dióis de baixa massa molar ou diaminas, conforme a reação genérica apresentada na Figura 2 (COUTINHO *et al*, 2008).



Figura 2: Reação genérica de obtenção de um poliuretano

A maioria das reações dos isocianatos está baseada na alta reatividade do grupo NCO e acontece através da adição nucleofílica na dupla ligação C=N. A adição com alcoóis forma uretanos e com aminas forma uréias. Os isocianatos também reagem com água para formar aminas. As aminas geradas reagem com grupos isocianatos residuais para formar uréias. As principais reações dos isocianatos estão esquematizadas na Figura 3.



Figura 3: Representação esquemática das reações básicas do grupamento isocianato com diferentes reagentes (CHATTOPADHYAY & RAJU, 2007)

Outros constituintes também entram na composição dos PU's para conferir as características desejadas. Dentre eles estão os extensores de cadeia, catalisadores, agentes de cura, agentes de expansão, no caso da obtenção de espumas, além de aditivos e cargas.

As propriedades mecânicas dos PU's, quando comparadas com outros polímeros, são atribuídas predominantemente como um resultado de uma morfologia de duas fases: os segmentos rígidos e segmentos flexíveis. Considera-se que estes polímeros são copolímeros multibloco ou em bloco segmentados, arranjados alternadamente (MISHRA *et al*, 2006).

A estrutura dos PU's segmentados pode ser representada conforme a Figura 4.



Figura 4: Representação de PU's segmentados (KRÓL, 2007)

As propriedades dos PU's são geralmente determinadas pela interação entre os segmentos rígidos e flexíveis. As variáveis da composição e as condições de processo afetam o grau de separação de fase, a mistura das fases, a organização dos domínios rígidos e as subseqüentes propriedades. Geralmente, os segmentos flexíveis são compostos de um poliol (poliéter ou poliéster) (MISHRA *et al*, 2006), com uma T<sub>g</sub> bem abaixo da temperatura ambiente, conferindo características elastoméricas ao polímero (SARIER & ONDER, 2007). Os segmentos rígidos são geralmente formados pela reação de um isocianato com um diol de cadeia curta (extensor de cadeia), e tem uma estrutura rígida e cristalina (geralmente uretanos aromáticos) (SEYMOUR *et al*, 1966). Em geral, os segmentos flexíveis, relativamente não-polares e de baixo ponto de fusão, são incompatíveis com os segmentos rígidos, polares e de alto ponto de fusão. Como conseqüência desta incompatibilidade ocorre uma separação de fases (segregação) sendo formadas microfases unidas por ligações covalentes (KOUTSKY *et al*, 1970). Esta segregação de fase será maior, quanto menor for a polaridade dos segmentos flexíveis. Assim, a segregação será maior nos PU's à base de hidrocarbonetos, seguida dos PU's de

poliéter e menor nos PU's à base de poliéster. A matriz de PU consiste de segmentos flexíveis enovelados e de segmentos rígidos agrupados e fixados por interações físicas (Figura 5). Os segmentos rígidos, formados por ligações uretânicas, interagem por ligações de hidrogênio, que, por serem ligações intermoleculares fortes, atuam como retículos físicos (DELPECH, 1996).



Figura 5: Esquema dos domínios nos PU's (DELPECH, 1996)

#### 2.3 Dispersões aquosas de poliuretano (WPU)

Atualmente, tem-se observado a grande preocupação com o meio ambiente. O desenvolvimento sustentável cada vez mais ganha espaço e várias iniciativas de órgãos públicos e privados estão sendo adotadas, visando a redução dos compostos orgânicos voláteis (VOC's), além da diminuição das emissões de poluentes perigosos para o ar, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP's) (COUTINHO *et al*, 2007; AYRES, 2006).

A maioria dos polímeros sintéticos, incluindo os poliuretanos, não são solúveis e compatíveis com a água. Esforços para substituir os materiais poliméricos convencionais (a base de solventes orgânicos), por materiais ecologicamente corretos, ganham espaço a cada dia. Por essa razão, e aliada ao alto custo dos solventes orgânicos, iniciou-se o desenvolvimento das dispersões aquosas (PATEL *et al*, 2007).

As dispersões aquosas de poliuretano (WPU's) apresentam vantagens ecológicas: são ambientalmente seguras, já que o único meio dispersante utilizado em sua composição é a água, não são tóxicas, inflamáveis e não possuem características poluentes devido à evaporação apenas de água durante o processo de formação do filme. Esses sistemas são economicamente viáveis, pois apresentam menor custo e possibilidade de obtenção de cadeias com alta massa molar sem um acentuado aumento da viscosidade (ALMEIDA, 2007).

Uma dispersão aquosa de poliuretano (WPU) é um sistema coloidal binário no qual as partículas do PU são dispersas em uma fase aquosa contínua. O tamanho de partícula tende a ficar entre 10 – 5000 nm, e as partículas têm alta energia superficial, resultando em uma elevada tendência para formação do filme depois da evaporação da água (DIETRICH & RIECK, 1978).

A estabilidade coloidal (tempo de estocagem) das dispersões é influenciada pela sua distribuição do tamanho médio de partícula. 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 (DONELLY *et al*, 1991 & COUTINHO *et al*, 2002). Basicamente, PU's são hidrofóbicos e o grau de hidrofilicidade é um dos fatores chaves determinantes da distribuição de partículas nas dispersões.

Os poliuretanos podem ser dispersos em água com a ajuda de um emulsificante externo ou pela modificação estrutural com a introdução de grupos iônicos, também denominados emulsificantes internos. A desvantagem de utilizar um emulsificante externo é devido o método requerer uma elevada força de cisalhamento para dispersar o polímero, que resulta em partículas grosseiras e baixa estabilidade da dispersão. A modificação estrutural, isto é, a modificação da cadeia hidrofóbica pela inserção de grupos hidrofílicos de natureza iônica (catiônicos ou aniônicos), apresenta vantagens como:

- ✓ As dispersões podem ser feitas em condições mais brandas;
- ✓ Obtenção de dispersões com menor tamanho de partículas e maior estabilidade;
- ✓ Os filmes formados por essas dispersões apresentam maior resistência a solvente e à água (COUTINHO *et al*, 2005).

WPU's contendo grupos iônicos são chamados ionômeros e o processo para obtêlos é denominado processo do prepolímero. Para inserir grupos iônicos, usa-se um composto com as funções álcool e ácidos, tal como 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 filme à água (MIRGEL, 1993). Para alcançar a solubilidade, os grupos ácidos são neutralizados com compostos básicos, por exemplo, aminas terciárias (DELPECH *et al*, 2000).

A Figura 6 mostra ionômeros que possuem grupos catiônicos dando origem a cationômeros e a presença de grupos aniônicos originando ao anionômeros (COUTINHO

*et al*, 1996). Existem ainda ionômeros que possuem grupos catiônicos e grupos aniônicos incorporados ao longo da cadeia polimérica, estes são denominados zuiterionômeros (COUTINHO *et al*, 1998).



Figura 6: Esquema de formação de micelas. (a) poliuretanos catiônicos e (b) poliuretanos aniônicos dispersos em água (CHATTOPADHYAY & RAJU, 2007)

Os poliuretanos catiônicos são produtos da reação de prepolímero de isocianato com blocos contendo aminas terciárias, que se tornam quaternárias quando reagidas com ácido protônico ou agente alcalino, resultando em um polímero com grupo solúvel em água (JÚNIOR, 2001). Os cationômeros são: o grupo sulfônio ( $R_3S^+$ ), o grupo fosfônio ( $R_4P^+$ ) e o grupo amônio ( $R_4N^+$ ) (COUTINHO *et al*, 1998).

Os ácidos podem ser o acético, o clorídrico, o fosfórico ou glicólico. Os agentes quaternizantes podem ser: o brometo de metila, iodeto de metila, bromo acetamida e sulfato de dimetila.

Os poliuretanos aniônicos são obtidos a partir de grupamentos ácidos, como os carboxílicos e os sulfônicos presentes nos anionômeros e podem ser convertidos em seus ânions correspondentes, carboxilato (COO<sup>-</sup>), sulfonato (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e o fosfanato (PO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Essa conversão é conseguida pela ação de bases como hidróxido de sódio, de potássio, de lítio, de amônio ou bicarbonato de sódio e, principalmente, aminas terciárias, como a trimetilamina e tripropilamina (SANTOS, 2007).

As dispersões não-iônicas são produzidas através da incorporação de blocos nãoiônicos e hidrofílicos que geralmente ficam distribuídos ao longo da cadeia polimérica sob a forma de ramificações. Os poliuretanos do tipo não-iônico são geralmente poliéter baseado em óxido de etileno (MAGALHÃES, 2006).

#### 2.4 Métodos de síntese de dispersões aquosas de poliuretano (WPU's)

Existem dois processos para a síntese de dispersões aquosas de poliuretano: polimerização em emulsão e o processo do prepolímero.

A síntese de poliuretanos aquosos (Figura 7), geralmente, é dividida em quatro etapas:

- ✓ Síntese do prepolímero, em massa, levando à formação de ionômeros de baixa massa molar com grupos terminais reativos;
- ✓ Neutralização dos grupos terminais reativos;
- ✓ Dispersão em água sob alta velocidade de agitação;
- ✓ Extensão da cadeia com objetivo de aumentar o peso molecular.

Esse processo é simples, porém a viscosidade do prepolímero é um parâmetro critico e não pode ser muito alta (SANTOS, 2006).



Figura 7: Representação do processo de síntese do PU em massa (DELPECH, 1996)

#### 2.5 Aspectos relevantes nas dispersões aquosas de poliuretano

As propriedades dos poliuretanos estão relacionadas com os reagentes utilizados e com as condições da reação, como a temperatura, a velocidade de agitação, a velocidade de adição dos componentes e a ordem de adição dos mesmos.
Coutinho *et al* (2003) estudaram a influência da utilização de diferentes diisocianatos no perfil de degradação térmica dos poliuretanos dispersos em água. Foram utilizados três tipos de diisocianatos alifáticos: diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato 4,4'-ciclo-hexametileno (H<sub>12</sub>MDI), diisocianato de hexametileno (HDI) e um diisocianato aromático, o diisocianato de tolileno (TDI). Foi observado que as dispersões aquosas de poliuretano formuladas com H<sub>12</sub>MDI, o qual é mais simétrico que o IPDI, e assim promove interações mais fortes entre as cadeias através de ligações de hidrogênio, produziram materiais com estabilidade térmica mais elevada.

Quanto à utilização e a proporção dos polióis, Delpech e colaboradores (2002) observaram que aumentando o teor de segmentos flexíveis, representados por propileno glicol (PPG) e polibutadieno liquido hidroxilado (HTPB), aumenta significativamente a permeabilidade e seletividade da membrana de PU, obtida a partir de dispersões aquosas, frente ao CO<sub>2</sub>.

Quanto à ordem de adição dos reagentes, Harjunalanem *et al* (2003) mostraram que as unidades de ácido dimetilol propiônico (DMPA) ficam associadas em série, na cadeia do polímero, quando é adicionado no início da preparação do prepolímero. Por outro lado, se o DMPA for adicionado quando já tiver decorrido a reação entre o diol e o diisocianato, as unidades de DMPA ficam separadas por uma unidade de diol. De acordo com os autores, a inserção de DMPA após 2 horas de reação do 1,6-hexanodiol adipato/ftalato com o diisocianato de isoforona (IPDI) foi desfavorável para a boa dispersão do polímero em água e gerou perdas nas propriedades mecânicas.

Kwat e colaboradores (2003) avaliaram o efeito do tipo de agente neutralizante sobre as dispersões aquosas de poliuretano preparadas pela reação do diisocianato de isoforona (IPDI), poli(glicol tetrametilênico) (PTMG), ácido dimetilolbutanóico (DMBA) e dois tipos de agentes de neutralização: trietilamina (TEA) e mistura de hidróxidos de amônio e cúprico (NH<sub>4</sub>OH / Cu(OH)<sub>2</sub>). Os autores observaram que, ao utilizar TEA como agente neutralizante, a dispersão aquosa foi mais estável, sofreu maior separação de fases e produziu menores tamanhos de partículas em comparação com as dispersões feitas com o sistema NH<sub>4</sub>OH / Cu(OH)<sub>2</sub>.

Outro estudo de Delpech (2000) mostrou a dependência das propriedades das dispersões aquosas com o tipo de extensor de cadeia usado. Os filmes obtidos pelo vazamento das dispersões sintetizadas com extensores com hidrazina (HYD) e etileno diamina (EDA) ficaram menos flexíveis do que aqueles com glicol etilênico (EG). Segundo os autores, isso provavelmente ocorreu devido à presença de grupamentos uréia,

formados pela reação de grupos –NCO terminais com grupos  $NH_2$ , que promovem maior rigidez à cadeia.

Jiang *et al* (2006) estudaram a influência da razão entre o número de equivalentesgrama de grupamentos isocianato e hidroxila [NCO/OH] na estabilidade dos poliuretanos aquosos. As dispersões com valores de razão [NCO/OH] menores que 1,3 tenderam a formar géis, enquanto que as dispersões com valores maiores que 2,0 apresentaram-se instáveis e com ampla distribuição de tamanhos de partícula. Segundo os autores, para preparar dispersões aquosas de poliuretano estáveis seria necessário controlar a razão [NCO/OH] entre 1,3 e 2,0.

Atualmente, a literatura Ayres *et al* (2007), Lee & Lin (2006), Miranda (2009) e Pereira (2009) mostra que as propriedades dos poliuretanos também podem ser ajustadas através da introdução de componentes inorgânicos (argilas) na matriz de poliuretano.

### 2.6 Nanotecnologia

A nanociência pode ser definida como a área que estuda os princípios fundamentais de estruturas em nível molecular, nas quais pelo menos uma das dimensões está compreendida entre 1 e 100 nanômetros (nm). Estas estruturas são conhecidas como nanoestruturas. Por sua vez, nanotecnologia seria a utilização dessas nanoestruturas em dispositivos utilizáveis (ALVES, 2004).

Um nanômetro corresponde a um metro dividido por um bilhão, ou seja,  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ . Isso equivale a  $10^{-5}$  vezes menor que o diâmetro de um fio de cabelo, conforme apresentado na Figura 8.

Sistemas com componentes dispersos em dimensões nanométricas apresentam propriedades diferenciadas em relação aos mesmos sistemas com componentes dispersos em nível microscópico. São aprimoradas propriedades como resistências mecânica e térmica, condutividade elétrica dentre outras.

A ciência e tecnologia em nanoescala tem atraído considerável atenção nos últimos anos, pela expectativa do impacto que os materiais nanoestruturados podem causar na melhoria da qualidade dos produtos. Espera-se que a nanotecnologia possa proporcionar a geração de novos produtos e novas oportunidades de mercado (RANGEL & FERREIRA, 2009).

A perspectiva de se explorar estas propriedades tem levado a pesquisas intensas nas áreas de nanociência e nanotecnologia. Estas áreas são umas das mais dinâmicas da atualidade, com descobertas constantes de novos materiais e novas aplicações conforme mostrado na Figura 9, que apresenta esquematicamente as áreas abrangidas pela nanotecnologia.



Figura 8: Representação esquemática da escala nanométrica



Figura 9: Representação esquemática das aplicações da nanotecnologia

A nanotecnologia possui um grande potencial nas áreas de química, física, de engenharia, informática, biologia e medicina. Algumas áreas para aplicação da nanotecnologia são:

✓ Indústria automotiva: fornecendo materiais mais leves, reforçados por nanopartículas; plásticos não inflamáveis e mais baratos;

- Na indústria eletrônica: utilizando registros de dados fornecidos por nanocamadas e pontos quânticos (*quantum-dots*); telas planas, tecnologia sem fio (ALVES, 2004);
- ✓ Indústria farmacêutica, biotecnológica e biomédica: utilização de novos medicamentos baseados em nanoestruturas; sistema de difusão de medicamentos que atinjam pontos específicos no corpo humano; materiais de substituição (próteses) biocompatíveis com órgãos humanos, materiais para regeneração de ossos e tecidos (PEREIRA, 2009);
- Setor de energia: novos tipos de baterias; armazenagem segura de hidrogênio para utilização como combustível limpo;
- ✓ Exploração espacial: construção de veículos mais leves;
- ✓ Setor de instrumentação: engenharia de precisão, visando à produção de novas gerações de microscópios e de instrumentação para medidas; incorporação de nanopós, com propriedades especiais em materiais a granel, tais como sensores que detectam e corrigem fraturas iminentes;
- ✓ Meio ambiente: membranas seletivas que possibilitam filtrar contaminantes ou ainda eliminar o sal da água; dispositivos nanoestruturados, capazes de retirar os poluentes dos efluentes industriais; redução de fontes de poluição, novas possibilidades para reciclagem de materiais (QUINA, 2004);
- ✓ Indústria química e de materiais: fluídos magnéticos inteligentes para uso em lubrificantes; e nanocompósitos que combinam propriedades de materiais, tais como, polímeros e argilas.

### 2.7 Nanocompósitos

Um compósito pode ser definido como um material formado por dois ou mais constituintes diferentes, que oferece propriedades que não são possíveis de se obter a partir dos seus componentes individuais.

Os nanocompósitos são sistemas constituídos por componentes dispersos em nível próximo ao molecular. Dessa forma, o nível de homogeneidade é aumentado promovendo propriedades distintas às apresentadas pelos compósitos convencionais (TRINDADE, 2004).

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométrica. Assim, como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas (KORMARNENI, 1992).

Os primeiros nanocompósitos foram desenvolvidos por Blumstein em 1961, nos quais foram polimerizados monômeros vinílicos na presença de argilas montmorilonitas (KIM, *et al*, 2004). No entanto, somente a partir do final da década de 80, a atenção dos pesquisadores se voltou para os nanocompósitos, quando um grupo da Toyota divulgou tecnologia de obtenção de uma nanoestrutura a partir da poliamida-6 e da argila montmorilonita (4%). Os sistemas apresentaram ganhos significativos nas propriedades mecânicas e de barreira e na resistência térmica dos nanomateriais em relação ao polímero puro.

Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica (TRINIDADE, 2004). O componente que se apresenta em escala nanométrica é chamado de nanocarga ou nanopartículas.

As nanopartículas empregadas nos nanocompósitos podem ser classificadas de acordo com o número de dimensões nanométricas:

- ✓ Isodimensionais: apresentam as três dimensões nanométricas, apresentando forma esférica. Ex.: nanoesferas de sílica, nanopartículas metálicas, negro-de-fumo, pontos quânticos.
- ✓ Fibrilares e tubulares: apresentam duas dimensões nanométricas (largura e espessura), possuindo forma fibrosa. Ex.: nanofibras e nanotubos de carbono.
- ✓ Lamelares: apresentam uma dimensão nanométrica (espessura), resultando em um sistema de multicamadas. Ex.: grafita, argilas.

Cargas fibrilares e tubulares têm sido adicionadas a polímeros, como por exemplo, os nanotubos de carbono (CALVERT, 1997). O uso de nanopartículas isodimensionais como o negro de fumo, é uma maneira muito comum de reforço em borrachas. Entretanto, a grande maioria das pesquisas, atualmente, está voltada para o estudo de nanocompósitos de polímeros contendo silicatos nanolamelares (argilas montmorilonitas).

A grande área superficial e a alta razão de aspecto, apresentados na Figura 10, são responsáveis pela maior interação nanocarga/matriz e, conseqüentemente, pelas melhores propriedades finais dos nanocompósitos. Outros fatores importantes são a concentração e a homogeneidade da distribuição da nanopartícula na matriz polimérica (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).



Figura 10: Razão de aspecto da montmorilonita

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros é muito utilizada na indústria para reduzir custo, pela adição de cargas volumosas e mais baratas do que o polímero puro. Nos compósitos convencionais utilizam-se partículas com dimensões da ordem de micrometros, e uma grande quantidade de carga (geralmente maior que 10% em massa) é necessária para a obtenção das propriedades desejadas (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

Nos nanocompósitos, as cargas utilizadas contêm pelo menos uma de suas faces em dimensão da ordem de nanômetros (0,1 a 100nm), e são necessárias menores quantidades de nanocarga para alcançar as propriedades desejadas (WANG, 2001).

#### 2.7.1 Propriedades dos nanocompósitos

A dispersão da argila em escala nanométrica aumenta a área de contato entre a carga e a matriz polimérica (interface), melhorando a compatibilidade entre as mesmas. Além disso, devido à carga possuir dimensões reduzidas, o material resultante pode ter transparência ótica.

Os nanocompósitos de polímero e argilas apresentam melhorias nas propriedades mecânicas, resistência térmica, propriedades de barreira e atuam como retardantes de chama.

Quando argilas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço que a nanocarga exerce deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas de argila. Dessa forma, os nanocompósitos apresentam melhoria nas propriedades tais qual: aumento no módulo e na resistência à tensão sem perder alongamento (AJAYAN *et al*, 2003). A eficiência deste aumento depende do grau de interação entre a argila e a matriz, da homogeneidade da carga na matriz e da orientação da carga na matriz polimérica, conforme mostrado na Figura 11. Quanto maior a esfoliação e

orientação ordenada, maior será sua capacidade de reforço e também maior será a resistência ao impacto, reduzindo a propagação de microfissuras (YUAN & MISHA, 2006).



Figura 11: Representação esquemática da orientação da carga na matriz polimérica

As nanopartículas podem inibir ou melhorar a degradação da matriz polimérica, pois quanto maior a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de argila maior será sua razão de aspecto e a estabilidade térmica (AJAYAN, 2003).

Em relação às propriedades de barreira, as camadas de silicato diminuem a permeabilidade do nanocompósito, pois deixam o caminho mais sinuoso para as moléculas difundidas que devem se desviar das placas da argila, conforme mostrado na Figura 12 (RAY & OKAMOTO, 2003).



Figura 12: Modelo proposto para o caminho de um gás/solvente em uma nanocompósito polímero/argila

A argila auxilia na redução de chama e propagação do fogo (Figura 13), além de diminuir as incidências de novos focos de incêndio, reduzindo o escoamento do material fundido pelo calor (CHEN *et al*, 2005). A argila forma uma camada concentrada na superfície da matriz que proporciona um ótimo poder isolante e também atua como barreira para o transporte de massa reduzindo a velocidade da combustão. Além disso, os íons de ferro que podem estar presentes na estrutura da argila, agindo como capturadores de radicais livres, também auxiliam na resistência à chama (CHEN *et al*, 2005 & ZHANG, 2003).



Figura 13: Combustão da resina pura (à direita) e do nanocompósito (à esquerda)

### 2.8 Argilas

Vários materiais podem ser utilizados como cargas em polímeros para a obtenção de nanocompósitos, no entanto, determinadas espécies de argila surgem como os materiais mais adequados e mais utilizados para agregar valor aos polímeros. As argilas apresentam viabilidade técnico-econômica decorrentes do seu potencial e disponibilidade abundante (KESSAISSIA *et al*, 2004).

As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro, geralmente, inferior a 2  $\mu$ m) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas de minerais extremamente pequenos denominados como argilominerais. Uma argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. As argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, dolomita e outros minerais residuais e minerais amorfos (SOUZA, 1989).

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

Os argilominerais possuem um retículo de estrutura em camada (lamelar) chamada de filossilicatos. A estrutura cristalina destes argilominerais é composta por uma ou mais folhas (planos) de tetraedros de sílica e octaedros de hidróxido de alumínio (ou outro metal), conforme a Figura 14. A quantidade de folhas por camada divide os argilominerais em dois grupos:

- ✓ Difórmicos (camadas 1:1, ou seja, cada camada do argilomineral é composta de uma folha de tetraedro ligada a uma folha de octaedro);
- ✓ Trifórmicos (camadas 2:1, ou seja, duas folhas de tetraedros envolvendo uma folha de octaedro).

Estas camadas são unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. Os filossilicatos 2:1 são os mais utilizados nos nanocompósitos. Neste caso, as três folhas compõem uma camada, que tem cerca de 1 nm e as suas dimensões laterais variam de 30 nm a até alguns micrometros.

Na ausência de átomos de impurezas, as faces destas camadas são eletricamente neutras e se empilham por forças de Van der Waals, deixando entre si um espaço conhecido como espaço interlamelar ou espaçamento basal  $(d_{(001)})$  ou galeria, conforme mostra a Figura 15 do esquema do empilhamento de camadas de uma argila 2:1.

a) Unidades tetraédricas



b) Unidades octaédricas



Figura 14: Unidades estruturais de argila: a) tetraedros de sílica b) octaedros de hidróxido de alumínio



Figura 15: Esquema do empilhamento de camadas de uma argila 2:1

#### 2.8.1 Argilas Bentonitas

De acordo com Valenzuela-Diaz *et al* (1992) bentonita é uma argila constituída, principalmente, por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas, não importando qual seja a origem geológica. São materiais de granulação muito fina, compostos por minerais do grupo das esmectitas, dotados de alto teor de matéria coloidal, com propriedades semelhantes, ou seja, em contato com a água, expande várias vezes o seu volume, formando géis tixotrópicos (ARAÚJO *et al*, 2009).

Montmorilonita (MMT) é o nome dado ao tipo de argila que foi identificado por Knight em 1896 em Montmorillon, uma cidade na região de Poitiu na França. A MMT é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, cuja fórmula química geral é  $M_x(Al_{4.x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)$ . Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 µm a 0,1 µm, com tamanho médio de aproximadamente 0,5 µm e formato de placas ou lâminas. Esses argilominerais pertencem ao grupo dos filossilicatos 2:1, cuja estrutura cristalina é constituída por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (Figura 15). As folhas apresentam continuidade nos eixos "a" e "b", e geralmente, possuem orientação aproximadamente paralela nos planos d<sub>(001)</sub> dos cristais, que lhes confere a estrutura laminada (PAIVA *et al*, 2008).

No espaço interlamelar residem cátions trocáveis como Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, fixados eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem na lamela. Essas substituições podem ocorrer com outros íons de diferente número de oxidação. Nas folhas tetraédricas, o íon de Si<sup>4+</sup> pode ser substituído por cátions trivalentes, tais como Al<sup>3+</sup> ou Fe<sup>+3</sup>; enquanto que nas folhas octaédricas os cátions divalentes, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e/ou Fe<sup>2+</sup> podem substituir o Al<sup>3+</sup>. Esse tipo de substituição provoca um desbalanceamento elétrico na superfície da argila que é compensado pela adsorção de cátions nos espaços interlamelares como, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, geralmente contendo água coordenada. Em suspensão aquosa, esses cátions podem ser trocados por íon da solução (PAIVA *et al*, 2008). A quantidade total de cátions adsorvidos na argila, expressos em miliequivalentes por 100g de argila seca, é denominada de capacidade de troca de cátions (CTC). Da natureza desses cátions trocáveis é que dependem as propriedades das MMT's.

Se o cátion trocável predominante é o cálcio, a argila é denominada bentonita cálcica, se o cátion é o sódio recebe a denominação de bentonita sódica. As argilas

magnesianas não são comuns, e ainda existe um terceiro tipo denominado de bentonita policatiônica, nas quais estão presentes os três cátions citados. Argilas desse tipo são as encontradas no Brasil.

2.8.1.1. O inchamento da montmorilonita

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

As argilas que possuem Na<sup>+</sup>, como cátion predominante, apresentam a capacidade de inchar na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial. Segundo Lummus & Azar (1986) esse 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.

Até os 40,0 Å de expansão basal, as camadas lamelares basais, de cargas elétricas opostas, são atraídas umas às outras por 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.

No caso das argilas cálcicas, que apresentam  $Ca^{+2}$  como cátion predominante, o inchamento interlamelar varia de 11,8 Å, quando em estado seco, a um máximo de 18,0 Å, conforme apresentado na Figura 16. 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 menor força de atração, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas e seja adsorvida (AYRES, 2006).



Montmorilonita de Sódio

### Figura 16: Inchamento da montmorilonita de cálcio e sódio (CUMBANE et al, 2008)

# 2.8.1.2 Modificação química da montmorilonita

Geralmente, para permitir uma melhor interação da montmorilonita sódica (Na-MMT), hidrofílica, com polímeros orgânicos, os cátions de sódio presentes na superfície da argila, são trocados por cátions orgânicos (organofilização) de amônio, fosfônio, imidazol, fluoro, anilina, além de líquidos iônicos e oligômeros. Essa modificação pode ser ainda através de graftização de hidrocarbonetos por plasma e reações químicas com silanos ou por adsorção na superfície da argila de moléculas menores que podem modificá-la quimicamente (LIU & WU, 2002).

Na organofilização, o volume e a quantidade de cátion orgânico utilizado têm efeito direto na interação polímero-modificador-argila, no balanço organofilico-hidrofilico, além de expandir o espaço interlamelar da argila diminuindo a interação entre as folhas facilitando assim, a difusão e acomodação do polímero. O cátion orgânico mais utilizado é o sal de amônio quaternário que possui até dois grupos substituintes de cadeias alquílicas longa (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono) (KADAR *et al*, 2006).

A Figura 17 apresenta um esquema para obtenção da argila organofílica após tratamento com sal quaternário de amônio.



Figura 17: Esquema geral de obtenção da argila organofílica (MARTINS et al, 2007)

Nas dispersões aquosas de argilas esmectitas, as lamelas, devem encontrar-se umas separadas das outras e não empilhadas, facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-la organofílicas (DIAZ, 1999). Dessa forma, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions da argila sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica. A argila obtida não mais será solúvel em água e será compatível com matrizes poliméricas, desde que tenham sido escolhidos os íons de amônio adequados (ZILG *et al*, 1998).

#### 2.9 Métodos de síntese de nanocompósitos

Existem quatro métodos de obtenção de nanocompósitos: intercalação do polímero ou prepolímero por solução, polimerização *in situ*, intercalação no polímero fundido e processamento no estado sólido. Além disso, é possível preparar nanocompósitos a partir da combinação de dois ou mais métodos diferentes.

#### 2.9.1 Intercalação do polímero ou prepolímero por solução

No método de intercalação do polímero ou prepolímero por solução usa-se um solvente ou mistura de solventes no qual o polímero é solúvel e a argila expandida. Inicialmente, a argila organofílica é inchada em um solvente polar, como a água, clorofórmio, ou tolueno com o objetivo de aumentar a distância interplanar de suas

camadas (SANTOS, 2006), e então é dispersa em uma solução do polímero nesse mesmo solvente, permitindo, com isso, que as cadeias poliméricas difundam entre suas camadas. Ao evaporar o solvente o nanocompósito é obtido com estrutura intercalada ou esfoliada.

Esta técnica já foi utilizada para polímeros solúveis em água, como poli(óxido de etileno) (PEO) (ARANDA, 1992), o poli(acetato de vinila) (PVA) (GREENLAND, 1963) e poli(álcool vinílico) (PVOH) (OGATA *et al*, 1997). Os solventes orgânicos também têm sido bastante utilizados para a intercalação de polímeros e argilas. Alguns exemplos são a intercalação de policaprolactona (PCL) (JIMENEZ, 1997) e poli(ácido lático) (PLA) (OGATA *et al*, 1997) por solução em clorofórmio, polietileno de alta densidade (PEAD) em xileno e benzonitrila (JEON *et al*, 1998) e poliestireno em tolueno e clorofórmio (GIILMAN *et al*, 2000).

Trata-se de um método interessante por permitir a intercalação de polímeros de baixa polaridade, por outro lado, possui a desvantagem de utilizar elevadas quantidades de solventes. A Figura 18 mostra um esquema de intercalação do polímero em solução para formação de nanocompósito.



Figura 18: Esquema de intercalação do polímero/argila em solução (ACEVEDO)

#### 2.9.2 Polimerização in situ

A polimerização *in situ* foi a primeira estratégia usada para produzir nanocompósitos de polímero/argila. Neste método, as moléculas de monômero polimerizam entre as camadas de argila contendo ou não catalisador suportados em suas camadas (MONCADA, 2007), ou seja, antes da polimerização a argila é inchada com o monômero líquido de tal forma que a polimerização possa ocorrer entre as camadas intercaladas. À medida que cresce a cadeia do polímero, esta vai separando as lâminas da

argila até dispersá-las. A polimerização pode ser iniciada por aquecimento ou radiação, por difusão de iniciador, ou por um iniciador orgânico ou catalisador fixado através do cátion trocável no interior das camadas antes do passo de inchamento. Uma ilustração esquemática da polimerização *in situ* é mostrada na Figura 19.

Este método provou ser mais efetivo para formação de nanocompósitos do que a mistura fundida (ARROYO, 2003). Entretanto, esta forma de preparação de nanocompósitos requer um conhecimento prévio das condições e dos mecanismos de polimerização, assim como a seleção criteriosa dos monômeros adequados. Porém, uma vez estabelecidas as condições, permite preparar nanofilamentos, fibras ou até filmes finos. Se os monômeros possuírem o tamanho e a geometria apropriada podem ainda ser inseridos nos poros ou canais de uma estrutura micro- ou mesoporosa (ESTEVES *et al*, 2004).

A polimerização *in situ* tem sido utilizada no preparo de nanocompósitos de poliamidas desde o trabalho pioneiro do grupo da Toyota com poliamida 6 (PA6) a partir da abertura do anel da ε-caprolactama dentro do espaço interlamelar. O material, com estrutura esfoliada, hoje é vendido comercialmente. Muitos outros polímeros também têm sido utilizados na obtenção de nanocompósitos por polimerização *in situ*, como, por exemplo, o poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poliuretanos (PU's) (WANG & PINNAVAIA, 1998).



Figura 19: Esquema da polimerização in situ (ACEVEDO)

# 2.9.3 Intercalação no polímero fundido

O processo de intercalação a partir do estado fundido, também conhecido por *melt blending*, consiste em misturar a argila com a matriz de polímero no estado fundido. O polímero pode penetrar nos espaços entre as camadas da argila formando nanocompósitos intercalados ou esfoliados. A intercalação no processo fundido é um método bastante versátil e amplamente aplicado a muitos dos polímeros usuais no ramo industrial

(DENNIS, 2001). Muitos polímeros comerciais tiveram seus primeiros híbridos através do método de intercalação no estado fundido devido às limitações dos métodos em solução e polimerização *in situ* (RAY & OKAMOTO, 2003).

Nanocompósitos via intercalação no estado fundido são formados através do aquecimento do polímero e da argila acima da temperatura de transição vítrea para polímeros amorfos e, superior ao ponto de fusão para polímeros semicristalinos. A mistura pode ser processada sob cisalhamento ou de forma estática, como conformação em molde e posterior aquecimento (VAIA & GIANNELIS, 1997).

A tensão de cisalhamento é um dos fatores que afeta a intercalação/esfoliação dos nanocompósitos polímero/argila. Ela contribui para a difusão das cadeias poliméricas dentro das galerias da argila; quebra os aglomerados das partículas (tactóides), aumentado o grau de intercalação/esfoliação sob dadas condições de mistura.

O tipo de misturador influencia na esfoliação e dispersão das camadas de silicato e, consequentemente, a estrutura do nanocompósito formado. As vantagens de formar nanocompósitos por este método são: a não-necessidade de uso de solventes orgânicos diminuindo o impacto ambiental e a diminuição de custo devido a sua compatibilidade com os processos de transformação de termoplásticos utilizados pela indústria.

O poliestireno (PS) foi o primeiro polímero para o qual esta técnica de intercalação foi estudada (VAIA *et al*, 1994). Nesse estudo, uma mistura de PS com argila modificada com sal de amônio quaternário foi prensada a 165°C e, para vários tempos de prensagem diferentes (até 25h), foram feitas análises de difração de raios-x (XRD). O resultado foi a diminuição de intensidade do pico original da argila modificada até o seu desaparecimento e, simultaneamente, o surgimento e aumento gradual de um pico de difração para um ângulo mais baixo, indicando intercalação. Em um estudo posterior, Vaia *et at* (1995) realizaram o mesmo experimento para poliestirenos de massas molares diferentes. Os resultados mostraram que para todos os casos houve intercalação, mas a velocidade de intercalação diminuiu quando se aumentou a massa molar.

A Figura 20 apresenta um esquema da ação do fluxo cisalhante na formação do nanocompósito.



Figura 20: Esquema do efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação da argila no processo

de intercalação no estado fundido na formação de nanocompósitos: (a) quebra das partículas da argila; (b) quebra dos aglomerados e (c) esfoliação das camadas.

#### 2.9.4 Processo no estado sólido

É a técnica mais recentemente desenvolvida, proposta pelo grupo de trabalho de Okamoto (SAITO *et al*, 2006). Esta técnica baseia-se no principio de que a esfoliação pode ocorrer a partir da transferência de tensão do polímero no estado sólido para a argila, pela aplicação de pressão.

Para preparar o nanocompósito via processamento no estado sólido é necessário obter o polímero na forma de pó bem fino, com granulometria semelhante à dos aglomerados de argila. A mistura de polímero e argila é então prensada, de modo que a compressão dos grãos de polímero contra as partículas de argila cause transferência de tensão e promova a esfoliação. Um dos motivos pelos quais este processo tem obtido resultados favoráveis é que à temperatura ambiente, ou após um pequeno aquecimento (abaixo de 100°C), os cátions se encontram no estado líquido. Neste estado eles agem como lubrificantes, facilitando o deslizamento entre as camadas de argila. A aplicação de carga para promover esta esfoliação pode ser maximizada pela utilização de partículas sólidas de polímero como agente na transferência de tensão.

Estudos em poli(sulfeto de fenileno) (PPS) (SAITO *et al*, 2006) mostraram que este método é realmente eficaz para aumentar o grau de esfoliação de argila, principalmente se combinado com processamento no estado fundido após a prensagem.

## 2.9.5 Combinação de técnicas

Neste caso, geralmente um *masterbatch* de nanocompósito preparado por polimerização *in situ* ou solução contendo alta concentração de argila pode ser misturado com polímero puro no estado fundido, de modo que a concentração final de argila atinja o valor desejado. Através deste método é possível combinar as vantagens das diferentes técnicas (ZENG & LEE, 2001).

## 2.10 Estruturas dos nanocompósitos

As estruturas dependem da força das interações interfaciais entre a matriz polimérica e o silicato lamelar, modificado ou não. São usadas três diferentes categorias para descrever o grau de dispersão da argila na matriz polimérica, conforme mostrado na Figura 21.



Figura 21: Esquema de diferentes estruturas resultantes da dispersão das camadas de silicato de uma matriz polimérica

Dependendo da natureza dos componentes usados, do método de preparação e da força das interações interfaciais entre a matriz polimérica e o silicato lamelar, modificado ou não, três tipos de estruturas podem surgir no sistema polímero/argila.

- Compósito Convencional: Quando o polímero não penetra entre as camadas dos argilominerais, há formação de aglomerados ou tactóides a estrutura original da argila é mantida e os materiais formados apresentam propriedades semelhantes às dos tradicionais microcompósitos (Figura 21 a).
- ✓ Nanocompósitos intercalados: A cadeia polimérica é intercalada nas camadas da argila formando uma estrutura multicamadas bem ordenada (Figura 21 b). Em um nanocompósito do tipo intercalado, normalmente a intercalação da argila ocorre por apenas poucas camadas moleculares de polímero. Neste sistema, o polímero expande as galerias das camadas de silicato, mas preserva o empilhamento organizado dessas camadas.
- Nanocompósitos deslaminado: Ocorre quando há a dispersão uniforme das lamelas dos argilominerais na matriz polimérica (Figura 21 c) (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

Quando a intensidade de difusão das cadeias poliméricas entre as camadas da MMT é maximizada ocorre uma diminuição na interação camada-camada e a esfoliação é alcançada, ou seja, a intercalação ocorre primeiro para depois haver a separação das camadas em laminas individuais (esfoliação).

É interessante ressaltar que nos nanocompósitos a completa deslaminação da argila é rara e a maioria dos materiais apresenta uma variedade de morfologias, seja pela mistura não-homogênea dos precursores ou simplesmente pelo fato de que a transição de uma estrutura intercalada para deslaminada não é bem definida, e diferentes estados intermediários devem existir (SCHMIDT *et al*, 2006).

A caracterização de estruturas intercaladas e deslaminadas é feita por difração de raios-x (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

A técnica de XRD identifica a posição, forma e intensidade da reflexão basal das lamelas da argila. Nos nanocompósitos de estrutura intercalada, os padrões de XRD apresentam picos remanescentes da argila, porém deslocados para ângulos mais baixos, o que corresponde a um aumento do espaço basal ou interlamelar, devido à expansão das galerias da argila. Neste caso, assume-se que as cadeias poliméricas entraram ou intercalaram entre as lamelas do silicato (PAUL & ROBESON, 2008).

O desaparecimento dos picos de difração característico da argila sugere a formação de um nanocompósito deslaminado, uma vez que não há mais o espaçamento regular das lamelas da argila responsável pelo fenômeno de difração.

A técnica de TEM permite a visualização direta da morfologia do nanocompósito, além de fornecer informações sobre a distribuição espacial do silicato na matriz polimérica. A Figura 22 apresenta os diferentes estados de dispersão de uma argila lamelar em uma matriz polimérica com os resultados correspondentes de XRD e TEM.



Figura 22: Ilustração dos diferentes estados de dispersão de uma argila lamelar em um material polimérico com os resultados correspondente de XRD e TEM (PAVILIDOU & PAPASPYDIDES, 2008)

# 2.11 Nanocompósitos de poliuretano

Conforme já mencionado anteriormente nesta dissertação, as propriedades dos poliuretanos podem ser ajustadas através de duas estratégias. Uma envolve a modificação dos blocos construtores básicos: poliéster ou poliéter, diisocianato, e o extensor de cadeia e a segunda é a através de incorporação de nanocarga na matriz de poliuretano.

Nos últimos anos um grande número de publicações tem apresentado a incorporação de nanopartículas para modificar as propriedades dos poliuretanos, onde a argila montmorilonita (MMT) é a principal nanocarga utilizada.

Os processos para obtenção de nanocompósitos de PU/argila envolvem um prétratamento da argila. No entanto existem outras estratégias de síntese.

Tien *et at* (2001) modificaram a MMT com compostos químicos com um a três grupos hidroxila e um grupo amino utilizado para formar nanocompósitos de PU/argila. O grupo amino, nestes agentes de inchamento reativos, foi convertido para forma de anion a fim de substituir, através da intercalação, íons da galeria do silicato. Os grupos hidroxila reagiram com os grupos isocianato do prepolímero. Foi observado através de micrografias de TEM que os silicatos se apresentaram intercalados e esfoliados no poliuretano. À medida que o número de grupos funcionais dos silicatos aumentava, a estrutura dos nanocompósitos mudava de intercalada para esfoliada.

Osman *et al* (2003) verificaram um aumento da resistência à permeabilidade a gases, especificamente à O<sub>2</sub>, dos revestimentos produzidos, em função da presença de argila MMT modificada com íons alquilamônio. Este fato é atribuído 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.

Rehab *et al* (2005) estudaram a presença da MMT modificada e seu efeito catalítico no aumento da velocidade de reação de polimerização do PU.

Pattanayak *et al* (2005) avaliaram a influência de segmentos flexíveis de poliéter e poliéster na esfoliação da argila em nanocompósitos de poliuretano. A dispersão da argila foi avaliada através de XRD e TEM. Os resultados obtidos foram compatíveis com nanocompósitos esfoliados somente para poliol poliéster com 5% de argila.

Ayres *et al* (2005) relataram a preparação de dispersões aquosas de poliuretano contendo nanopartículas com a finalidade de empregá-los em aplicações especiais como: materiais biodegradáveis, catalisadores, embalagens e em engenharia de tecidos macios.

Em seu trabalho Ayres (2006) sintetizou poliuretanos a partir de dispersões aquosas, com argila MMT naturalmente sódica e modificada com sal quaternário de amônio, com potencial para serem aplicados na área de biomateriais. Nesses elastômeros foram utilizados poli(glicol propilênico) (PPG) e/ou poli(ɛ-caprolactona) (PCL) como segmento flexível. O segmento rígido foi baseado em diisocianato de isoforona (IPDI) e hidrazina (HYD), produzindo poli(uretano-uréia)s. Os testes preliminares *in vitro* 

demonstraram que o poliuretano derivado de PCL é biocompatível com osteoblastos e essas células podem aderir e proliferar no material. Tais materiais biodegradáveis são extremamente atrativos e demonstraram ter potencial para serem utilizados como poliuretanos biomédicos. Nesse contexto, a autora apresentou a possibilidade de se produzir poliuretanos biomédicos e nanocompósitos biodegradáveis utilizando-se água como meio dispersante.

Em sua tese Miranda (2009) sintetizou poliuretanos dispersos em água através da incorporação *in situ*, de diferentes argilas hidrofílicas sódicas e cálcicas com a finalidade de produzir nanocompósitos. Concluiu que as argilas sódicas apresentaram maior espaçamento interlamelar levando à obtenção de estruturas, no geral, mais esfoliadas. Além disso, em seu estudo mostrou que é possível a produção de nanocompósitos parcialmente esfoliados a partir de argilas cálcicas.

# **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

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

# 3.1 Materiais

A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados na síntese dos PU's bem como os materiais utilizados para sua análise e caracterização. As estruturas dos reagentes utilizados na síntese das dispersões de poliuretano são apresentadas na Tabela 2.

Produto	Origem	Pureza	Observações
Ácido clorídrico	Vetec Química Fina Ltda	PA	Diluído em água para concentração de 1N
Ácido dimetilolpropiônico (DMPA)	Aldrich Chemical Company	PA	Usado como recebido
Argila Cloisite ® 15A	Southerm Clay Products, Inc.	-	Usado como recebido
Argila Cloisite	Southerm Clay Products, Inc.	-	Usado como recebido
Argila Cloisite ® Na <sup>+</sup>	Southerm Clay Products, Inc.	-	Usado como recebido
Azul de bromofenol	Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A.	PA ACS	Usado como recebido
Biftalato de potássio	Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A.	PA ACS	Seco em estufa a 100°C
Dibutil-dilaurato de estanho (DBTDL – Liocat 119)	Miracema Nuodex	PA	Usado como recebido
Diisocianato de isoforona (IPDI)	Centro Técnico Aeroespacial (CTA)	PA	Usado como recebido
Etileno-diamina (EDA)	Vetec Química Fina Ltda	99%	Usado como recebido
Fenolftaleína	Vetec Química Fina Ltda	PA	Usado como recebido
Hidrazina (HYD)	Resinac Indústrias Químicas Ltda	64%	Usado com recebido
Hidróxido de sódio	Vetec Química Fina Ltda	PA	Usado como recebido (solução 01N)
Metanol	Vetec Química Fina Ltda	PA ACS	Usado como recebido
N-dibutil amina	Merck	PA	Usado como recebido
N-metil-2-pirrolidona (NMP)	Vetec Química Fina Ltda	99%	Usado como recebido
Polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB- Liquiflex H)	Petroflex Indústria e Comércio S. A	Comercial	Número de hidroxilas = 47,01  mg KOH/g, $\overline{M}_n = 2400 \text{ g/mol}$ ; usado como recebido
Poli(glicol propilênico) (PPG) Fluent-Mat 614	Dow Química S.A	Comercial	Número de hidroxila = 56,1 mg KOH/g, $\overline{M}_n = 2000$ g/mol; usado como recebido
Tolueno	Vetec Química Fina Ltda	PA-ACS	peneiras moleculares aquecidas a 250°C
Trietilamina (TEA)	Vetec Química Fina Ltda	99%	Usado como recebido

Tabela 1: Reagentes e outros materiais utilizados na síntese e caracterização de PU's

Reagente	Estrutura	Função	MM (g/mol)	eq.g (g)		
PPG		Monômero	2000	-		
HTPB	но	Monômero	2400	-		
DMPA	HO CH <sub>3</sub> OH	Monômero	134	67		
IPDI	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NCO	Monômero	222	111		
DBTDL	$\left(H_{3}C-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}\right)_{2}Sn\left[OOC\left(CH_{2}\right)CH_{3}\right]_{10}$	Catalisador	-	-		
NMP	N CH <sub>3</sub>	Solvente	-	-		
TEA	N	Agente neutralizante	101	-		
HYD	H_N_N_H H_N_H	Extensor de cadeia	32	16		
EDA	$H_2N$ — $CH_2$ — $CH_2$ — $NH_2$	Extensor de cadeia	60	30		
eqg do poliol = 56,1 x 1000 / n° de OH do poliol, onde n° OH = 108 (PPG) e 47,1 (HTPB).						

Tabela 2: Estrutura dos monômeros e reagentes utilizados nas sínteses dos PU's

Dados fornecidos pelo fabricante.

As argilas utilizadas foram montmorilonitas (MMT's) comerciais. Uma hidrofílica, Cloisite Na<sup>+</sup>, que é uma argila natural e duas organofílicas, que são argilas naturais modificadas com sais quaternário de amônio: Cloisite 15A e Cloisite 30B. Todas foram adquiridas da empresa Southern Clay Products, Inc. As características destas argilas estão apresentadas na Tabela 3. No estudo prévio, utilizou-se também, a argila Geltone cedida pela Petrobrás, que não foi utilizada nas sínteses por não se ter obtido informações sobre a modificação de sua estrutura.

Nome Comercial	Cátion Surfactante	Estrutura do Cátion	Capacidade de troca de cátions	d (nm)
Cloisite <sup>®</sup> Na <sup>+</sup>	Nenhum	-	92	1,17
Cloisite <sup>®</sup> 15A	Di(alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio	$\begin{array}{c} CH_{3} \\   \\ H_{3}C \overset{ }{\longrightarrow} N^{}_{}HT  HT \\   \\ H_{3}C \overset{ }{\longrightarrow} C_{16}H_{33} \\   \\ HT \\ \end{array} $	125	3,15
Cloisite <sup>®</sup> 30B	(alquil de sebo) dihidroxietil metil amônio	$H_{2}C - CH_{2} - OH \\ H_{3}C - N^{+} T T T \begin{cases} \sim 65\% C_{18} \\ \sim 30\% C_{16} \\ \sim 5\% C_{14} \\ H_{2}C - CH_{2} - OH \end{cases}$	90	1,85

Tabela 3: Estruturas e características das montmorilonita

## 3.2 Equipamentos

Além dos equipamentos e vidrarias comuns aos laboratórios de pesquisa, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- ✓ Agitador Mecânico IKA Labortechnik RW-20M, com haste de agitação tipo cruz
- ✓ Analisador de tamanho de partícula (LS) Malvern Instruments Zetasizer, Mod. NANO-ZS<sup>(1)</sup>
- ✓ Analisador termogravimétrico (TGA) TA Instruments, Mod Q.50<sup>(2)</sup>
- ✓ Balança analítica Bioprecisa FA2104N<sup>(3)</sup>
- ✓ Banho ultratermostato Nova ética 521/2D<sup>(1)</sup>

- ✓ Calorímetro diferencial de varredura DSC Q1000 TA. Instruments (USA)<sup>(1)</sup>
- ✓ Difratrômetro de raios-x (XRD) Rigaku, Mod Miniflex (Osaka, Japan)<sup>(1)</sup>
- ✓ Dinamômetro Instron 5565 com garras pneumáticas e célula de carga de 100N<sup>(1)</sup>
- ✓ Espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Perkin Elmer, Mod. Spectrum One, com acessório de refletância total atenuada.<sup>(5)</sup>
- ✓ Estufa Icamo, Mod. 3<sup>(3)</sup>
- ✓ Manta de aquecimento Fisaton com controle de temperatura <sup>(3)</sup>
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura (SEM) Joel JSM, Mod. 5610LV (Akishima-shi, Japão)<sup>(1) (4)</sup>
- ✓ Microscópio de força atômica (AFM) Topometrix, Mod. Accurex IIL<sup>(6)</sup>
- ✓ Paquímetro eletrônico digital Starret, série 727<sup>(1)</sup>
- ✓ pHmetro WTW modelo Ph315i<sup>(3)</sup>
- ✓ Termômetro digital <sup>(3)</sup>
- ✓ Variac STP-Sociedade Técnica Paulista LTDA, Mod. ATV-115-M<sup>(3)</sup>
- ✓ Viscosímetro Digital Brookfield LV DV II + Pro, spindles SCA-18 e SCA-31<sup>(2)</sup>
  - 1. Universidade Federal do Rio de Janeiro IMA/UFRJ
  - 2. Universidade do Estado do Rio de Janeiro UERJ (Campus Maracanã)
  - 3. SunChemical do Brasil Ltda.
  - 4. Centro de Pesquisa da Eletrobrás CEPEL
  - 5. Laboratório de avaliação da estabilidade do biodiesel (LAEB)
  - Laboratorio de Força Atômica Local Programa de Engenharia Metalúrgica de Materiais – COPPE/UFRJ

# 3.3 Procedimento experimental

Para realização das sínteses desta Dissertação foi feito um estudo prévio que será discutido adiante.

## 3.3.1 Inchamento de Foster

O inchamento de Foster consiste em um método simples e eficiente para verificar o quanto as amostras de bentonitas naturais incham em meio aquoso. Emprega-se uma massa de 1g de argila em pó. Uma proveta graduada de 100mL é aferida com água destilada. Em seguida, a amostra em pó é depositada em quantidades ínfimas. Nesta etapa observa-se que a queda do pó em água é bastante lenta. Após ter colocado toda amostra (1g) na proveta, espera-se que toda argila decante no fundo da proveta e que a água destilada contida na proveta fique límpida. O valor da altura da coluna de amostra de argila é determinado 24 ou 48h depois. O resultado é descrito em gramas de argila inchada por mililitro de água, g/mL (FOSTER, 1955). A Figura 23 ilustra o material utilizado para o teste de inchamento. O fator de inchamento é determinado pela Equação (1):

$$S = (Vi - Vs) / Vs \tag{1}$$

Onde:

- S = fator de inchamento
- ✤ Vi = volume da argila inchada (mL)
- ♦ Vs = volume da argila seca (mL)



Figura 23: Material utilizado para a realização do teste de inchamento de Foster

#### 3.3.2 Estudos preliminares

Para definir a melhor forma de incorporação das argilas nas dispersões aquosas de poliuretano, de modo a se obter sistemas estáveis, vários ensaios preliminares foram estudados.

Esses ensaios tiveram como objetivo avaliar as condições experimentais relativas à escolha da argila mais adequada bem como do grau máximo de sua incorporação em função da estabilidade das dispersões frente à sedimentação.

No ensaio preliminar, foi fixada a razão (NCO/OH), ou seja, a razão entre o número de equivalentes-grama de grupos diisocianato (NCO) e de grupos hidroxila (presentes em todos os compostos hidroxilados). Essa razão é relacionada à quantidade de segmentos rígidos, provenientes do diisocianato, e flexíveis, provenientes dos compostos hidroxilados e polióis.

Segundo Coutinho e colaboradores (1996) 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 = 2,5.

Em relação ao número total de equivalentes-grama de grupos hidroxila, o teor de ácido dimetilolpropiônico (DMPA) foi mantido constante em (50%). Nos outros 50 % de equivalentes-grama, foram incorporados os polióis: poli(glicol propilênico) (PPG) e polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB), nas proporções de (PPG/HTPB) = 100/0; 50/50; 80/20; 90/10 e 95/5.

Neste estudo preliminar, foi avaliado a melhor forma de incorporação das argilas hidrofílica e organofílica.

O processo de inchamento e deslaminação da argila hidrofílica em água foi avaliado com o objetivo de determinar a estabilidade da argila neste dispersante (após 4, 8, 12 e 24h de deslaminação).

Os sistemas deslaminados por 24h apresentaram o menor teor de sedimentos, o que esta de acordo com a literatura (Yalçin *et al*, 2002).

A velocidade de dispersão foi variada em 1560 RPM e 1920 RPM (valores de velocidade média e máxima permitido pelo equipamento utilizado), sendo observada que na velocidade de 1920 RPM as reações apresentaram-se mais translúcida, sendo esta velocidade aprovada para todas as sínteses.

Para utilização das argilas organofilicas, que são previamente modificadas, o processo de incorporação foi mais difícil de ser conseguido. Em um primeiro estudo, a argila foi dispersa nos polióis na fase de formação do prepolímero. Em uma segunda etapa foi dispersa por 24h no poliol.

Ambos os sistemas apresentaram sedimentação da argila organofílica. A Figura 24 mostra o depósito da argila organofílica na dispersão aquosa de poliuretano.



Figura 24: Depósito da argila organofílica na dispersão aquosa de poliuretano

Com o objetivo de diminuir a sedimentação desta argila, foram adicionados 5, 10, 20 e 50% de HTPB, que por possuir caráter apolar esperava-se obter dispersões estáveis com as argilas organofílicas.

O processo adotado para incorporação da argila organofílica, foi realizado segundo o estudo de Lee e Lin, 2006, onde o IPDI e a argila modificada foram misturados em um frasco selado e agitado na temperatura ambiente por, aproximadamente, 12 horas para transformar-se em um híbrido de IPDI/argila. Este processo de incorporação da argila organofílica deu origem a dispersões estáveis de PU/argila.

Após vários experimentos utilizando argila organofílica Cloisite 30B, utilizou-se a argila Cloisite 15A, que apresenta maior distância interplanar que a Cloisite 30B, conforme apresentado na Tabela 3. A incorporação desta argila também formou uma dispersão estável.

Os ensaios foram relacionados à escolha da melhor forma de incorporação das argilas hidrofílicas e organofílicas, teores a serem empregados nas dispersões e o teor máximo de incorporação, avaliados em função da estabilidade das dispersões quanto à sedimentação da argila. No total foram sintetizadas 30 reações preliminares.

Dois tipos de procedimentos foram definidos, e a partir desses, todas as formulações foram realizadas seguindo rigorosamente o mesmo critério de obtenção em suas sínteses:

- ✓ argila hidrofílica: sistemas deslaminados por 24h em água deionizada, sob agitação, a 60°C, por 24h.
- ✓ argila organofilica: sistema IPDI/argila misturados em um frasco selado e agitado na temperatura ambiente durante a noite para transformar-se em um híbrido de IPDI/argila.

A partir desse estudo foram sintetizadas dispersões utilizando a proporção de (PPG/HTPB) de 100/0 com a inserção das argilas Cloisite Na<sup>+</sup> e Cloisite 30B nos teores de 1, 3, 5% em relação à massa de prepolímero. Os vários ensaios preliminares estudados estão representados na Figura 25.



Figura 25: Esquema com reações do estudo prévio

#### 3.3.3 Cálculos estequiométricos

As sínteses das dispersões aquosas de poliuretanos possuem muitas peculiaridades e requerem cuidados quanto às dosagens analíticas a serem feitas antes e durante a reação. O conhecimento das características dos monômeros é muito importante para a precisão dos cálculos e o bom desempenho da síntese (MAGALHÃES, 2006).

As equações a seguir foram empregadas nos cálculos. Vale ressaltar que a determinação da massa (g) está relacionada, proporcionalmente, ao número de equivalentes-grama.

✓ O número de equivalentes-gramas de um composto é dado pela Equação (2):

$$n^{\circ} eq.g. = \frac{m}{\text{eq.g.}}$$
(2)

Onde:

- nº eq.g. = número de equivalentes-grama
- m = massa do reagente, em grama
- eq.g. = equivalentes-grama do reagente
- ✓ A razão NCO/OH é a razão entre o número de equivalentes-grama do diisocianato (IPDI) e o número de equivalentes-grama total dos compostos di-hidroxilados (PPG/HTPB/DMPA) (Equação (3)).

$$NCO/OH = \frac{n^{\circ} eq.g.diisocianao}{n^{\circ} eq.g.di-hidroxiados}$$
(3)

Onde:

- NCO/OH = razão entre diisocianato/compostos di-hidroxilados
- $\bullet$  nº eq.g.<sub>diisocianato</sub> = número de equivalentes-grama do diisocianato
- nº eq.g.di-hidroxilados = número de equivalentes-grama total dos compostos dihidroxilados

Para se determinar o n° eq.g. dos polióis é necessário conhecer a quantidade de grupos-OH reativos e disponíveis. O número de hidroxilas de um poliol (N°OH) é expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH), equivalente à

quantidade de hidroxilas em 1 grama de amostra (HEPBURN, 1991). O número de hidroxilas é calculado de acordo com a Equação (4):

$$N^{\circ}OH = \frac{56,1x1000}{eq.g.poliol} \tag{4}$$

Onde:

- Nº OH = número de hidroxilas do poliol
- 56,1 = equivalente-grama do KOH
- ♦ 1000 = fator de conversão de miligramas para gramas de KOH
- eq.g. do poliol = equivalente-grama do poliol

A proporção em equivalentes-grama e de DMPA foram fixadas em 50/50 (%) em para todas as reações.

✓ Teor de grupamentos NCO não-reagidos é dado pela Equação (5):

$$\%(NCO)_{T} = \frac{(n^{\circ} eq.gA - n^{\circ} eq.gB) \ x \ 42}{m_{pp}} x100$$
(5)

Onde:

- ♦ % (NCO)T = teor de grupamentos do diisocianato não-reagido
- $\bullet$  n° eq.g. A = número de equivalente-grama do diisocianato
- nº eq.g. B = número de equivalente-grama dos compostos di-hidroxilados
- 42 = equivalente-grama do grupo NCO no prepolímero = massa do prepolímero em gramas
- mpp = massa do prepolímero relacionado ao somatório de (PPG + HTPB + DMPA + IPDI + TEA) expresso em gramas
- ✓ Massa de agente de neutralização é dada pela Equação (6):

$$m_{TEA} = \frac{m_{DMPA}}{mol_{DMPA}} x \ mol_{TEA} \tag{6}$$

Onde:

- $m_{DMPA} = massa do DMPA, em grama$
- Mol  $_{DMPA}$  = massa molar do DMPA (g/mol)
- ♦ Mol <sub>TEA</sub> = massa molar da trietilamina (g/mol)

✓ Massa do extensor de cadeia é dada pela Equação (7):

$$m_{ext} = \frac{\%(NCO)_T \ x \ m_{pp} \ x \ eq.g.ext}{42 \ x \ conc.ext}$$
(7)

Onde:

- m ext = massa da solução do extensor de cadeia, em gramas
- $(NCO)_T$  = percentual teórico de grupamentos NCO
- $m_{pp}$  = massa do prepolímero em gramas (PPG + HTPB + 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 de água destilada para sólidos totais próximos a 35%, foi calculada segundo a Equação (8).

$$m_{H_2O} = \left(\frac{\sum \text{solidos } x \ 100}{\% S.T.}\right) - \sum \text{solidos}$$
(8)

Onde:

- $\bullet$  m<sub>H2O</sub> = massa de água adicionada, em gramas
- $\Sigma_{\text{sólidos}} = \text{massa} (\text{PPG} + \text{HTPB} + \text{DMPA} + \text{IPDI} + \text{TEA} + \text{HYD}), \text{ em gramas}$
- ✤ % S.T. = percentual teórico de sólidos totais
- ✓ A massa de argila (hidrofílica e organofílica) é dada pela Equação (9).

$$m \arg i la = \%(m total pp) \tag{9}$$

Onde:

- ✤ m argila = massa de argila
- (mtotalpp) = percentual escolhido e calculado sobre a massa total de prepolímero
  (PPG + HTPB + DMPA + IPDI + TEA + HYD), em gramas.

## 3.3.4 Aparelhagem

Todas as dispersões aquosas poliuretânicas e a deslaminação das argilas foram produzidas empregando-se um reator de vidro tipo *kettle* com capacidade de 500 mL, provido de agitador mecânico com controle de temperatura feito por um termômetro digital, montado sobre uma manta de aquecimento, ligada a um regulador de voltagem. O reator e o agitador foram fixados em um suporte de modo que permitisse a estabilidade do conjunto sob a forte vibração provocada pela agitação vigorosa, necessária à síntese (Figura 26).



Figura 26: Aparelhagem usada na produção das dispersões poliuretânicas e na deslaminação das argilas estudadas

## 3.3.5 Síntese das dispersões aquosas de poliuretano (WPU's) e (NWPU's)

A síntese das dispersões aquosas foi conduzida em quatro etapas:

- ✓ Síntese do prepolímero;
- ✓ Neutralização dos grupos carboxílicos provenientes do DMPA;
- ✓ Dispersão do prepolímero em água;
- ✓ Extensão de cadeia com hidrazina ou etilenodiamina.

Para formação dos nanocompósitos, na etapa inicial a argila hidrofílica, foi inchada e deslaminada previamente em água. As argilas organofílicas foram dispersas no IPDI. 3.3.5.1 Secagem dos monômeros

A ausência de água na síntese do prepolímero é muito importante para a eficácia do processo de produção das dispersões aquosas de poliuretano. A presença de umidade no sistema é suficiente para impedir a polimerização ou gerar perdas devido à ocorrência de reticulação (MAGALHÃES, 2006; ALMEIDA, 2007; SANTOS, 2007).

Neste Trabalho, a secagem dos monômeros, ácido dimetilolpropiônico (DMPA), poli(glicol propilênico) (PPG) e polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB) foi realizada diretamente no reator a uma temperatura em torno de 90°C por, aproximadamente, 45 minutos, antes da adição do diisocianato IPDI em um reator aberto.

3.3.5.2 Síntese do prepolímero e neutralização dos grupos carboxílicos

A síntese do prepolímero resultou da reação dos polióis (PPG + HTPB) e do ácido dimetilolpropiônico (DMPA) (monômero gerador de sítios iônicos) com o diisocianato de isoforona (IPDI). As sínteses foram realizadas, respeitando as diferentes combinações de monômeros, conforme o planejamento das formulações, descrita no item 4.4 desta Dissertação.

A síntese do prepolímero foi conduzida a uma temperatura em torno de 90 - 100°C, por cerca de 40 minutos, com alta velocidade de agitação. Posteriormente as carboxilas, oriundas do DMPA, foram neutralizadas com trietilamina (TEA) a 35°C, por 40 min.

3.3.5.3 Dispersão em água 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 ou etilenodiamina, por 30 minutos, dando origem a sistemas coloidais binários, nos quais as cadeias poliuretânicas estavam dispersas em uma fase contínua aquosa. Sendo a reação com a hidrazina/etilenodiamina muito exotérmica, a adição do extensor de cadeia teve que ser realizada gota-a-gota, de modo que se mantenha o controle da temperatura na faixa de 20°C. A Figura 27 representa a formação da cadeia poliuretânica.


Figura 27: Representação da formação da cadeia poliuretânica/MMT (SANTOS, 2007 adaptada)

#### 3.3.6 Obtenção de filmes a partir das dispersões aquosas

Filmes foram obtidos vazando-se 10 mL das dispersões em placas de vidro revestidas com polietileno devidamente niveladas em suporte de madeira. Ensaios preliminares mostraram que as dispersões aderiam fortemente ao vidro, material com características polares, sem a possibilidade de desmoldagem. Dessa forma, a superfície de polietileno possibilitou a desmoldagem das películas.

Após o vazamento, os filmes foram desmoldados 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).

Para testar a aderência das dispersões a outros substratos, todas as dispersões aquosas poliuretânicas produzidas foram também vazadas em superfície de alumínio, madeira e papel para avaliar de forma visual a ocorrência ou não de aderência à superfície.

#### 3.3.7 Determinação do teor de sólidos totais

O valor de sólidos totais das dispersões aquosas de poliuretano nesta dissertação foi fixado em 35%. O procedimento adotado para a determinação de sólidos totais foi realizado em triplicata e seguiu o método adotado por Delpech (1996) (ASTM D 2834-72).

Três cápsulas de alumínio foram pesadas em uma balança analítica (quatro casas decimais). Aproximadamente, um grama de dispersão foi adicionado a cada uma das três cápsulas de alumínio. As dispersões vazadas nas cápsulas de alumínio foram deixadas em contato com o ar a 25°C, até que toda a água evaporasse. A secagem foi lenta e completa, até que não ocorresse mais variação de massa no sistema (cápsula + dispersão). Ao término da evaporação da água, as cápsulas foram colocadas em estufa por duas horas para garantir a eliminação total de água. A seguir, as cápsulas foram mantidas em dessecador por 30 min e depois pesadas. O teor de sólidos totais foi determinado, pela aplicação da Equação (10).

$$S.T.(\%) = \frac{mCR - mC}{mCA - mC} \ x \ 100$$
(10)

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

### 3.4 Formulações estudadas

Foram realizadas 29 formulações de dispersões aquosas poliuretânicas e nanocompósitos, com teor de sólidos totais de 35%, parâmetro de extrema relevância na avaliação de perdas eventuais nas etapas de dispersão e extensão de cadeia.

As dispersões obtidas nos ensaios preliminares (item 4.3.2) levaram às seguintes observações:

- A argila hidrofilica Cloisite Na<sup>+</sup> foi melhor deslaminada por 24h, sob forte agitação, a 60°C;
- A argila organofilica Cloisite 30B foi melhor incorporada sendo previamente dispersa por 8h no diisocianato (IPDI);
- ✤ A utilização de teores de 5, 10 e 20% de HTPB, também apresentou dispersões estáveis.

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

✓ Dividir as sínteses em Séries em função da proporção de polióis (PPG/HTPB) empregados nas formulações dos WPU's e NWPU's (Tabela 4)

Série	PPG/HTPB <sup>1</sup>
1	100/0
2	95/5
3	90/10
4	80/20

Tabela 4: Divisão das séries (WPU's e NWPU's)

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

✓ Utilização das argilas hidrofílica (Cloisite Na<sup>+</sup>) e organofílica (Cloisite 30B), avaliando os teores de 1; 3 e 5% em massa de argila (em relação à massa de prepolímero), de acordo com a Tabela 5. A argila organofílica (Cloisite 15 A) foi utilizada somente no teor de 1% na Série 4.

Série	Argila	Teor % (em relação a massa de prepolímero)
1	Cloisite Na <sup>+</sup> Cloisite 30B	1; 3; 5
2	Cloisite Na <sup>+</sup> Cloisite 30B	1; 3; 5
3	Cloisite Na <sup>+</sup> Cloisite 30B	1; 3; 5
4	Cloisite Na <sup>+</sup> Cloisite 30B Cloisite 15A	1; 3; 5 1

Tabela 5: Tipos e teores de argilas empregados em cada formulação

Em função do grande número de dispersões obtidas foi necessário desenvolver códigos que facilitassem a identificação das mesmas como mostrado nas Tabelas 6 a 9.

Série 1 (S1) Código da PPG/HTPB Teor de Argila (%) Síntese **S**1 100/0 0 S1 1% Na<sup>+</sup> 100/0 1 S1 1% 30B 1 100/0 S1 3%  $Na^+$ 3 100/0 S1 3% 30B 3 100/0 5 S1 5% Na<sup>+</sup> 100/0 5 S1 5% 30B 100/0

Tabela 6 : Códigos referentes ao WPU's e NWPU's da Série 1

Tabela 7: Códigos referentes ao WPU's e NWPU's da Série 2

Série 2 (S2)		
Código da Síntese	PPG/HTPB	Teor de Argila (%)
S2	95/5	0
S2 1% $Na^+$	95/5	1
S2 1% 30B	95/5	1
S2 3% Na <sup>+</sup>	95/5	3
S2 3% 30B	95/5	3
S2 5% $Na^+$	95/5	5
S2 5% 30B	95/5	5

Série 3 (S3)		
Código da Síntese	PPG/HTPB	Teor de Argila (%)
S3	90/10	0
S3 1% Na <sup>+</sup>	90/10	1
S3 1% 30B	90/10	1
S3 3% Na <sup>+</sup>	90/10	3
S3 3% 30B	90/10	3
S3 5% Na <sup>+</sup>	90/10	5
S3 5% 30B	90/10	5

Tabela 8: Códigos referentes ao WPU's e NWPU's da Série 3

Tabela 9: Códigos referentes ao WPU's e NWPU's da Série 4

Série 4 (S4)		
Código da Síntese	PPG/HTPB	Teor de Argila (%)
S4	80/20	0
S4 1% $Na^+$	80/20	1
S4 1% 30B	80/20	1
S4 3% Na <sup>+</sup>	80/20	3
S4 3% 30B	80/20	3
S4 5% Na <sup>+</sup>	80/20	5
S4 5% 30B	80/20	5
S4 1% 15A	80/20	1



A Figura 28 apresenta um esquema das variações e formulações desse estudo.

Figura 28: Representação esquemática da produção das dispersões aquosas de PU (WPU) e (NWPU)

# 3.5 Caracterização

Monômeros	<ul> <li>✓ Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</li> <li>✓ Termogravimetria (TG)</li> </ul>
Argilas	<ul> <li>✓ Grau de inchamento</li> <li>✓ Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</li> <li>✓ Difração de raios-x (XRD)</li> <li>✓ Microscopia eletrônica de varredura (SEM)</li> <li>✓ Termogravimetria (TG)</li> </ul>
Dispersões aquosas de poliuretano sem argila e com argila	<ul> <li>✓ Índice de refração</li> <li>✓ Tamanho médio de partícula</li> <li>✓ Viscosidade aparente</li> <li>✓ pH</li> </ul>
Filmes obtidos por vazamento	<ul> <li>✓ Difração de raios-x (XDR)</li> <li>✓ Espectrometria na região do infravermelho com acessório de refletância total atenuada (ATR)</li> <li>✓ Microscopia eletrônica de varredura (SEM)</li> <li>✓ Microscopia de força atômica (AFM)</li> <li>✓ Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</li> <li>✓ Termogravimetria (TG)</li> <li>✓ Ensaios mecânicos</li> <li>✓ Absorção de água</li> </ul>

Tabela 10: Resumo das metodologias de caracterização de PU

#### 3.5.1 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<sup>-1</sup> (DELPECH, 1996).

Um espectro infravermelho é uma representação de absorção (ou transmitância) da radiação infravermelha pela amostra em função da freqüência da radiação infravermelha incidente. Cada banda de absorção (ou transmissão) está associada a uma determinada deformação vibracional (SANTOS, 2006).

A análise dos polióis e do diisocianato foi realizada em janela de brometo de potássio (KBr) com resolução de 4cm<sup>-1</sup> e acumulação de 4 varreduras.

Os filmes vazados foram analisados pelo método de refletância total atenuada (ATR), com resolução de 4cm<sup>-1</sup> e com acúmulo de 32 varreduras. A Figura 29 mostra o espectrômetro de absorção de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e o acessório ATR.



Figura 29: Espectrômetro de infravermelho (FTIR)

### 3.5.2 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 as temperaturas de decomposição e quantifica o percentual de perda de massa nas etapas de degradação do material (ALVES, 1999).

Nesta Dissertação, os filmes analisados tiveram a massa compreendida entre 2 e 4 mg e foram colocados em um cadinho de platina, previamente flambado e tarado para análise no equipamento (Figura 30). As condições de análise foram:

- taxa de aquecimento de 10°C/min.;
- ✤ aquecimento na faixa de temperatura de 10 a 700°C;
- atmosfera inerte de nitrogênio, com vazão constante de 40mL/min da balança e 60mL/min da amostra;
- padrões de níquel, alumínio e *perkalloy* para a calibração.

Para determinar a temperatura inicial de degradação (Ti ou  $T_{onset}$ ) dois métodos são encontrados na literatura. Em um dos métodos essa temperatura é definida como a menor temperatura na qual que se pode detectar o início da variação de massa. Isso pode ser por meio da observação do desvio de uma tangente traçada junto à linha-zero. O segundo método define a Ti como o ponto de interseção entre a tangente na linha-zero e a tangente traçada a partir da inflexão da curva no estágio subseqüente 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 auxilio de instrumentos equipados com computador, para aquisição dos dados sob forma digital. A Figura 30 mostra o analisador termogravimétrico usado nesta dissertação.



Figura 30: Analisador termogravimétrico

As curvas de TG e DTG relativas aos monômeros, argilas e filmes foram obtidas e, a partir delas, a resistência térmica e seus perfis de degradação foram determinados.

#### 3.5.3 Difração de raios-x (XRD)

A difração de raios-x utiliza o espalhamento coerente da radiação X por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina (JÚNIOR, 2005).

Com o auxílio desta técnica é possível calcular a distância entre as camadas da argila ( $d_{001}$ ) nos nanocompósitos por meio da presença de um pico de reflexão característico (pois a argila é um sólido cristalino organizado em multicamadas) na faixa de 1° < 20 < 10 ° e também identificar a distribuição da argila na matriz polimérica , através da Lei de Bragg (Equação 11), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característico para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2dsen\theta \tag{11}$$

Onde:

- n = número inteiro que representa a ordem de reflexão (n=1)
- \*  $\lambda$  = comprimento de onda dos raios-x incidentes ( $\lambda$  = 1,5418Å)
- $\diamond$  d = distância interplanar
- ♦ θ =ângulo de difração

Assim, conhecendo a distância (d), obtida a partir da equação (11), é possível avaliar o tipo de morfologia da argila na matriz polimérica. Quando as cadeias do polímero não penetram entre as camadas da argila, ocorre a formação de um microcompósito (sistema imiscível) e a (d001) não é alterada, mas quando ocorre o contrário, há uma mudança no pico (d001) para valores menores que 20. Isto ocorre devido à difusão das cadeias poliméricas entre as camadas das argilas, promovendo uma expansão em suas intergalerias. Porém, quando ainda há uma forte atração entre as camadas da argila, ou seja, quando essas camadas mantêm ainda sua ordenação, a morfologia resultante será intercalada. Quando essa ordenação é totalmente perdida devido à penetração das cadeias poliméricas, a morfologia resultante será esfoliada e o pico (d001) desaparece, conforme mostrado na Figura 31.



Figura 31: Difratograma de raios-x das diferentes estruturas das argilas em uma matriz polimérica (TJONG, 2006)

As amostras de WPU's e NWPU's, bem como as amostras das argilas, foram analisadas em um difratômetro de raios-x Miniflex, equipado com uma fonte de radiações gerada a 30 kV e 15 mA, operando no comprimento de onda de 1,542 Å, correspondente à banda CuK $\alpha$ . Os difratogramas foram obtidos no modo de reflexão na faixa angular de 2 a 35° (20). A Figura 32 apresenta o equipamento de raios-x utilizado nas análises.



Figura 32: Difratômetro de raios-x

# 3.5.4 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 imagens, forma dos poros e a determinação da distribuição / tamanho dos componentes de misturas poliméricas.

As amostras, previamente fraturadas em nitrogênio líquido, são metalizadas com uma camada fina de ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura. A Figura 33 mostra o microscópio eletrônico de varredura usado nesta dissertação.

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 (Figuras 33 e 34). A voltagem de aceleração do feixe de elétrons foi de 15 kV com aumentos de 3000 e 5000 vezes.



Figura 33: Microscópio eletrônico de varredura



Figura 34: Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (USP, 2008)

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

Espalhamento de luz (LS) é a técnica que permite determinar o diâmetro médio das partículas pela medida de sua taxa de difusão através de um fluido. Para medir a taxa de difusão das partículas, a amostra é iluminada por feixe de luz 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/descriminador, onde é transformada em um sinal elétrico. Como as partículas mudam de posição no fluído, 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 obtém-se o tamanho de partícula.

As medidas de tamanho de partícula das dispersões aquosas produzidas para este trabalho foram feitas a  $25^{\circ}C \pm 0,1^{\circ}C$ , 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 (MIRANDA, 2009).

A Figura 35 (a) e (b) mostra um analisador de tamanho de partícula e diferentes recipientes para amostras (cubetas), utilizadas em função do solvente empregado na diluição, e um esquema de variação angular utilizada pelo equipamento no momento da análise.



Figura 35: (a) Analisador de tamanho de partícula, (b) esquema de funcionamento do equipamento

# 3.5.6 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 análise viscosimétrica das dispersões aquosas foi feita em um viscosímetro digital Brookfield (Figura 36), utilizando rotor (*spindle*), SCA-18, acoplado a um banho termostatizado 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 (ou taxa de cisalhamento) foram: 20, 30, 50, 60 e 100s<sup>-1</sup>, sendo observada a volta (da maior rotação para a menor) a fim de eliminar as bolhas e permitir reprodutibilidade dos resultados.



Figura 36: Viscosímetro Brookfield

# 3.5.7 Medidas de pH

O pH das dispersões aquosas depende diretamente do teor de aminas livres existentes na dispersão. Apesar de o seu valor poder ser afetado pela amina utilizada como agente de neutralização, geralmente reflete a eficiência da extensão de cadeia. Valores de pH elevados indicam que existe amina por reagir na dispersão. Por esse motivo o valor de pH ideal deve situar-se na faixa de 7,0 a 10,0. As medidas de pH foram realizadas a 20°C em um equipamento pHmetro WTW modelo pH315i, conforme Figura 37.



Figura 37: pHmetro WTW modelo pH315i

#### 3.5.8 Análise morfológica por microscopia de força atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (AFM) é composto basicamente por uma ponta ou sonda que varre a superfície da amostra em estudo. Assim, mede-se a força de interação entre os átomos da ponta e os da superfície, e os resultados são transformados em imagens da amostras com recursos computacionais.

Um esquema simplificado do microscópio AFM é mostrado na Figura 38, onde a amostra está apoiada em um material cerâmico especial (piezoelétrico) que serve para posicioná-la. A superfície da amostra será percorrida por uma ponteira suportada por um braço de apoio, chamado de *cantilever*. Nesse braço, incide luz laser, que se reflete na superfície do *cantilever*, é direcionada para um espelho e finalmente alcança um fotodetector de quatro seções.



Figura 38: Esquema de um microscópio de força atômica

O fotodetector mede as deflexões do braço causadas pelas rugosidades da amostra quando ela é varrida pela ponteira. Os resultados dessas medidas são transferidos para um computador que, utilizando um *software*, transforma a informação em uma imagem da superfície. Um exemplo é mostrado na Figura 39, na qual pode-se observar a imagem de um filme de grafite.



Figura 39: Imagem tridimensional de um filme de grafite



Figura 40: (a) Microscópio de força atômica Topometrix, Accurex IIL; (b) Cantilever

A informação que decorre desse tipo de microscopia é a investigação conhecendo as propriedades chamadas tribológicas, como rugosidade, dureza, elasticidade e atrito, além de ser uma técnica não destrutiva e de preparo de amostra relativamente simples.

Os estudos em polímeros envolvendo a microscopia de força atômica abrangem desde a simples visualização da morfologia até o exame mais avançado da estrutura e das propriedades do material em escalas nanométricas. No caso desta Dissertação, a AFM, foi empregada a fim de estudar a morfologia da superfície e a distribuição de fases por topografia das misturas poliméricas.

As análises de AFM foram conduzidas em um equipamento do tipo Topometrix, modelo Accurex IIL (Figura 40), no modo de não-contato, isto é, há uma separação da agulha em relação à amostra em torno de 10 a 100 nm. Somente forças de interação de longo alcance interagem como as de Van der Waals, eletrostática e força de dipolo magnético (Figura 41). A medida é feita quando a haste é posta a vibrar próximo de sua freqüência de ressonância pelo uso de um elemento piezelétrico. Variações no valor da freqüência de ressonância ocorrerão devido à força de interação entre agulha e a superfície. O uso da propriedade de resposta em freqüência da haste faz com que haja uma melhora na relação sinal/ruído.

Todas as imagens foram adquiridas em uma amplitude constante e todos os parâmetros (freqüência de ressonância, ângulo de fase) foram escolhidos, de modo a não se ter modificação substancial na superfície da amostra durante a varredura.

As amostras foram simplesmente aderidas à superfície de um fragmento de silício com uma fita de dupla face. Uma largura de 20 µm foi inicialmente varrida, sendo então feito um aumento na área.



Figura 41: Alcance das forças de interação

### 3.5.9 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica importante na caracterização de polímeros. Essa técnica mede a diferença entre a quantidade de calor requerida para aumentar ou diminuir a temperatura da amostra tomando um material inerte como padrão de referencia. Quando a amostra passa por uma transição térmica, maior ou menor quantidade de calor será necessária para manter a amostra na mesma temperatura da referencia. Por exemplo, uma mudança na curva do calorímetro na forma de degrau indica a mudança do calor específico devido à transição vítrea (Tg). Praticamente todos os

processos químicos e físicos envolvem mudança de entalpia ou calor especifico. Assim, a DSC é usada para avaliar as mudanças químicas que ocorrem nos sistemas poliméricos.

A técnica de DSC permite, entre outras coisas, determinar a temperatura de transição vítrea (Tg), como já mencionado, a temperatura de fusão (Tm) e o grau de cristalinidade ( $\chi$  c). Este último pode ser determinado a partir da razão entre a entalpia de fusão (média) do material em analise, e a entalpia de fusão (teórica) do mesmo, com 100% de cristalinidade. Esta técnica tem como vantagens, o uso de quantidade reduzida de amostra e a rapidez da análise.

O equipamento utilizado nesta Dissertação foi um calorímetro diferencial de varredura (DSC) DSC Q1000 TA. Instruments (USA). As varreduras foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio ( $N_2$ ) e a massa de amostra (15 a 20 mg), com o cuidado de não ultrapassar a capacidade máxima das cápsulas e de mantê-las lacradas. As varreduras foram feitas na taxa de 20°C/min.



Figura 42: Calorímetro diferencial de varredura (DSC)

### 3.5.10 Ensaios mecânicos

As propriedades mecânicas determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas (ALVES, 1999).

Nos ensaios de tração, por exemplo, são determinados, dentre outras propriedades, a resistência à tração e o alongamento na ruptura (ALVES, 1999).

As propriedades mecânicas dos filmes descritos nesta Dissertação foram determinadas em dinamômetro com célula de carga de 100N e velocidade de deslocamento 500mm/min.

Os corpos de prova foram cortados com estilete de acordo com método adaptado da literatura (COUTINHO & DELPECH, 1996; DELPECH, 1996) e apresentaram as seguintes características (Figura 43):

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



Figura 43: Corpos de prova de uma amostra de filme de PU

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. A Figura 44 mostra um teste mecânico de um filme obtido a partir de dispersão aquosa de poliuretano. 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.



Figura 44: Dinamômetro Instron

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

$$TR = \frac{L}{l.e} \tag{12}$$

Onde:

- rightarrow TR = tensão de ruptura
- ♦ L = tensão aplicada
- ♦  $\ell$  = largura da porção estreita do corpo de prova
- $\bullet$  e = espessura do corpo de prova

$$AR = \frac{df - di}{di} x100$$
(13)

Onde:

- AR = alongamento na ruptura (%)
- df = distância final entre as marcas, em mm
- ✤ di = distância inicial entre as marcas, em mm

### 3.5.11 Absorção de água

O percentual de absorção de água foi determinado por método padrão (ASTM "D570-63") (1979) (DELPECH, 1996). 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 (intervalo de 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 ser alcançada a saturação, ou seja, não ser verificado aumento da massa (20 dias).

✓ A porcentagem de absorção de água foi calculada pela Equação (14).

$$\%abs = \frac{(m_{imersa} - m_{cond})}{m_{cond}} x100$$
(14)

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

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados e discutidos segundo a ordem relativa aos monômeros, argilas, dispersões aquosas e filmes obtidos por vazamento.

#### 4.1 Monômeros

Os polióis poli(glicol propilênico) (PPG), polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB) e o ácido dimetilolpropiônico (DMPA) foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e por termogravimetria (TG). O diisocianato de isoforona (IPDI) foi avaliado quanto ao teor de grupamentos isocianato (NCO) e foi também caracterizado por FTIR.

#### 4.1.1 Dosagem dos grupos NCO do IPDI

A dosagem, em duplicata, dos grupamentos NCO do IPDI foi feita conforme método descrito na literatura (DELPECH, 1996). O valor teórico de NCO do IPDI é de 37,84%. O valor encontrado nesta Dissertação 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).

### 4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho dos monômeros foi realizada e os espectros obtidos são apresentados nas Figuras 45 a 48. As principais bandas de absorção, presentes nos espectros de cada um dos monômeros são apresentados na Tabela 11.



Figura 45: Espectro de absorção na região do infravermelho do polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB)



Figura 46: Espectro de absorção na região do infravermelho do poli(glicol propilênico) (PPG)



Figura 47: Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido dimetilolpropiônico (DMPA)



Figura 48: Espectro de absorção na região do infravermelho do diisocianato de isoforona (IPDI)

Números de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupamento	Modo vibracional		
l	Polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB)			
3323	OH (hidroxila)	Deformação axial		
2844 a 3005	CH (metílicos , metilênicos e metínicos)	Deformações axiais simétricas e assimétricas		
965	$\_CH = HC^-$ (trans 1,4)	Deformação angular simétrica		
911	$CH_2 = CH - (vinil 1,2)$	Deformação angular simétrica		
723	$^{-}CH = HC^{-} (cis 1,4)$	Deformação angular simétrica		
	Poli(glicol propilênico) (Pl	PG)		
3474	OH (hidroxila)	Deformação axial		
1453	CH (metílicos e metilênicos)	Deformação angular simétrica		
1373	CH <sub>3</sub> (metila)	Deformação angular simétrica		
1095	C–O–C (éter)	Deformação axial assimétrica		
	Ácido dimetilolpropiônico (D	OMPA)		
3220	OH (hidroxila)	Deformação axial		
1685	C=O	Deformação axial Assimétrica		
1024	CH <sub>2</sub> OH	Deformação axial		
Diisocianato de isoforona (IPDI)				
2956	CH (metilênicos)	Deformação axial assimétrica		
2245	NCO (isocianato)	Deformação axial		
1463	CH (metilênicos)	Deformação angular simétrica		

Tabela 11: Principais bandas de absorção na região do infravermelho dos monômeros

### 4.1.3 Termogravimetria (TG)

Todos os monômeros usados na obtenção dos poliuretanos dispersos em água foram avaliados quanto à estabilidade térmica, determinada por termogravimetria (TG). As temperaturas iniciais de degradação dos monômeros constam na Tabela 12. Os perfis de degradação do PPG e do HTPB apresentaram um único estágio de degradação enquanto que o DMPA mostrou dois estágios.

Tabela 12: Temperatura de decomposição dos monômeros obtida a partir das curvas de (TG) e (DTG) (COUTINHO *et al*, 2003)

Monômeros	T <sub>(onset)</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>max</sub> (°C) <sup>b</sup>
PPG	313	351
НТРВ	418	443
DMPA	204	234

a temperatura inicial de degradação

b temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima

#### 4.2 Argilas

#### 4.2.1 Teste de inchamento de Foster

A capacidade de inchamento em água das bentonitas na forma sódica é uma importante característica que permite avaliar se as camadas de argila podem ser deslaminadas quando colocada em contato com a água.

Em geral o processo de inchamento de Foster pode ser classificado como: não inchamento, baixo, médio ou alto. Valores iguais ou inferiores a 2 mL/g são considerados como não inchamento, de 3 mL/g a 5 mL/g como inchamento baixo, de 6 mL/g a 8 mL/g como inchamento médio e acima de 8 mL/g como inchamento alto (DÍAZ, 1994).

De maneira geral, o inchamento de argilas quando colocadas em contato com a água ocorre porque as superfícies externa e interna podem ser hidratadas, e ocorre em maior escala em bentonitas sódicas. As argilas sódicas possuem os cátions sódio trocáveis hidratados formando camada de água "rígida ou orientada". O cátion sódio possui de 11 – 12 moléculas de água ligadas frouxamente. Quando colocadas em água as bentonitas sódicas adsorvem várias camadas de molécula de água entre as galerias da argila devido à

ocorrência de ligações de hidrogênio, e isso, conseqüentemente, faz com que ocorra o inchamento entre essas camadas. O inchamento ocorre nos planos d <sub>(001)</sub> da argila promovendo deslaminação entre as camadas, ou seja, separação de aglomerados, porém a integridade cristalográfica é mantida durante o processo de expansão (DÍAZ, 1994; WERSIN *et al*, 2004).

A água adsorvida nas galerias é controlada pelos seguintes fatores: tamanho e carga dos cátions nas galerias e o valor e a localização das cargas nas camadas de silicatos adjacentes (MOORE & REYNOLDS, 1997).

A Tabela 13 mostra os volumes das argilas secas e os valores de inchamento em água após repouso por um período de 24h.

Argila	Vi (mL)	Vs (mL/g)	S
Cloisite <sup>®</sup> 30B	2,6	2,5	0,04
Cloisite <sup>®</sup> Na <sup>+</sup>	14,0	3,0	3,7
Cloisite <sup>®</sup> 15A	3,7	3,5	0,06

Tabela 13: Capacidade de inchamento em água das bentonitas comerciais

(Vi) volume de argila inchada; (Vs) volume de argila seca; (S) fator de inchamento após 24h em repouso (sem agitação).

Na Figura 49 está ilustrado o gráfico com os resultados dos inchamentos das argilas Cloisite 30B, Cloisite Na<sup>+</sup> e Cloisite 15A em água. As argilas organofílicas não apresentaram inchamento nem foram dispersáveis em água.



Figura 49: Resultado de inchamento das argilas em água

Para a argila hidrofilica observou-se duas fases distintas formadas na proveta. Uma fase com o precipitado de argila inchada e outra fase somente com água sem argila e (levemente amarelada). As argilas organofílicas apresentaram baixo grau de inchamento em água, permanecendo na superfície da proveta.

Os resultados de inchamento das argilas em água confirmaram o caráter hidrofílico para Cloisite Na<sup>+</sup> e organofílico para Cloisite 30B e Cloisite 15A.

# 4.2.2 Identificação do plano basal d<sub>(001)</sub> das argilas por difração de raios-x (XRD)

Neste trabalho foram utilizados três tipos de argilas: duas organofilicas e uma hidrofilica. O argilomineral presente nas três é o mesmo (montmorilonita MMT). A diferença entre as organofilicas é o tipo e a concentração de sal quaternário de amônio. Conforme mostrado na Tabela 3, a argila 30B contém dois grupos hidroxila, que podem ser reativos ou formar ligações de hidrogênio com alguns polímeros, além de apresentar insaturações na cauda de hidrocarboneto (DENNIS *et al*, 2001).

Segundo Santos (1975), em uma partícula com estrutura cristalina, certos conjuntos de átomos são repetidos em intervalos equidistantes, 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 bentonita é uma argila de granulação fina, composta essencialmente por argilominerais do grupo esmectita, sendo a mais comum a montmorilonita (MMT) em concentrações que podem variar entre 60 a 95%. Adicionalmente podem ser encontrados outros minerais como o quarzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonato, clorita, 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, que podem aparecer no ensaio de difração por raios-x. A Tabela 14 apresenta os valores de "d" que caracterizam os principais grupos.

d (Å)	Possíveis argilominerais	
3,6	Caulinita (refração secundária)	
7,1	Caulinita (refração primária) e haloisita anidra	
10,0	Esmectita anidra, vermiculita anidra, ilita e haloisita hidratada	
14,0	Esmectita hidratada, vermiculita hidratada e clorita	
17,0	Esmectita glicolada	

Tabela 14: Distâncias interplanares típicas para argilominerais (SANTOS, 1975)

A Figura 50 apresenta os difratogramas de raios-x das argilas utilizadas nesta Dissertação. Os picos em 2 $\theta$  correspondem às distancias interplanares basais (d<sub>001</sub>) de cada argila. A Tabela 15 mostra os ângulos e distâncias interplanares correspondentes a estes picos, calculadas pela Lei de Bragg conforme Equação 11.



Figura 50: Difratograma de raios-x das argilas

Tabela 15: Ângulos de difração e distância interplanar dos planos d(001) das argilas organofílicas

Argila	20 (°)	d (nm)
Cloisite <sup>®</sup> 30B	4,96	1,85
Cloisite <sup>®</sup> Na <sup>+</sup>	7,45	1,17
Cloisite <sup>®</sup> 15A	2,86	3,15

Estes resultados mostram que as argilas organofílicas apresentam distâncias interplanares maiores do que a argila hidrofílica, indicando que os cátions surfactantes estão intercalados em seu interior. A argila que apresenta maior distância interplanar é a 15A, seguida da 30B.

### 4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das argilas

A técnica de FTIR é muito útil no estudo de argilas organofílicas porque fornece informações detalhadas sobre a estrutura interlamelar e a fase do alquilamômio entre as galerias da argila. Foram comparados os espectros de FTIR da MMT hidrofílica e das organofílicas.

Nos espectros das argilas observa-se uma banda próxima a 3626 cm<sup>-1</sup>, atribuída às vibrações de estiramento axial do grupo estrutural hidroxílico próprio da argila (MADEJOVÁ, 2003). Foi observado nas argilas organofílicas bandas de absorção nas regiões em 2926 e 2853 cm<sup>-1</sup>, que são correspondentes aos modos de vibração assimétricos e simétricos do grupo CH<sub>2</sub>, respectivamente. Em 1470 cm<sup>-1</sup> são caracterizadas as deformações assimétricas dos grupos CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> indicando a presença do surfactante nas argilas organofílicas (LEITE *et al*, 2006).

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<sup>-1</sup> correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al. A Tabela 16 relaciona as principais bandas encontradas com seus respectivos modos vibracionais (ARAÚJO *et al*, 2006; MADEJOVÁ, 2003).

Números de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupamento	Modo vibracional		
Arş	Argilas Cloisite 30B, Cloisite Na <sup>+</sup> e Cloisite 15A			
3626	OH (hidroxila)	Deformação axial		
2853 a 2920	CH <sub>2</sub>	Deformações axiais simétricas e assimétricas		
1634	C=O (ácido)	Deformação axial assimétrica		
1464 - 1479	CH <sub>3</sub> e CH <sub>2</sub>	Deformação assimétrica		
1114	C-O-C(éter)	Deformação axial simétrica		
1044	Si–O–Si	Deformação axial		
915-523	Si–O–Al	Deformação angular		

Tabela	16: Principais	bandas de a	bsorção na	região do	infravermell	no das argilas
	1		,	0		0



Figura 51: Espectro das argilas Cloisite 15A, Cloisite 30B e Cloisite Na<sup>+</sup>

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

As micrografías das bentonitas obtidas por SEM são apresentadas na Figura 49. Elas mostram que todas as argilas possuem agregados de formas e tamanhos variados. A análise morfológica das bentonitas sódicas é interessante para comparação com as bentonitas submetidas a processos de modificação. As argilas organofílicas apresentam tamanhos menores e aparência desfolhada (Figura 52 (a) e (b)).



Figura 52: Micrografia das argilas (a) Cloisite 30B, (b) Cloisite 15A e (c) Cloisite Na<sup>+</sup>

#### 4.2.5 Análise termogravimétrica das argilas

Para finalizar a etapa de caracterização das argilas empregadas, foi realizada termogravimetria. As Figuras 53, 54 e 55 apresentam curvas de TG e DTG das argilas empregadas neste estudo. A degradação é a temperatura na qual a curva de TG se desvia de uma tangente. Os picos são as temperaturas nas quais a velocidade de degradação do estágio que se inicia a partir do desvio da tangente é máxima.

Para as argilas organofílicas (Figuras 53 e 54), referente às argilas Cloisite 30B e Cloisite 15A, as curvas apresentam um único estágio de degradação e subestágios somente perceptíveis observando-se as curvas da derivada. Na curva da derivada é possível encontrar outros picos de degradação, sendo possível também perceber uma regularidade na aparição destes picos. O primeiro está situado entre 200 e 250°C, o segundo entre 300 e 350°C e o terceiro entre 380 e 430°C. A perda entre 200 e 250°C é atribuída a fracas ligações dos íons alquilamônio, possivelmente adsorvidos na superfície externa das partículas. A perda de massa entre 300 e 350°C e entre 380 e 430°C corresponde à degradação dos surfactantes com interações iônicas com as folhas da argila (BREEN, 1999). As perdas acima de 500°C estão ligadas a desidroxilação das camadas e dos resíduos de degradação de íon modificantes (XIE *et al*, 2003).

O perfil de perda de massa *versus* temperatura da argila Cloisite Na<sup>+</sup> apresenta duas regiões de degradação (Figura 55), a primeira se inicia abaixo de 100°C, provocada pela perda de massa da água livre na superfície da argila e outra região acima de 600°C, devido à água estrutural.



Figura 53: Curva de TG e DTG da argila Cloisite 30B



Figura 54: Curva de TG e DTG da argila Cloisite 15A



Figura 55: Curva de TG e DTG da argila Cloisite Na<sup>+</sup>

#### 4.3. Dispersões aquosas

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

### 4.3.1 Característica do sistema reacional

Em relação às dispersões aquosas, as variáveis avaliadas foram:

- ✓ característica do sistema reacional,
- ✓ efeito da proporção de PPG/HTPB nas dispersões,
- ✓ tamanho médio de partículas e
- ✓ viscosidade em fluxo contínuo.
- 4.3.1.1 Dispersões aquosas à base de poliuretanos (WPU's)

Os fatores que interferiram no processo de obtenção de dispersões aquosas foram:

- a viscosidade do prepolímero deve ser baixa o suficiente para permitir a dispersão em água;
- ✓ a temperatura e o momento de 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 (MIRANDA, 2009).

As dispersões devem ser estáveis, ou seja, não deve ocorrer sedimentação de material durante um determinado período de tempo (ALVES, 2002).

Segundo literatura a estabilidade frente à sedimentação das dispersões aquosas de poliuretano cresce à medida que a razão NCO/OH aumenta (SANTOS, 2007; ALMEIDA, 2007; COUTINHO *et al*, 1996).

Xu *et at* (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 de partícula, em razões maiores que 2,5.

Cao *et al* (2007) em estudo 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 teor maior de sólidos.

No estudo de Magalhães, foi fixada a proporção de PPG/HTPB, variando a razão NCO/OH. Observou-se que, dentre as razões NCO/OH estudadas, as razões NCO/OH = 2,0 e 2,5 produziram dispersões estáveis (ausência de sedimentação).

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

A Tabela 17 apresenta as características de cada reação desenvolvida nesta Dissertação quanto à estabilidade para armazenamento em um período mínimo de observação visual de seis meses.

Série %PPG/HTPB	Cor e Aspecto	Estabilidade			
<b>S</b> 1	Transparente; amarelada				
S2	Transparente; levemente azulada	Dispersões estáveis,			
S3	Transparente; levemente amarelada	sedimentação			
S4	Opaca; branco leitosa				
$S_1 = 100\%$ PPG: $S_2 = 95/5$ PPG/HTPB: $S_3 = 90/10$ PPG/HTPB: $S_4 = 80/20$					

Tabela 17: Características visuais das dispersões aquosas produzidas (WPU's)

4.3.1.2 Nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água (NWPU's)

Para as dispersões aquosas com argila as características observadas foram:

- ✓ mudanças na coloração das dispersões;
- ✓ aumento significativo da viscosidade;
- ✓ maior formação de espuma e bolhas (aumentadas com o maior teor de argila);
- ✓ maior depósito de partículas nas dispersões.

A Tabela 18 apresenta as características de cada reação desenvolvida nesta Dissertação (com argila) quanto à estabilidade para armazenamento em um período mínimo de observação visual de seis meses.
Série %PPG/HTPB	Cor e Aspecto	Estabilidade
S1 1% Na <sup>+</sup>	Transparente; levemente amarelada	Sem depósito
S1 3% Na <sup>+</sup>	Transparente; amarelada	Sem depósito
S1 5% Na <sup>+</sup>	Transparente; muito amarelada	Sem depósito
S1 1% 30B	Transparente; levemente amarelada	Com depósito
S1 3% 30B	Opaca; branco leitosa	Com depósito
S1 5% 30B	Muito opaca; branco leitosa	Com depósito
S2 1% Na <sup>+</sup>	Opaca; branco leitosa	Sem depósito
S2 3% Na <sup>+</sup>	Transparente; levemente amarelada	Sem depósito
S2 5% Na <sup>+</sup>	Transparente; branca	Sem depósito
S2 1%30B	Transparente; levemente amarelada	Com depósito
S2 3% 30B	Transparente; amarelada	Com depósito
S2 5% 30B	Opaca; branco leitosa	Com depósito
S3 1% Na <sup>+</sup>	Opaca; levemente amarelada	Sem depósito
S3 3% Na <sup>+</sup>	Opaca; levemente amarelada	Sem depósito
S3 5% Na <sup>+</sup>	Opaca; amarelada	Sem depósito
S3 1%30B	Transparente; levemente amarelada	Com depósito
S3 3% 30B	Opaca; branco leitosa	Com depósito
S3 5% 30B	Opaca; branco leitosa	Com depósito
S4 1% Na <sup>+</sup>	Levemente opaca; branco leitosa	Sem depósito
S4 3% Na <sup>+</sup>	Transparente; levemente amarelada	Sem depósito
S4 5% Na <sup>+</sup>	Transparente; amarelada	Sem depósito
S4 1%30B	Transparente; levemente amarelada	Com depósito
S4 3% 30B	Opaca; branco leitosa	Com depósito
S4 5% 30B	Transparente; levemente amarelada	Com depósito
S4 1% 15A	Opaca; branco leitosa	Sem depósito

Tabela 18: Características visuais das dispersões aquosas produzidas (NWPU's)

S1 = 100%PPG; S2 = 95/5 PPG/HTPB; S3 = 90/10 PPG/HTPB; S4 = 80/20

# 4.3.1.3 Efeito da proporção PPG/HTPB

Várias tentativas foram feitas para dispersar os nanocompósitos de poliuretano com a presença de HTPB na formulação. O HTPB, de natureza hidrofóbica, foi introduzido na formulação das dispersões de forma a facilitar a incorporação da argila organofílica.

Foi observado experimentalmente que não foi possível dispersar os prepolímeros com teores acima de 20% de HTPB, na razão NCO/OH = 2,5, com a incorporação de 1% da argila organofílica Cloisite 30B. A proporção de PPG/HTPB igual a 80/20 foi, portanto, o limite máximo encontrado para a produção dos NWPU's. Para o sistema com 50% de HTPB, por exemplo, houve formação de aglomerado conforme mostrado na Figura 56.



Figura 56: Resíduo apresentado na reação 50/50 (PPG/HTPB)

Observou-se que, a inserção de teores maiores de HTPB aumentou a viscosidade do meio reacional levando à formação de um sistema de agregados de partículas com aspecto arenoso descaracterizando, dessa forma, a dispersão. Assim, ficou evidente que, o teor de HTPB usado pode interferir na produção da dispersão ou limitar a massa de prepolímero dispersa em água.

A incorporação de 1% de argila organofilica Cloisite 15A no sistema PPG/HTBP 80/20 apresentou dispersão estável sem a presença de sedimentação. Esta argila não foi utilizada em todas as etapas como as outras argilas devido à dificuldade de aquisição de amostras.

4.3.2 Teor de sólidos totais

O teor de sólidos totais forma a porção não-volátil presente em uma dispersão. Após a aplicação da dispersão em um determinado substrato, a porção sólida formará o filme ou o revestimento (DELPECH, 1996).

Adesivos comerciais à base de poliuretano em dispersões aquosas, por exemplo, são produzidos na faixa de sólidos totais de 30 a 50%. São muito utilizados, pois apresentam excelentes propriedades, comparáveis às dos adesivos à base de solvente orgânico (DELPECH & COUTINHO, 1999).

As dispersões aquosas poliuretânicas foram avaliadas quanto ao teor de sólidos totais, conforme metodologia descrita no item 4.3.7. As determinações foram sempre realizadas em triplicata. As perdas observadas foram, normalmente, decorrentes de material aderido na parede do reator, hélice, termômetro e/ou deposição de material nãodisperso nas condições da síntese.

4.3.2.1 Dispersões aquosas de poliuretanos (WPU)

De acordo com a Tabela 19, o teor de sólidos totais (fixado em 35%) apresentou diferenças pouco significativas. Estes são valores médios das Séries S1, S2, S3 e S4.

Série	Proporção % PPG/HTPB	Teor de sólidos totais %
<b>S</b> 1	100/0	33,52
S2	95/5	33,87
S3	90/10	33,80
S4	80/20	33,93

Tabela 19: Resultados de teor de sólidos totais médio das Séries S1, S2, S3 e S4

S1 = 100%PPG; S2 = 95/5 PPG/HTPB; S3 = 90/10 PPG/HTPB; S4 = 80/20

Diversos fatores podem influenciar o teor de sólidos totais de uma dispersão:

- ✓ o aumento da viscosidade do meio;
- ✓ a combinação de reagentes na formulação;
- ✓ tempo reacional.

Estas variáveis podem, por exemplo, aumentar o tamanho de partícula, gerando instabilidade no sistema e conseqüentemente um menor teor de sólidos presentes na dispersão (COUTINHO *et al*, 2002).

4.3.2.2 Nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água (NWPU's)

Nas dispersões aquosas com a adição das argilas, foi observado que o percentual adicionado em relação à massa de prepolímero não alterou o valor de teor de sólidos fixado (35%) conforme apresentada a Tabela 20.

Tabela 20: Média de teor de sólidos dos NWPU's em função do teor de argila (todos os blocos)

Sárias	Teores de argila (%)	Teor de sólidos totais (%)
S1, S2, S3 e S4	1	34,32
	3	34,26
	5	33,98

S1 = 100%PPG; S2 = 95/5 PPG/HTPB; S3 = 90/10 PPG/HTPB; S4 = 80/20

# 4.3.2.2.1 Influência da argila empregada nos NWPU's

Pattanayack & Jana (2005) observaram que a presença de argila em poli(éteruretano)s impedia as ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos, reduzindo o grau de separação de fases do sistema. Segundo os autores, esse comportamento levou a crer que maiores tamanhos de partículas foram formados, o que ocasionou maior instabilidade e sedimentação.

Outro fator importante está relacionado à má deslaminação da argila que, formando aglomerados, pode diminuir o teor de sólidos da dispersão. 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's para a sedimentação.

O valor médio dos sólidos totais em função do teor de argila presente em cada série é apresentado na Tabela 21.

Série	Teor de argila (%)	Teor de sólidos totais (%) (média)
	1% Na <sup>+</sup>	33,37
	3% Na <sup>+</sup>	34,72
<b>S</b> 1	5% Na <sup>+</sup>	36,30
51	1% 30B	35,64
	3% 30B	34,07
	5% 30B	34,70
	1% Na <sup>+</sup>	34,53
	3% Na <sup>+</sup>	33,58
52	5% Na <sup>+</sup>	34,21
52	1% 30B	34,30
	3% 30B	34,60
	5% 30B	34,59
	1% Na <sup>+</sup>	34,65
	3% Na <sup>+</sup>	34,34
\$3	5% Na <sup>+</sup>	33,28
60	1% 30B	34,67
	3% 30B	35,88
	5% 30B	34,39
	1% Na <sup>+</sup>	33,72
	3% Na <sup>+</sup>	32,90
	5% Na <sup>+</sup>	32,09
S4	1% 30B	33,64
	3% 30B	34,01
	5% 30B	32,28
	1% 15A	32,20

Tabela 21: Valores médios de sólidos totais obtidos para os NWPU's em função do teor de argilas para cada Série

S1 = 100%PPG; S2 = 95/5 PPG/HTPB; S3 = 90/10 PPG/HTPB; S4 = 80/20

A série (S4 = 80/20 PPG/HTPB) apresentou menor teor de sólidos totais em todas as reações com argila hidrofílica e organofílica. Este fato pode ser justificado pela maior viscosidade das reações com maiores teores de HTPB, que pode ter aumentado o tamanho de partícula das reações gerando instabilidade no sistema acarretando em um menor teor de sólidos totais.

## 4.3.3 Tamanho médio de partículas (TMP)

As partículas dispersas de poliuretano são formadas por uma camada interna, composta de porções hidrofóbicas, e uma camada externa composta de porções hidrofílicas, que podem ser constituídas de segmentos hidrofílicos, contendo ou não grupos iônicos, e também de ligações uretânicas e ureicas, conforme a Figura 57 (COUTINHO *et al*, 2001; COUTINHO *et al*, 2000).



Figura 57: Comportamento da cadeia de WPU's (COUTINHO et al, 2008)

De acordo com estudos de Ebrahimi *et al* (2006) e Coutinho e colaboradores (1998) o tamanho médio das partículas, em dispersões poliuretânicas, pode variar entre 10 a 5000 nm e define a estabilidade da dispersão frente a sedimentação. Partículas maiores que 200 nm, em geral, são instáveis em relação à sedimentação, enquanto partículas com diâmetros menores ou em torno de 100 nm produzem dispersões estáveis o suficiente para serem estocadas.

Segundo Mohaghegh e colaboradores (2006) nas dispersões aquosas, o tamanho de partícula (TMP) é governado pela hidrofilicidade e por fatores externos como a força de cisalhamento e a temperatura.

Asif *et al* (2005) verificaram a importância de controlar o tamanho de partícula 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 partículas.

Estudos demonstraram que quanto maior a hidrofilicidade da partícula, menor é o seu tamanho (JIANG *et al*, 2006; MEQUANINT & SANDERSON, 2003; KIM *et al*,1994). Os centros iônicos (COO<sup>-</sup>) hidrofilicos, provenientes do DMPA, reduzem o tamanho da partícula, promovendo assim uma maior estabilidade da dispersão. No entanto, há um aumento na viscosidade do meio, que é provocado pelo aumento no numero de partículas dispersas (DELPECH, 1996).

O tamanho de partícula pode ser influenciado pela viscosidade do prepolímero ou pela viscosidade do meio reacional. Prepolímeros que apresentam alta viscosidade são mais difíceis de dispersar e formam partículas de tamanho maior (DELPECH, 1996).

Coutinho e colaboradores (2002) ao produzirem poliuretanos aquosos à base de HTPB, observaram que o aumento da viscosidade do meio reacional pode provocar um decréscimo na velocidade de agitação do sistema reacional, dificultando o mecanismo de quebra das partículas, resultando assim em partículas finais maiores.

Vale ressaltar que a rigidez é um outro fator que pode interferir no tamanho das partículas, pois seu aumento torna as cadeias menos deformáveis durante o processo de cisalhamento e dispersão, dificultando assim, a formação das partículas (DELPECH, 1996).

## 4.3.3.1 Dispersões aquosas de poliuretanos (WPU's)

Neste trabalho, de uma forma geral, foi observado que os valores obtidos nas quatro Séries tenderam a ficar dentro da faixa em que as dispersões aquosas são consideradas estáveis. As reações foram medidas descartando-se o sedimentado. A Tabela 22 apresenta os resultados obtidos.

Série	Proporção % PPG/HTPB	TMP (nm)
S1	100/0	120
S2	95/5	116
S3	90/10	125
S4	80/20	157

Tabela 22: Tamanho médio de partícula (TMP) nas quatro Séries de WPU's

A Tabela 22 mostra os valores de tamanho médio de partículas obtidos nas dispersões.

Inicialmente a adição de 5% de HTPB de natureza mais apolar em relação ao PPG, provavelmente provocou uma maior concentração da cadeias poliuretânicas em meio aquoso, em relação às dispersões nas quais o PPG foi o único poliol empregado, provocando, assim, um decréscimo no tamanho médio de partícula. Quando se aumentou o teor de HTPB para além de 5%, ocorreu um aumento da viscosidade do meio reacional. Isso dificultou o mecanismo de quebra de partículas através de colisões em meio reacional, e facilitou o mecanismo de coalescência, verificando-se assim um aumento no tamanho médio de partícula (COUTINHO *et al*, 2002).

Pode-se observar que, o tamanho médio de partículas das formulações com maior teor de HTPB (20%) foram mais elevados do que as formulações com menor teor (5% e 10%, que apresentaram valores próximos). Esses resultados mostram que a maior viscosidade do prepolímero, provocada por maiores quantidades de HTPB, dificultando a dispersão, levou à formação de partículas maiores.

4.3.3.2 Nanocompósitos de poliuretanos dispersos em água (NWPU's)

Nos nanocompósitos de poliuretano disperso em água foi feita uma comparação entre as argilas Cloisite Na<sup>+</sup> e Cloisite 30B nos teores de 1, 3 e 5% e verificou-se uma tendência ao aumento de TMP em função do aumento do teor de argila adicionado, conforme mostra a Figura 58 que apresenta o comportamento das argilas nos 3 teores avaliados.



Figura 58: Influência do aumento do teor das argilas Cloisite Na<sup>+</sup> e Cloisite 30B no tamanho de partículas em NWPU's

## 4.3.4 Avaliação da viscosidade das dispersões em fluxo contínuo

A viscosidade, ou resistência ao escoamento, pode ser definida como a razão entre a força ou tensão de cisalhamento e a taxa ou velocidade de cisalhamento de um fluído. Quanto ao comportamento de escoamento, um fluido pode ser newtoniano ou nãonewtoniano. Fluidos newtonianos são aqueles cujas viscosidades não variam, independente da taxa de cisalhamento aplicada no sistema, em uma determinada temperatura. Os fluidos não-newtonianos apresentam essa variação e podem ser independentes ou dependentes do tempo de aplicação da taxa de cisalhamento.

Os fluidos não-newtonianos independentes do tempo podem ser classificados como: plásticos, pseudoplásticos e dilatantes. Esses comportamentos são mostrados na Figura 54. Os fluidos não-newtonianos dependentes do tempo são classificados como: tixotrópicos e reopéticos (BRETAS & D'AVILA, 2000).

Os fluídos classificados como plásticos comportam-se com sólidos em condições estáticas, ou de repouso, e, quando submetidos à aplicação de uma força, começam a fluir. Após começar a fluir, o comportamento do fluido plástico pode passar a ser newtoniano, pseudoplástico ou dilatante. Os materiais classificados como plásticos Bingham apresentam forças internas que os impedem de fluir até atingirem a tensão de deformação necessária para dar início ao escoamento e, em seguida, começam a fluir apresentando um comportamento newtoniano.

O comportamento pseudoplástico (com ou sem tensão de deformação inicial) promove um decréscimo na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. No caso dos fluídos dilatantes, a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento (FERREIRA *et al*, 2005).

Os fluidos que apresentam mudança na viscosidade em função do tempo, sob condições constantes de taxa de cisalhamento, podem se encaixar em duas categorias: tixotrópicos e reopéticos. Na tixotropia, os fluidos apresentam uma redução na viscosidade e os reopéticos, um aumento (FISCHER *et al*, 2007).

Almeida (2007) ao sintetizar WPU's relatou que as dispersões apresentam-se como fluídos pseudoplásticos. Miranda (2009) verificou que ao sintetizar WPU's nas razões NCO/OH = 1,5 e 2,3 a viscosidade das dispersões apresentou-se como fluido pseudoplático. Ao incorporar 50% de copolímero EG-b-PG mantendo a razão NCO/OH = 1,5 a dispersão apresentou comportamento de fluido dilatante. Os fatores que influenciaram na viscosidade das dispersões incluíram o tamanho médio de partículas (TMP), a interação entre elas e as interações entre as partículas e o meio (ALVES, 1999).

As dispersões aquosas produzidas neste Trabalho tiveram as viscosidades determinadas de acordo com os procedimentos descritos no item 4.5.3.



Figura 59: Comportamentos reológicos de um fluído

## 4.3.4.1 Dispersões aquosas de poliuretano (WPU's)

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

Para as WPU's, a mudança de *spindles* não foi necessária. As dispersões apresentaram-se fluidas o suficiente para serem analisadas com o *spindle* de maior diâmetro (n°18) 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.

A Tabela 23 apresenta os resultados de viscosidade para as dispersões.

Série %PPG/HTPB	Velocidade (RPM)	Viscosidade (mPa.s)*
	20	20,8
	30	16,1
S1	50	12,6
	60	11,7
	100	10,3
	20	20,1
	30	15,5
S2	50	12,2
	60	11,4
	100	9,9
	20	18,1
	30	14,4
S3	50	11,5
	60	10,8
	100	9,7
	20	19,5
	30	15,1
S4	50	11,7
	60	10,7
	100	10,3

Tabela 23: Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com spindle 18 para as WPU's, a 25°C

A Tabela 23 apresenta os resultados das viscosidades das WPU's. Apesar de todas as variações feitas nas formulações e dos fatores sinérgicos entre elas, os resultados mostraram que, independente da composição das dispersões aquosas, seus valores de

viscosidade aparente foram baixos e não mostraram uma relação proporcional com os valores de tamanho de partículas, apresentados na Tabela 22. Observou-se que os valores determinados para a viscosidade aparente e para o tamanho de partículas variaram em faixas estreitas, independente da formulação, corroborando os resultados de Magalhães e colaboradores (2007) para sistemas similares.

Os dados obtidos durante o desenvolvimento dessa Dissertação de Mestrado mostraram que as dispersões aquosas produzidas apresentaram, em geral, características de fluídos pseudoplásticos, ou seja, a viscosidade das dispersões diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento, como ilustrado na Figura 60, o que é extremamente vantajoso em termos de facilidade na aplicação desses sistemas como revestimentos.



Figura 60: Curva de viscosidade aparente para Séries S1, S2, S3 e S4

4.3.4.2 Nanocompósitos de poliuretano dispersos em água (NWPU's)

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 (MIRANDA, 2009). A Tabela 24 apresenta os resultados das viscosidades dos NWPU's.

Reação	Velocidade	Viscosidade
%PPG/HTPB	(RPM)	(mPa.s)*
	20	20,1
	30	15,0
S1 3% 30B	50	11,2
	60	10,3
	100	8,6
	20	28,3
	30	24,7
S2 3% 30B	50	22,3
	60	21,5
	100	20,2
	20	33,3
	30	25,7
S3 3% 30B	50	23,3
	60	22,8
	100	21,9
S1 = 100%PPG; S2 = 95/5 PPG/HTPB; S3= 90/10 PPG/HTPB		

Tabela 24: Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com spindle 18 para as NWPU's com Cloisite 30B, a 25°C

\*milipascal x segundo

Tabela 25: Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com spindle 18 para as NWPU's com Cloisite Na<sup>+</sup>, a 25°C

Reação	Velocidade	Viscosidade	
%PPG/HTPB	(RPM)	(mPa.s)*	
	1,0	ND	
	1,5	ND	
S1 3% Na <sup>+</sup>	2,0	ND	
	2,5	ND	
	3,0	ND	
	1,0	1820,0	
	1,5	1284,0	
S2 3% $Na^+$	2,0	1002,0	
	2,5	902,3	
	3,0	798,0	
	1,0	2280,0	
	1,5	1668,0	
S3 3% Na <sup>+</sup>	2,0	1345,0	
	2,5	1123,0	
	3,0	962,8	
S1=100%PPG; S2=95/5 PPG/HTPB; S3 = 90/10 PPG/HTPB			

\*milipascal x segundo

Os valores de viscosidade obtidos para os NWPU's, independente da argila utilizada, indicaram que o comportamento pseudoplástico (Figura 61) foi mantido apesar do grande aumento das viscosidades das dispersões produzidas com argila hidrofílica.

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.



Figura 61: Curva de viscosidade Brookfield para Séries S1, S2 e S3 com 3% de argila Cloisite 30B, a 25°C

Na comparação entre as Séries S1, S2 e S3 com argila Cloisite 30B a maior viscosidade das Séries S2 e S3 com 3% de Cloisite 30B é justificada pela inserção do HTPB nas formulações.

As Séries S2 e S3 com 3% de Cloisite Na<sup>+</sup> também apresentaram característica de fluido pseudoplástico conforme Figura 62. A maior viscosidade da Série S3 é devido ao maior teor de HTPB. Não foi possível a determinação da viscosidade das dispersões da Série S1 com argila Cloisite Na<sup>+</sup> devido à quantidade reduzida de amostra restante, não suficiente para as determinações, no entanto, os resultados das Séries S2 e S3 pode ser um indício de que seu comportamento seria, possivelmente, também pseudoplástico.



Figura 62: Curva de viscosidade Brookfield para as Séries S2 e S3 com 3% de argila Cloisite Na<sup>+</sup>, a 25°C

A Série S4 com 1% de argila Cloisite 15A apresentou maior viscosidade que as outras Séries, isto pode ser justificado pelo maior caráter hidrofóbico da argila Cloisite 15A promovendo maior interação com o HTPB. Assim como as Séries com argila Cloisite 30B e Cloisite Na<sup>+</sup> apresentou características de fluido pseudoplástico (Tabela 26).

Reação %PPG/HTPB	Velocidade (RPM)	Viscosidade (mPa.s)*	
S4 1% 15A	20	40,0	
	30	35,1	
	50	31,2	
	60	29,8	
	100	27,4	
S4= 80/20 PPG/HTPB			

Tabela 26: Valores obtidos em viscosímetro Brookfield com spindle 18 para as NWPU's com Cloisite 15A

\*milipascal x segundo

## 4.3.5 Análise do pH das dispersões

O pH depende diretamente do teor de aminas livres existentes nas dispersões. Apesar de o seu valor poder ser afetado pela amina utilizada como agente de neutralização, geralmente reflete a eficiência da extensão de cadeia.

Valores de pH elevados indicam que existe amina por reagir na dispersão. Por este motivo o valor de pH ideal deve situar-se entre 7 e 10. A medição das dispersões foi realizada, e os valores observados estão na Tabela 24.

4.3.5.1 Dispersões aquosas de poliuretano (WPU's)

As WPU's apresentaram pH na faixa das dispersões aquosas de poliuretano segundo Coutinho *et al* (2000).

Tabela 27: Valores de pH das WPU's

%	Série PPG/HTPB	рН
	<b>S</b> 1	8,22
	S2	7,19
	S3	10,02
	S4	8,33

S1 = 100%PPG; S2 = 95/5 PPG/HTPB; S3 = 90/10 PPG/HTPB; S4 = 80/20 PPG/HTPB

4.3.5.2 Nanocompósitos de poliuretano dispersos em água (NWPU's)

Assim como as WPU's, os nanocompósitos de poliuretano dispersos em água apresentaram pH dentro da faixa, indicando a eficiência da reação de extensão, de cadeia.

Tabela 28: Valores de pH das NWPU's

Série %PPG/HTPB	рН
S1 1% Na <sup>+</sup>	10,09
S1 3% Na <sup>+</sup>	10,10
S1 5% Na <sup>+</sup>	8,09
S1 1% 30B	9,92
S1 3% 30B	9,86
S1 5% 30B	9,73
S2 1% Na <sup>+</sup>	7,67
S2 3% Na <sup>+</sup>	9,73
S2 5% Na <sup>+</sup>	9,83
S2 1% 30B	10,15
S2 3% 30B	10,17
S2 5% 30B	10,18
S3 1% Na <sup>+</sup>	9,63
S3 3% Na <sup>+</sup>	7,72
S3 5% Na <sup>+</sup>	9,67
S3 1% 30B	9,93
S3 3% 30B	8,67
S3 5% 30B	10,32
S4 1% Na <sup>+</sup>	9,83
S4 3% Na <sup>+</sup>	9,42
S4 5% Na <sup>+</sup>	9,14
S4 1% 30B	9,76
S4 3% 30B	9,87
S4 5% 30B	10,21
S4 1% 15A	6,97

S1 = 100%PPG; S2 = 95/5 PPG/HTPB; S3 = 90/10 PPG/HTPB; S4 = 80/20 PPG/HTPB

## 4.4 Filmes

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

## 4.4.1 Mecanismo de formação de filmes

Genericamente, independente da aplicação a que são destinadas (adesivos ou revestimento), as dispersões aquosas de poliuretano formam filmes através de um processo de coalescência no qual as partículas individuais são forçadas a unir-se à medida que a água evapora (Figura 63). As partículas difundem-se, deformam-se e organizam-se à escala molecular para formar o filme. A formação do filme depende diretamente das propriedades da dispersão aquosa em particular da viscosidade, do teor de sólidos, do tamanho de partículas e da presença de co-solventes. Estas variáveis influenciam na qualidade do filme formado e no tempo de secagem.

A viscosidade assume um papel relevante desde o momento da aplicação da dispersão sobre o substrato. WPU's com viscosidades elevadas dificultam o processo de formação de filme, originam a formação de uma película superficial (secagem superficial) impedindo a evaporação da água localizada no interior. Como resultado os filmes são mais frágeis e com tempo de secagem elevado. A molhabilidade e a penetração no substrato são dificultadas. Quando a viscosidade é muito baixa, poderá existir uma forte penetração da WPU no substrato, com perda de sólidos efetivamente na camada superficial.

O objetivo do processo de formação do filme é a obtenção de uma superfície homogênea. Durante o processo de coalescência, as partículas se difundem e se organizam à escala molecular para formar o filme. De uma forma geral, partículas de tamanho pequeno favorecem a formação de um filme homogêneo, isto é, facilitam a coalescência das partículas existindo poucos espaços livres entre estas. No caso de partículas de tamanho elevado, a probabilidade de existirem lacunas de material entre as partículas coalescidas é superior (filme menos homogêneo).



Figura 63: Mecanismo de formação de filme a partir da secagem de uma dispersão aquosa de poliuretano

# 4.4.2 Características visuais de adesão

A adesão é a propriedade da matéria pela qual se unem duas superfícies de substância 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 poliuretanos:

- $\checkmark$  quantidade de DMPA;
- ✓ tipo de diisocianato;
- ✓ tipo de poliol empregado na síntese do prepolimero;
- ✓ razão NCO/OH;
- ✓ viscosidade da dispersão e
- ✓ adição de cargas (MIRANDA, 2009)

A adesão foi qualitativamente avaliada por aplicação da dispersão em superfície de teflon, alumínio, vidro, madeira e papel.

4.4.2.1 Dispersões aquosas de poliuretano (WPU's)

Król *et al* (2006) estudaram a influencia de diferentes diisocianatos (HDI, TDI, MDI, HMDI e IPDI) em revestimentos à base de WPU's e verificaram que os produzidos a partir de IPDI levaram a revestimentos com menor polaridade de superfície, o que os tornou mais resistentes à água mantendo a aderência nos substratos testados.

Kew *et al* (2005) em seus estudos com diferentes poliéteres, verificaram que WPU's à base de poli(glicol etilênico) PEG ocasionavam grande aumento da viscosidade do meio o que prejudicava a aplicação da dispersão como revestimento.

Neste estudo verificou-se que todas as dispersões produzidas aderiram às superfícies testadas. Não ocorreu adesão somente nas dispersões vazadas em superfícies de teflon. Os filmes que foram utilizados nas analises foram desmoldados dessa superfície. As características visuais das WPU's estão apresentadas na Tabela 29.

A não-aderência dos filmes de poliuretano 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) pode ser atribuída à alta polaridade desses substratos (SANTOS, 2007).

A aderência dos filmes de poliuretano ao substrato de alumínio pode ser atribuída ao fato de os átomos de nitrogênio e de oxigênio presentes nas cadeias possuírem um par de elétrons livres (base de Lewis) que interagem fortemente com os orbitais vazios da superfície metálica, boas aceptoras de elétrons. A Figura 64 mostra uma representação esquemática da interação entre o filme de poliuretano e o substrato de alumínio (MAGALHAES, 2006).



Figura 64: Esquema da interação entre o poliuretano e a superfície de alumínio (MAGALHÃES, 2006)

	Características dos filmes			
Reações	Cor	Flexibilidade	Argila Visível	
<b>S</b> 1	Transparente	Flexível	Não	
S2	Transparente	Flexível	Não	
S3	Transparente levemente amarelada	Flexível	Não	
S4	Levemente opaco levemente amarelada	Flexível	Não	

Tabela 29: Características visuais dos filmes das WPU's

S1 = 100%PPG; S2 = 95/5 PPG/HTPB; S3 = 90/10 PPG/HTPB; S4 = 80/20 PPG/HTPB

4.4.2.2 Nanocompósito de dispersões aquosas de poliuretano (NWPU's)

A utilização de argilas hidrofílica e organofílicas têm permitido melhorias significativas na produção de poliuretanos com aplicações diversas. No estudo de Yang *et al* (2007) foram desenvolvidos nanocompósitos de poliuretano com argilas sódica e organofílicas e verificou-se que, além dos ganhos de resistência mecânica e à degradação térmica, houve uma maior proteção contra a corrosão em substratos metálicos nos quais foram aplicados. Esta proteção foi atribuída à maior dificuldade de difusão de moléculas de oxigênio pela matriz de PU, repleta de lamelas de argila esfoliada.

Os NWPU's produzidos neste estudo formaram filmes homogêneos e, assim como as WPU's, todas as dispersões produzidas aderiram às superfícies testadas. Não ocorreu adesão somente nas dispersões vazadas em superfícies de teflon. Os filmes das NWPU's utilizados para análises diversas foram desmoldados dessa superfície. A Tabela 30 apresenta as características visuais das NWPU's.

	Características dos filmes			
Reações	Cor	Flexibilidade	Argila Visível	
S1 1% 30B	Transparente	Flexível	-	
S1 3% 30B	Levemente opaca amarelado	Levemente rígido	Sim	
S1 5% 30B	Opaco	Levemente rígido	Sim	
S1 1% Na+	Transparente levemente amarelado	Levemente rígido	-	
S1 3% Na+	Transparente levemente amarelado	Levemente rígido	-	
S1 5% Na+	Transparente	Levemente rígido	-	
S2 1% 30B	Transparente levemente amarelado	Flexível	-	
S2 3% 30B	Levemente opaca amarelado	Levemente rígido	-	
S2 5% 30B	Opaco amarelado	Levemente rígido Sim		
S2 1% Na+	Transparente	Levemente rígido	-	
S2 3% Na+	Transparente	Levemente rígido	-	
S2 5% Na+	Transparente levemente amarelado	Levemente rígido	-	
S3 1% 30B	Levemente opaca levemente amarelada	Levemente rígido	Sim	
S3 3% 30B	Opaco levemente amarelado c/ manchas	Rígido	Sim	
S3 5% 30B	Opaco amarelado	Rígido	Sim	
S3 1% Na+	Transparente levemente amarelada	Levemente rígido	-	
S3 3% Na+	Levemente opaca levemente amarelada	Levemente rígido	-	
S3 5% Na+	Transparente levemente amarelada	Levemente rígido	-	
S4 1% 30B	Levemente opaca levemente amarelada	Rígido	Sim	
S4 3% 30B	Muito opaca amarelada	Rígido	Sim	
S4 5% 30B	Muito opaca amarelada	Rígido	Sim	
S4 1% Na+	Levemente opaca levemente amarelada	Levemente rígido	-	
S4 3% Na+	Levemente opaca levemente amarelada	Levemente rígido	-	
S4 5% Na+	Levemente opaca levemente amarelada	Levemente rígido	-	
S4 1% 15A	Opaca esbranquiçada	Rígido	-	

Tabela 30: Características visuais dos filmes das NWPU's

S1 = 100%PPG; S2 = 95/5 PPG/HTPB; S3 = 90/10 PPG/HTPB; S4 = 80/20 PPG/HTPB

## 4.4.3 Difração de raios-x (XRD)

4.4.3.1 Dispersões aquosas de poliuretanos (WPU's)

A difração de raios-x é utilizada para se medir o espaçamento basal, ou seja, a distância que se repete entre as lamelas das argilas e o grau de desordem da estrutura da argila em nanocompósitos. Essa medida pode ser determinada através da observação do pico correspondente ao plano (100) da argila, denominado espaçamento basal ( $d_{001}$ ), e aplicando-se a Lei de Bragg conforme a Equação 14. Sabendo-se que o comprimento de onda para a radiação utilizada é 1,542Å e a ordem de difração é igual a 1, é possível calcular os espaçamentos basais correspondentes às argilas e aos materiais finais.

Para caracterizar filmes de poliuretano geralmente não é empregada a técnica de difração de raios-x (XRD). Alguns autores utilizam a técnica com o objetivo de avaliar a separação das microfases causadas 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 & ORÉFICE, 2007).

Na análise das quatro Séries sintetizadas nesta Dissertação, por difração de raios-x, representada na Figura 65, foi observado o aparecimento de um pico pronunciado na região  $2\theta = 8,95^{\circ}$ que pode ser devido à presença dos segmentos rígidos formados à partir do IPDI, evidenciando que o material apresenta certo grau de cristalinidade. A intensidade dos picos é aproximadamente a mesma visto que não houve variação na razão NCO/OH, ou seja, não houve variação da quantidade de segmentos rígidos nas formulações.



Figura 65: Difratograma de raios-x das Séries S1, S2, S3 e S4

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

Conforme foi descrito no capítulo de Materiais e Métodos, a técnica empregada foi a difração de raios-x a amplos ângulos. Sabe-se que esta técnica possui certas limitações.

Especialmente para as análises realizadas para as argilas, muitas interferências atrapalham a visualização exata do pico característico fazendo com que a técnica perca precisão.

Para se obter maior precisão nessas medidas, é indicado o uso de equipamentos de difração de raios-x que permitam o emprego da técnica de difração de raios-x a baixos ângulos (SAXRD). Neste caso, pode-se afirmar que a não-determinação do pico característico da montmorilonita MMT (d<sub>001</sub>) nos filmes, implicaria em afirmar o indício de esfoliação da argila pela matriz polimérica, ou seja, pelo aumento do espaçamento basal até o ponto em que o material inorgânico perde totalmente a sua característica cristalina, de forma que o empilhamento de planos de silicato deixa de existir. Com isso, o material perde o pico característico do espaçamento basal da MMT, indicando dessa maneira a formação de uma estrutura totalmente esfoliada.

4.4.3.2.1 Análise dos NWPU's das Séries (S1) e (S4)

Na análise dos difratogramas de raios-x da Série S1 do sistema WPU/argila Cloisite Na<sup>+</sup>, mostrados na Figura 66, verificou-se a ausência do pico de difração característico da MMT<sup>+</sup>, que 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 basal (d001) no difratograma de raios-x pode ser visto como uma dispersão homogênea das lâminas de argila e formação de nanocompósitos esfoliados (VANUCCI, 2005).

Contudo pouco pode ser dito sobre a distribuição espacial das camadas de silicatos e sobre a heterogeneidade estrutural dos nanocompósitos. Desse modo, o alargamento do pico e o decréscimo de intensidade são muito difíceis de serem estudados sistematicamente. Assim sendo, conclusões sobre o mecanismo de formação de nanocompósitos e suas estruturas baseadas somente em padrões de raios-x são preliminares. Nos difratogramas apresentados nas Figuras 67 e 68, correspondentes às Séries S1 e S4 do sistema WPU/argila Cloisite 30B, também observou-se a ausência do pico de difração característico da argila organofílica.

Os difratogramas de raios-x das amostras da Série S4 com argila hidrofílica Cloisite Na<sup>+</sup> no teor 1% e 5% (Figura 69) apresentam picos com menor intensidade e com a base alargada sugerindo uma estrutura intercalada para esses materiais.

A incorporação da argila Cloisite 15A apresentou ausência de pico de difração característico da MMT 15A (Figura 70) que pode sugerir uma dispersão homogênea das lâminas de argila e formação de nanocompósitos esfoliados.

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



Figura 66: Difratograma de raios-x das amostras da Série S1 com diferentes teores de argila Cloisite Na<sup>+</sup>



Figura 67: Difratograma de raios-x das amostras da Série S1 com diferentes teores de argila Cloisite 30B



Figura 68: Difratograma de raios-x das amostras da Série S4 com diferentes teores de argila Cloisite 30B



Figura 69: Difratograma de raios-x das amostras da Série S4 com diferentes teores de argila Cloisite Na<sup>+</sup>



Figura 70: Difratograma de raios-x das amostras da Série S4 com argila Cloisite 15A

De um modo geral, os resultados obtidos sugerem a formação de nanocompósitos produzidos com a argila de natureza hidrofílica. Apesar da sedimentação observada nas dispersões com argila organofílica, verificou-se que foi possível produzir nanocompósitos de estrutura também intercalada ou esfoliada (em menor grau) com argila Cloisite 15A.

## 4.4.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

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

A região da carbonila é bastante estudada. A carbonila uretânica possui freqüência de absorção na faixa de 1696 a 1702 cm<sup>-1</sup> e a carbonila ureica pode corresponder a freqüências mais baixas, na faixa de 1636 a 1684 cm<sup>-1</sup>. Além disso, vale ressaltar que carbonilas ureicas associadas por ligações de hidrogênio podem ser relacionadas a absorções na faixa de 1640 a 1660 cm<sup>-1</sup>; enquanto que carbonilas ureicas não-associadas por ligação de hidrogênio podem ser relacionadas a absorções em 1695 cm<sup>-1</sup> (SILVA *et al*, 2006; SUBRAMANI *et al*, 2003; JHON *et al*, 2001; DELPECH, 1996).

Geralmente considera-se que os poliuretanos segmentados exibem uma separação de microfases devido à incompatibilidade entre o segmento rígido e o segmento flexível. Os poliuretanos à base de poliéteres são capazes de formar ligações de hidrogênio entre os grupos N-H das ligações uretânicas ou ureicas e as ligações éter dos segmentos flexíveis, promovendo uma miscibilidade entre as fases. Essas ligações também podem ser formadas entre os grupos N-H das ligações uretano ou uréia e os grupos carbonila dos próprios segmentos uretano ou uréia, promovendo uma segregação de fases.

Nas dispersões aquosas de poliuretano, nos quais o DMPA foi incorporado, ainda existe a possibilidade desse tipo de ligação de hidrogênio ocorrer com os grupos carboxílicos do DMPA (AYRES & ORÉFICE, 2007).

Os filmes produzidos nesta Dissertação foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho conforme metodologia descrita no item 4.5.1.

4.4.4.1 Espectros dos filmes obtidos a partir das dispersões aquosas de poliuretanos (WPU's)

As principais bandas de absorção dos filmes produzidos a partir das dispersões aquosas poliuretânicas são mostradas na Tabela 31 (SANTOS, 2007; ALMEIDA, 2007; DELPECH, 1996; SILVERSTEIN *et al*, 1991; COLTHUP *et al*, 1964). Em função da

quantidade de reações sintetizadas foram selecionados alguns filmes para observação por FTIR.

Tabela 31: Principais bandas de absorção para os grupamentos identificados nos filmes de WPU's

Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )	Grupamento	Modo vibracional
3320-3335	N-H(uretano e ureico) em ligação hidrogênio	Deformação axial
2850-2970	C-H(grupos metílicos,metilênicos metínicos)	Deformações axiais simétricas e assimétricas
1636-1715 (amida I)	C=O uretânica e ureica livres e em ligação hidrogênio	Deformação axial
1552-1558 (amida II)	C-N-H(ureico)	Deformações axial (CN) e angular (NH)
1449-1461	CH (grupos metílicos e metilênicos)	Deformações angulares
1367-1373	CH <sub>3</sub> (metila)	Deformação angular simétrica
1239-1242	C-O-C	Deformação axial assimétrica
1098-1100	C-O (uretânico e éter)	Deformação axial

A Figura 71 apresenta os espectros das amostras S1 e S4. A ausência da absorbância em torno de 2267cm<sup>-1</sup> mostrou a inexistência de grupos NCO livre (não-reagidos). A banda correspondente ao estiramento de grupos N-H livres próximo a 3500cm<sup>-1</sup> não foi observada. Esse fato indica a presença de ligações de hidrogênio em praticamente todos os grupos N-H.



Figura 71: Espectro de absorção na região do infravermelho dos filmes de WPU's S1 e S4

4.4.4.2 Espectros dos filmes obtidos a partir dos nanocompósitos (NWPU's)

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

A Figura 72 (a e b) apresenta os espectros dos NWPU's e seus correspondentes sem argila (WPU's). Verificou-se um dado importante a respeito dos espectros dos nanocompósitos formados a partir da argila organofilica Cloisite 30B e argila hidrofílica Cloisite Na<sup>+</sup>.

A região próxima a 1046 cm<sup>-1</sup> no espectro correspondente aos NWPU S1 5% 30B e NWPU S1 5% NA<sup>+</sup> apresenta-se mais proeminente do que a mesma região do espectro associado ao WPU. Houve alargamento da banda na região em torno de 1100 cm<sup>-1</sup> correspondente às ligações éter, como resultado das sobreposições muito próximas C-O-C(éter) e Si-O(argila), já que a faixa para a absorção desta última fica em torno de 1044 a 915cm<sup>-1</sup>. Tal fato sugere a presença de uma banda vibracional correspondente ao estiramento Si-O da argila no NWPU e coincide parcialmente com a absorção em 1098 cm<sup>-1</sup>.

Pattanayack *et al* (2005) observaram que a argila em um poliuretano à base de poliéter impedia a formação das ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos, contribuindo para perturbar a separação de fases do sistema e, dessa forma, deslocando as bandas de absorção para valores mais altos.

Esse estudo confirma o comportamento do espectro da dispersão S4 1% 15A (Figura 73), que apresenta deslocamento dos picos da carbonila para valores mais altos evidenciando a perturbação causada pela argila nas ligações de hidrogênio das cadeias do NWPU.



Figura 72: Espectro de absorção na região do infravermelho das argilas, dos filmes de WPU's e NWPU's: (a) com argila Cloisite 30B (b) com argila Cloisite Na<sup>+</sup>



Figura 73: Espectro de absorção na região do infravermelho da argila, do filme de WPU e NWPU com a argila Cloisite 15A

## 4.4.5 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) é uma técnica fundamentada nas interações dos elétrons com a amostra, que provocam vários fenômenos resultantes dessa interação. SEM tem sido usada para estudar, entre muitos aspectos, a superfície de fratura de polímeros, fatores como tamanho, distribuição de tamanho e adesão das partículas de carga na matriz polimérica (ESCÓCIO, 2006).

Nesta Dissertação a microscopia eletrônica de varredura (SEM), foi utilizada para avaliação da superfície de fratura a fim de verificar a dispersão da carga na matriz polimérica.

4.4.5.1 Análise de superfície de fratura dos filmes a partir das dispersões aquosas de poliuretanos (WPU's)

As micrografias de cada Série de formulação de WPU's são apresentadas na Figura 69 com aumento de 3000x com uma de voltagem de 15Kv. Na Figura 74 (S1) é possível observar que a Série (S1) apresenta uma superfície de fratura mais fragmentada com trincas evidentes. Com a incorporação de teores de HTPB Série (S2), a superfície se apresenta mais homogênea e compacta. A incorporação do HTPB sugere uma possível organização das cadeias, induzindo uma ligeira tendência a tornar a superfície mais homogênea (S3). O aumento em 20% no teor de HTPB nas formulações (S4) faz com que a superfície comece a perder a homogeneidade. Ainda assim a superfície de S4 se apresenta mais regular do que amostra da Série S1, na ausência desse monômero na formulação.





S2

**S**1



Figura 74: Micrografías de SEM para WPU's das Séries S1, S2, S3 e S4

4.4.5.2 Análise de superfície de fratura dos filmes a partir dos nanocompósitos de poliuretanos (NWPU's)

As Figuras 75, 76, 77 e 79 apresentam as micrografías das Séries S1, S2, S3 e S4, com variação nos teores em 1, 3 e 5% de argila Cloisite 30B.











Figura 75: Micrografias de SEM para filmes da Série S1 com argila Cloisite 30B nos teores de 0, 1, 3 e 5%

Nas micrografías de Série S1 (Figura 75), sem a presença de HTPB, à medida que o teor de argila aumenta, a heterogeneidade nas superfícies vai se tornando mais marcante, indicando a má dispersão da argila na matriz polimérica. Isso fica mais evidenciado quando as micrografías são comparadas com as respectivas formulações nas quais não foi adicionada argila (Figura 74).







S2 3% 30B

S2 5% 30B

Figura 76: Micrografias de SEM para filmes da Série S2 com argila Cloisite 30B nos teores de 0, 1, 3 e 5%

Na Série S2, o aumento do teor de argila para 5% levou à formação de fissuras na superfície do filme indicando que a adição dessa quantidade provocou uma heterogeneidade marcante no sistema.





A Série S3 mostrou a formação de matrizes mais homogêneas, provavelmente decorrentes do aumento do teor de HTPB. O filme com teor de 5% de argila Cloisite 30B foi submetido a uma análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), cujo resultado é apresentado na Figura 78 e a Figura 79 apresenta o difratograma de EDS do nanocompósito PU/argila.



Figura 78: Micrografia de EDS do filme S3 5% 30B

A análise da composição química pela técnica de EDS, evidencia a presença da argila não incormporada na matriz polimérica. A técnica utilizada, confirma a presença de tactoídes (argila no seu estado agregado original) no filme S3 5% 30B. No ensaio de EDS, observou-se, como era de se esperar pela composição da argila, a predominância de silicio e traços de oxigênio, manganês, aluminio, potássio e ferro. Isto indica que a incorporação do teor de 5% de argila Cloisite 30B deu origem a um microcompósito.



Figura 79: Difratograma de EDS do nanocompósito PU/argila S3 5% 30B




As micrografias da Série S4 observou-se que a incorporação de 3% de argila provavelmente seja o teor máximo para obtenção de uma superfície homogênea.

As Figuras 81, 82, 83 e 84 apresentam as micrografias das Séries (S1, S2, S3 e S4) em comparação com o filme sem argila (WPU) e com argila (NWPU) no teor de 1, 3 e 5% de argila Cloisite Na<sup>+</sup>.







S1 3% Na<sup>+</sup>



S1 5%  $Na^+$ 

Figura 81: Micrografias de SEM para filmes da Série S1 com argila Cloisite Na<sup>+</sup> nos teores de 0, 1, 3 e 5%



S2







Figura 82: Micrografias de SEM para filmes da Série S2 com argila Cloisite Na<sup>+</sup> nos teores de 0, 1, 3 e 5%

Nas Séries (S1 e S2) foi nitidamente observado a incorporação da argila dispersa uniformemente nas NWPU's com  $3\% \text{ Na}^+$ .



S3



S3 1% Na+



Figura 83: Micrografias de SEM para filmes da Série S3 com argila Cloisite Na<sup>+</sup> nos teores de 0, 1, 3 e 5%



S4

 $S4 3\% Na^{+}$ 



Uma melhoria na homogeneidade nos NWPU's com 5% Cloisite Na<sup>+</sup> foi observada nas Séries S3 e S4, provavelmente devido à incorporação do HTPB que possui grupos reativos por molécula que proporciona uma uniformidade quando incorporado, conferindo uma estabilidade aos materiais (LOURENÇO *et al*, 2006).





A presença da argila Cloisite 15A na Série S4 (Figura 85), provocou no filme deformação de um perfil mais rígido, em função da ruptura ter causado esfoliação da matriz, o que não foi observado no filme sem argila.

De um modo geral as micrografias das amostras fraturadas por criogenia revelaram boa homogeneidade nos nanocompósitos quando comparadas às micrografias do WPU's de cada Série, corroborando boa dispersão das argilas Cloisite 30B, Cloisite Na<sup>+</sup> e Cloisite 15A na matriz, mas não permite afirmar o grau de esfoliação ou intercalação obtido, sendo necessária a realização de uma técnica de microscopia mais apropriada como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

#### 4.4.6 Análise da morfologia por microscopia de força atômica (AFM)

AFM é técnica útil para a análise da morfologia, pode-se mapear características topográficas, bem como as características de fase em uma superfície. A imagem de fase muitas vezes não só revela as características que são invisíveis topograficamente, mas também pode tornar essas características em maior resolução e / ou sinal-ruído do que os produzidos pelos dados de rugosidade.

Há dois tipos de modos de imagem, ou seja, não contato e modo de contato. Não contato foi a modalidade utilizada neste estudo. Nesta modalidade a sonda *cantilever* oscilante faz com que a ponta faça somente o contato intermitente com a amostra.

Por meio da técnica de contraste de fase empregada na análise por AFM é possível detectar variações de composição, adesão, atrito e viscoelasticidade, e no caso dos nanocompósitos a dispersão das nanocargas na matriz.

4.4.6.1 Análise da morfologia por microscopia de força atômica dos filmes de WPU's e NWPU's

As Figuras 86, 87, 88 e 89 apresentam imagens da topografia e contraste de fases obtidas por AFM para as WPU's e NWPU's sintetizadas.



Figura 86: Imagens de AFM da topografia e de fase dos WPU's das Séries (S1) e (S4)



Figura 87: Imagens de AFM da topografia e de fase do WPU (S1) e NWPU (S1 5% 30B)



Figura 88: Imagens de AFM da topografia e de fase do WPU (S4) e NWPU (S4 5% 30B)



Figura 89: Imagens de AFM da topografia e de fase do WPU (S4) e NWPU (S4 1% 15A)

As imagens topográficas (Figura 86) e de fase dos filmes de WPU's (S1 e S4) são semelhantes. Ambas as imagens mostram o domínio contínuo global, com algumas áreas irregulares. Devido à ausência de argila, a imagem de fase do filme de WPU é afetada por dados de rugosidade e mostra principalmente a topografia da superfície.

Na Figura 87 as imagens de contraste de fase revelam duas fases distintas. A fase escura corresponde à fase da argila (fase rígida) e a fase clara correspondente à fase polimérica.

É observada a influência da incorporação do HTPB nos NWPU's (Figura 88). A imagem apresenta uma certa homogeneidade com um perfil mais tenaz no filme de NWPU da Série S4 com 5% de Cloisite 30B. A adição de 5% de nanocarga apresentou imagem com certa rugosidade pela presença da carga, mas com uma significativa dispersão.

Na Figura 89 pode ser observado que a o teor de argila e composição da matriz polimérica, a inserção de 1% da nanocarga provavelmente seja mais eficaz. Para este teor de argila verifica-se uma melhoria na dispersão e na tenacidade do material. Os resultados encontrados nesta análise confirmam os resultados encontrados na análise de SEM.

#### 4.4.7 Análise das propriedades térmicas

Dentre as técnicas de análise térmicas mais utilizadas na caracterização de polímeros e misturas poliméricas pode-se citar a Termogravimetria (TG ou TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). Neste trabalho, ambas foram empregadas para a caracterização dos filmes obtidos a partir das dispersões aquosas de poliuretano (WPU's) e dos nanocompósitos de poliuretanos (NWPU's).

#### 4.4.7.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é um método apropriado para avaliar as propriedades térmicas dos poliuretanos bem como a temperatura máxima na qual os materiais poliméricos podem ser aplicados.

Polímeros naturais ou sintéticos podem apresentar certa instabilidade química sob a ação de agentes, como calor, associado ou não a tempo. O efeito do calor sobre a estabilidade de materiais poliméricos é o processo de maior interesse e o mais estudado.

Em sua grande maioria, os materiais poliméricos são submetidos a temperaturas elevadas ao longo de seu uso, como é o caso de plásticos e elastômeros empregados na indústria automotiva, utensílios domésticos e aditivos poliméricos em inúmeras aplicações (LUCAS *et al*, 2001).

Nos poliuretanos a decomposição dos grupos uretano geralmente segue uma combinação descrita nas rotas a e b como apresentado na Figura 90. A eliminação cíclica

(rota b) é particularmente favorecida nos uretanos derivados de isocianatos aromáticos e álcoois carregando um grupo metila ou hidrogênio na posição beta do grupo hidroxila (CHEN & CHEN, 1992).



Figura 90: Modelo de decomposição térmica para os poliuretanos

# 4.4.7.1.1 <u>Avaliação dos filmes das dispersões aquosas (WPU's) e de nanocompósitos</u> (NWPU's) por termogravimetria (TG)

Segundo Coutinho *et al* (2004) os poliuretanos são copolímeros segmentados, que consistem de grupos alternados de segmentos flexíveis e rígidos. A estabilidade térmica desses elastômeros termoplásticos não é elevada, e o mecanismo da degradação é muito complexo devido à variedade de produtos gerados no processo.

Geralmente, em uma velocidade ou taxa de aquecimento baixa, o processo de degradação dos poliuretanos resulta em curvas diferenciais de perda de massa (DTG) com diversos picos, que indicam a sua alta complexidade. Esses picos correspondem às temperaturas nas quais a velocidade de decomposição é máxima ( $t_{máx}$ ), também denominada taxa máxima de conversão, (dC/dT) <sub>máx</sub>.(COUTINHO *et al*, 2003; LUCAS *et al*, 2001).

Coutinho *et al* (2008) avaliaram o comportamento frente à degradação térmica os WPU's em diferentes formulações e concluíram que para formulações com mesmo poliol (PPG) o aumento da razão NCO/OH diminui a temperatura de degradação inicial e a inserção do copolímero no poliuretano aumentou a estabilidade dos WPU's (Tabela 32).

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

Tabela 32: Dados obtidos a partir das curvas e TG e DTG de WPU's (COUTINHO *et al*, 2008)

(\*) 50% e 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 subseqüentes da degradação correspondem aos segmentos flexíveis, formados pelos polióis (COUTINHO *et al*, 2003).

Foi proposto que a degradação térmica de poliuretanos é primeiramente um processo de despolimerização que se inicia em aproximadamente 250°C. Geralmente, ele apresenta um perfil bimodal, onde a primeira etapa relaciona-se aos segmentos rígidos (KRÓL, 2007; COUTINHO & DELPECH, 2000).

A temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ) é definida como a temperatura inicial de degradação. Uma das formas de determinação é aquela correspondente à interseção da tangente traçada no ponto de inflexão da etapa de decomposição com a linha horizontal zero da curva de perda de massa (TG) (COUTINHO, 2000).

Para os nanocompósitos, a presença da nanocarga aumenta a resistência à degradação térmica das composições poliméricas. Chyayjuljit *et al* (2008) observaram que os nanocompósitos de PU's com MMT's apresentaram maior estabilidade térmica. A temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ) aumentou de 290°C (para o poliuretano puro) para 301°C em nanocompósitos de poliuretano-argila. O aumento desse valor também foi

observado em função do maior teor de argila empregado na formulação. Este aumento pode ser explicado, segundo o autor, pela presença da argila, que impediu a expansão do calor de forma mais acelerada, limitando uma futura degradação.

No estudo de Ayres (2006) observou-se que o desempenho da estabilidade referente ao PU e nanocompósito PU/Argila (5% Cloisite Na<sup>+</sup>) apresentou um pequeno aumento de cerca de 8°C na temperatura na qual a taxa de perda de massa é máxima. A temperatura no inicio da degradação não sofreu alteração devido à presença da argila. Somente após 70% de perda de massa, o nanocompósito passou a apresentar um ganho em termos de estabilidade térmica, que segundo autor pode ser associado às cadeias de polímero intercaladas na argila.

Os valores calculados para a temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ) dos filmes da WPU e NWPU's desta Dissertação estão listados na Tabela 33. Pode-se observar que, de uma forma geral, a presença da argila nas formulações sugere a melhora da resistência térmica das amostras.

Tabela 33: Temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ) e temperatura máxima de perda de massa ( $T_{máx}$ ) observado nos filmes vazados da WPU e NWPU's, com diferentes teores e tipos de argila

Reação	$T_{onset} (^{o}C)^{a}$	$T_{max} (^{\circ}C)^{b}$
S1	234	374
S1 5% 30B	228	375
S1 5% Na <sup>+</sup>	236	386
S4 1% 15A	250	422
S4 5% 30B	236	378
S4 5% Na <sup>+</sup>	222	416

<sup>a</sup> Temperatura inicial de degradação

<sup>b</sup> temperatura máxima de perda de massa

A Figura 91 e 92 apresenta as curvas de TG e DTG, respectivamente, das amostras de WPU e NWPU com argila Cloisite 30B, sintetizadas nesta dissertação.



Figura 91: Curvas de TG relativas às amostras de filmes da Série S1 com 0% e 5% argila Cloisite 30B



Figura 92: Curvas de DTG relativas às amostras de filmes da Série S1 com 0% e 5% argila Cloisite 30B

As curvas de perda de massa das amostras de WPU e NWPU apresentaram perfis semelhantes e três estágios pouco pronunciados de degradação.

Pattanayak *et al* (2005 b) reportaram que a ligação polímero-argila organofílica não demonstrou nenhum aumento adicional no desempenho da estabilidade térmica de nanocompósitos.

A amostra de NWPU S1 5% 30B foi formada a partir de uma dispersão semelhante à amostra de WPU, S1 (ou seja, com 0% de teor de argila), pela incorporação de 5% de Cloisite 30B, que é uma argila organofilica modificada com surfactante hidroxilado, portanto uma argila reativa. Esse tipo de argila, cuja interação com a matriz polimérica é feita através de ligação química, não teve o efeito esperado de proteção efetiva contra a degradação térmica. A presença da argila não foi capaz de aumentar a temperatura inicial de degradação do NWPU. Esse resultado pode estar relacionado com a instabilidade térmica do surfactante contido na argila, e está de acordo com o estudo de Pattanayak.

Apesar de as curvas de perda de massa (TG) terem sido sobrepostas, o mesmo não acontece com as respectivas derivadas (Figura 92). Nesse caso, observa-se um deslocamento na temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima no segundo estágio, o que pode estar relacionado com a presença de argila, que, de alguma forma promove uma maior resistência à degradação dos segmentos envolvidos. (COUTINHO E DELPECH, 2000; COUTINHO *et al*, 2003).

Nas curvas de DTG foi observado que a temperatura na qual a velocidade de degradação do respectivo estágio é máxima da reação S1 5% 30B de 375°C (Figura 92) tendeu a um aumento para 378°C na reação S4 5% 30B (Figura 88). Este resultado está de acordo com o trabalho de Coutinho *et al* (2003) que estudaram o efeito da introdução de teores de HTPB na cadeia do poliuretano. Segundo os autores a temperatura é elevada com o aumento da concentração de HTPB.

As Figuras 93 e 94 mostram as curvas de TG e DTG, respectivamente das amostras da Série S4 (20% HTPB nas formulações) com diferentes argilas.



Figura 93: Curvas de TG relativas às amostras de filmes da Série S4 com 5% argila Cloisite 30B, 5% Cloisite Na<sup>+</sup> e 1% de Cloisite 15A

Nas amostras de NWPU's da Série S4, observa-se que o emprego do HTPB, aumentou a temperatura de degradação térmica de todas as formulações estudadas: S4 5% 30B, S4 5% Na<sup>+</sup> e S4 1% 15A.

A incorporação de 1% de Cloisite 15A, que assim como a Cloisite 30B, é uma argila organofilica modificada com surfactante, e apresentou uma maior temperatura inicial de degradação do que a argila Cloisite 30B que foi utilizada no teor de 5% na formação do nanocompósito. A primeira promoveu uma maior resistência térmica mesmo estando presente em menor quantidade, o que pode ser uma indicação de que a interação da mesma com a matriz polimérica é mais efetiva.

Esta argila, cuja interação com a matriz polimérica também é feita através de ligação química, teve o efeito esperado de proteção efetiva contra a degradação térmica. A argila foi capaz de aumentar a temperatura de degradação do NWPU. Esse resultado pode esta relacionado com maior estabilidade térmica do surfactante contido nesta argila.

A Figura 94 representa a DTG dos NWPU's da Série (S4) preparados com argila Cloisite 15A, Cloisite Na<sup>+</sup> e Cloisite 30B. Podem ser notadas claramente quatro etapas da degradação. O primeiro máximo é em torno de aproximadamente 250°C, que representa a degradação das ligações uretânicas e ureicas. O segundo estágio mostra a degradação dos segmentos flexíveis, com um máximo na faixa de 378 a 422°C.

Os perfis das curvas de DTG da Série S4 indicam que a inserção da argila e teores de HTPB exercem influência na evolução da degradação dos segmentos flexíveis.



Figura 94: Curvas de DTG relativas as amostras de filmes da Série S4 com 5% argila Cloisite 30B, 5% Cloisite Na<sup>+</sup> e 1% de Cloisite 15A



Figura 95: Curvas de TG relativas as amostras de filmes da Série S1 com 5% argila Cloisite Na<sup>+</sup>



Figura 96: Curvas de DTG relativas às amostras de filmes da Série S1 com 5% argila Cloisite Na<sup>+</sup>

A Figura 95 referente ao nanocompósito NWPU S1 5% Na<sup>+</sup> obtido a partir do WPU da Série S1, mostra que não houve um aumento significativo na estabilidade térmica do NWPU, mostrando uma diferença de 2°C, já que a temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ) aumentou de 234°C (para o poliuretano sem argila) para 236°C para a amostra de nanocompósito de poliuretano com argila hidrofílica.

A Figura 96 apresenta a DTG correspondente as curvas de TG mostradas na Figura 95. A temperatura máxima de perda de massa para amostras com argila Cloisite Na<sup>+</sup> foi de 386°C, um ganho de aproximadamente 12°C em relação ao S1 . Esse resultado mostra que a argila hidrofílica afeta a evolução da degradação dos segmentos flexíveis.

A presença da argila não influenciou de forma significativa a resistência inicial à degradação, correspondente aos segmentos rígidos. No entanto, a evolução da degradação, corresponde aos segmentos flexíveis, foi alterada pela presença da mesma.

#### 4.4.7.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

DSC é uma técnica que determina a temperatura e o fluxo de calor associados com transições nos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações quantitativas e qualitativas sobre as variações químicas e físicas que incluem processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica. Dentre as informações específicas que podem ser obtidas estão à temperatura de transição vítrea, a temperatura de cristalização e a temperatura de fusão.

Segundo Delpech (1996) os poliuretanos podem apresentar vários tipos de transições. Dentre elas podem ser citadas as transições vítreas (Tg) e a fusão dos segmentos flexíveis e rígidos, respectivamente.

Huang e Lai (1995) verificaram que, em sistemas à base de polibutadieno com grupos hidroxila terminais (HTPB), diisocianato de 4,4'-biciclohexilmetileno (H<sub>12</sub> MDI) e 1,4 butanodiol (BD), o aumento do teor de segmentos rígidos praticamente não influenciou a Tg dos segmentos flexíveis.

Seneker e colaboradores (1992) fizeram um estudo em sistemas à base de poli(glicol tetrametilênico) (PTMG),  $H_{12}MDI$  e BD nos quais variaram o teor de isômeros *trans* do  $H_{12}MDI$  de 0 a 100% e verificaram que a Tg dos segmentos flexíveis não foi praticamente influenciada.

Paik Sung e colaboradores (2004) estudaram poli(uretano-uréias) à base de PTMG de massas moleculares 1000 e 2000, diisocianato de tolileno (TDI) e etileno-diamina (EDA), como extensor de cadeia e poliuretanos com butanodiol (BD) como extensor. Para que algumas transições pudessem ser detectadas, a sensibilidade do equipamento teve que ser aumentada e uma grande quantidade de amostra (aproximadamente 35 mg) teve que ser utilizada. Os autores observaram que o aumento da massa molar dos segmentos flexíveis levou a um decréscimo nas Tg's dos poliuretanos e dos poli(uretano-uréia)s. O progressivo

aumento no teor de segmentos rígidos, levou a aumentos pronunciados nas Tg's do poliuretano de maior segmento flexível praticamente não foram afetadas. No caso dos poli(uretano-uréia)s com as mesmas variações, não houve aumento pronunciado nas Tgs o que mostra que esses materiais apresentam maior segregação de fases do que os poliuretanos.

Segundo Subramani *et al* (2004) a Tg de elastômeros de poliuretano depende muito do grau de mistura dos domínios flexíveis e rígidos. Geralmente, a ocorrência de misturas de fases produz aumento da Tg dos segmentos flexíveis e redução da Tg dos segmentos rígidos.

Segundo Chattopadhyay *et al* (2006) o PPG é de natureza atática e, portanto, possui características de polímero amorfo. Esse fato pode justificar a ausência de uma de endoterma de fusão dos segmentos flexíveis em seus estudos.

Xiong (2004) estudou a Tg de nanocompósitos intercalados e verificou que a mesma é influenciada por fatores tais como a dispersão e arranjo da argila na matriz do polímero, natureza do modificador orgânico e teor da argila.

Os experimentos de DSC para nanocompósitos foram utilizados para a observação de deslocamentos das propriedades térmicas e também possíveis alterações morfológicas do poliuretano causadas pela presença da argila.

As propriedades térmicas dos poliuretanos e nanocompósitos desta Dissertação, estudadas por calorimetria diferencial de varredura estão na Tabela 34 que mostra os valores de Tg identificados nas curvas das amostras investigadas.

Tabela 34: Temperaturas de transição vítrea da WPU da Série (S1) e NWPU's das Séries (S1) e (S4)

Reação	Tg (°C)
S1	-58
S1 5%Na <sup>+</sup>	-55
S1 5% 30B	-57
S4 1% 15A	-69
S4 5% Na <sup>+</sup>	-60
S4 5%30B	-71

Tg = Temperatura de transição vítrea

Comparando-se os resultados de DSC, verifica-se que a Tg do NWPU (S1 5% Na<sup>+</sup>) foi deslocada para uma temperatura pouco mais alta do que a observada para a Tg do WPU sem argila (S1). Esse comportamento pode ser considerado como uma tendência a um aumento que poderia ser atribuído às cadeias de polímero, confinadas entre as camadas de argila, ou seja, existe uma interação entre o polímero e a argila. No entanto, uma afirmação deste comportamento não pode ser estabelecida já que os valores estão dentro da faixa de erro do equipamento.

Segundo Ayres (2006) o valor da Tg em uma temperatura mais alta para o NWPU em relação ao WPU, reflete a redução da dinâmica segmental das cadeias dos segmentos flexíveis que pode ser atribuída ao processo eficiente de intercalação polímero/argila.

O valor encontrado para Tg do NWPU com argila organofilica (S1 5% 30B) foi também muito próximo ao valor encontrado para a Tg do NWPU com argila hidrofilica (S1 5% NA<sup>+</sup>). Este fato esta de acordo com os experimentos de XRD que sugere nanocompósitos esfoliados/intercalados formados a partir das argilas Cloisite 30B e Cloisite Na<sup>+</sup>.

Para Série (S4) verificou-se que com a inserção de 20% de HTPB houve uma diminuição nos valores de Tg. Conforme a Serie (S1) a incorporação de teores de argila hidrofílica Cloisite Na<sup>+</sup> e argilas organofílicas Cloisite 30B e Cloisite 15A, aumentam os valores de Tg, sugerindo a formação de nanocompósitos intercalados/esfoliados.

#### 4.4.8 Avaliação das propriedades mecânicas (WPU's) e (NWPU's)

A avaliação mecânica foi conduzida de acordo com o item 4.5.4 desta Dissertação, pelo ensaio de tração, que fornece a tensão e o alongamento na ruptura.

4.4.8.1 Avaliação do comportamento mecânico (WPU's)

O comportamento mecânico de elastômeros termoplásticos sob tração é função das interações intermoleculares entre os segmentos rígidos e envolvem o tamanho, a estrutura química e o teor desses segmentos na cadeia (COUTINHO & DELPECH, 1996; DELPECH, 1996).

Segundo Chattopadhyay e Raju (2007) a estrutura e o teor dos segmentos rígidos são parâmetros extremamente importantes e afetam, em grande parte, o comportamento morfológico e o desempenho dos revestimentos dos PU's segmentados.

O somatório de interações entre os segmentos rígidos contendo muitos grupos uretano e uréia (ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo) pode ser grande o suficiente para produzir uma estrutura pseudo-reticulada entre as cadeias lineares do poliuretano, de modo que o polímero possua as características físicas e o comportamento mecânico, à temperatura ambiente, de uma rede covalentemente reticulada (COUTINHO *et al*, 1998).

Enquanto os domínios rígidos conferem resistência mecânica, os segmentos flexíveis, que apresentam características borrachosas, conferem as propriedades elastoméricas às cadeias uretânicas (COUTINHO *et al*, 2004). Estudos revelaram que, ao variar a estrutura química dos polióis, ocorrem mudanças na compatibilidade entre os domínios flexíveis e rígidos afetando dessa forma, o desempenho mecânico dos revestimentos de WPU's (CHATTOPADHYAY & RAJU, 2007). A influência dos segmentos flexíveis está diretamente relacionada à sua massa molar (COUTINHO *et al*, 1998; YOO *et al*, 1997). Quando o tamanho do segmento flexível aumenta, há uma menor fração de segmentos rígidos, em uma dada formulação, e, conseqüentemente um menor número de ligações uretânicas, o que provoca um decréscimo na resistência à tração (DELPECH, 1996).

A Tabela 35 mostra os resultados das propriedades mecânicas (alongamento e tensão na ruptura) para WPU's das Séries (S1 e S4) produzidas.

Série	Alongamento na ruptura (%)	Tensão na ruptura (MPa)
S1	478	14
S4	332	26

Tabela 35: Resultados obtidos para o ensaio de tração para WPU's das Séries S1 e S4

De acordo com os resultados obtidos nesse trabalho observou-se que os filmes gerados a partir das dispersões puras, ou seja, sem argila (WPU's), o alongamento na ruptura diminuiu na reação S4 que possui 20% de HTPB na formulação, em relação à amostra na qual esse poliol esteve ausente, e o valor da tensão na ruptura, aumentou significativamente. Esses resultados sugerem que o HTPB aumenta a resistência mecânica do material, diminuindo sua elasticidade e, conseqüentemente, sua capacidade de deformação.

#### 4.4.8.2 Avaliação do comportamento mecânico (NWPU's)

Kim *et al* (2002) observaram, em seus estudos com NWPU's, que maiores teores de nanocarga aumentavam a tensão e diminuíam o alongamento na ruptura. Além disso, os autores também verificaram que na comparação entre formulações com e sem argila, havia um significativo aumento no valor da tensão na ruptura dos nanocompósitos. Nas tabelas 36 e 37 estão os resultados obtidos para o ensaio de tração para os NWPU's da Série S1 e S4, respectivamente.

Série S1	Alongamento na ruptura (%)	Tensão na ruptura (MPa)
S1 1% $Na^+$	659	11
S1 3% Na <sup>+</sup>	468	16
S1 5% Na <sup>+</sup>	75*	19
S1 1% 30B	757	14
S1 3% 30B	559	15
S1 5% 30B	368	17

Tabela 36: Resultados obtidos para o ensaio de tração para NWPU's da Série S1

\* Filme com presença de muitas bolhas

Série S4	Alongamento na ruptura (%)	Tensão na ruptura (MPa)
S4 1% Na <sup>+</sup>	282	13
S4 3% Na <sup>+</sup>	231	18
S4 5% Na <sup>+</sup>	34*	22
S4 1% 30B	570	ND
S4 3% 30B	412	ND
S4 5% 30B	327	19
S4 1% 15A	593	24

Tabela 37: Resultados obtidos para o ensaio de tração para NWPU's da Série S4

\* Filme com presença de muitas bolhas

Os dados obtidos nas Tabelas 36 e 37 revelam que a presença das partículas de argila altera as propriedades mecânicas dos NWPU's. Essas partículas atuam da mesma

maneira que um aumento em massa dos domínios rígidos e ao mesmo tempo impõe uma barreira à mobilidade das cadeias dos segmentos flexíveis reduzindo o alongamento.

Observa-se que as argilas organofílica Cloisite 30B e Cloisite 15A, apresentaram maior alongamento na ruptura em relação à argila hidrofílica Cloisite Na<sup>+</sup>. Isto pode ser justificado pela maior interação entre as argilas organofílicas e a matriz polimérica. Pode-se concluir que o mecanismo pelo qual a argila organofílica foi incorporada no NWPU proporciona maior aumento da resistência mecânica do polímero e está ligado principalmente a capacidade da argila de se manter esfoliada na matriz. Este resultado esta de acordo como os estudos de Ayres (2006).

Nos nanocompósitos, nos quais foi empregado o processo de deslaminação da argila em meio aquoso, pode ocorrer a reagregação das partículas de argila durante o processo de formação do filme. Neste caso as partículas de argila estariam agindo como microcargas justificando a menor resistência mecânica apresentada.

Um dado interessante foi o comportamento observado durante o ensaio com as formulações que continham a argila Cloisite 30B. Em quase todos os corpos de prova, independente do teor desta argila presente na formulação, percebia-se que o filme cristalizava-se durante a tração, ficando totalmente rígido e opaco.

A incorporação de 20% de HTPB na Série (S4) levou a uma diminuição no alongamento na ruptura em relação à Série (S1), constituída apenas por PPG e o valor da tensão na ruptura, aumentou, elevando, consequentemente, sua resistência mecânica, da mesma forma observada nos resultados das dispersões sem carga correspondentes.

#### 4.4.9 Absorção de água de filmes vazados

Os resultados dos testes de absorção de água, feitos em duplicata, tanto para os WPU's quanto para os NWPU's, são apresentados a seguir.

As Tabelas 38 e 39 relacionam os valores médios referentes ao percentual de absorção de água dos filmes vazados para os WPU's e NWPU's. O período máximo foi de 20 dias (com intervalos de análise a cada 5 dias), pois foi observado que, após esse tempo, não houve qualquer acréscimo na absorção. Os filmes, durante os vinte dias em contato com a água, apresentaram mudanças visíveis, passando de transparentes para opacos.

4.4.9.1 Avaliação da absorção de água (WPU's)

A baixa resistência à água é a principal desvantagem dos poliuretanos.

Kim e Lee (1994) ao produzirem poliuretanos dispersos em água à base de IPDI e diferentes polióis: poli(tetrametileno glicol) (PTMG), poli(adipato de tetramelileno) (PTAd), PPG e PEG, observaram que, a substituição de 20% de PTAd por PEG na formulação fez o inchamento dos filmes em água aumentar de 50% para 220% em apenas 24horas. Os autores recomendaram que o PEG só deveria ser utilizado nas formulações de WPU's na forma de copolímero devido à sua alta sensibilidade à água.

Série	% Água Absorvida
S1	79
S2	75
S3	72
S4	70

Tabela 38: (%) de água absorvida nos filmes das WPU's

Como era de se esperar, o aumento no teor de HTPB, diminui o teor de água absorvido pelo WPU, mostrando um aumento na resistência em função da presença do polibutadieno líquido hidroxilado que é altamente hidrofóbico.

4.4.9.2 Avaliação da absorção de água (NWPU's)

A Tabela 39 apresenta o percentual médio de absorção de água dos filmes de NWPU's preparados a partir dos WPU da Séries S1.

 Série
 % Água Absorvida

 S1 1% Na<sup>+</sup>
 87

 S1 3% Na<sup>+</sup>
 101

 S1 5% Na<sup>+</sup>
 111

 S1 1% 30B
 68

 S1 3% 30B
 61

 S1 5% 30B
 44

Tabela 39: (%) de água absorvida nos filmes das NWPU's

Os experimentos de inchamento em água feitos com nanocompósitos mostraram que a presença da argila hidrofílica Cloisite Na<sup>+</sup> na matriz do poliuretano induziu uma maior absorção de água pelo polímero. Neste caso o papel que a presença da argila teria no aumento do caminho de difusão da água, foi minimizado pelo aumento do caráter hidrofílico que foi dominante, este resultado esta de acordo com os estudos de Ayres (2006).

Os resultados de inchamento para argila organofílica Cloisite 30B, apresentou-se oposto ao observado pela argila hidrofílica, ou seja, houve um aumento no caminho de difusão da água, diminuindo a absorção nos NWPU's formados a partir da argila Cloisite 30B.

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

### 5. CONCLUSÕES

- 1. Nesta Dissertação, foram produzidos nanocompósitos à base de poliuretanos com argilas hidrofílica e organofílicas, utilizando-se água como dispersante.
- Os nanocompósitos formados a partir da argila hidrofílica Cloisite Na<sup>+</sup> e da argila organofílica Cloisite 15A apresentaram estabilidade à sedimentação acima de 12 meses.
- 3. O teor máximo de incorporação do poliol polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB) foi de 20%, para que dispersões estáveis fossem produzidas.
- 4. As dispersões, em geral, apresentaram características de fluídos pseudoplásticos, ou seja, a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento, o que é extremamente vantajoso em termos de facilidade na aplicação desses sistemas.
- 5. Todas as dispersões produzidas, com e sem argila, aderiram a superfícies de alumínio, vidro, madeira e papel. No entanto não apresentaram aderência a superfícies de teflon.
- De um modo geral, os resultados de difração de raios-x (XRD) sugeriram a formação de nanocompósitos produzidos com a argila hidrofílica Cloisite Na<sup>+</sup>, sem apresentar nenhuma sedimentação num período de observação de 12 meses.
- Os experimentos de XRD mostram que, apesar da sedimentação observada nas dispersões com a argila Cloisite 30B, foi possível produzir nanocompósitos de estrutura intercalada/esfoliada em menor grau.
- Os dados de XRD também sugeriram formação de nanocompósitos nas dispersões obtidas com a argila organofílica Cloisite 15A, que também apresentou estabilidade frente à sedimentação superior a 12 meses.
- 9. O emprego de 1% de argila organofílica Cloisite 15A, apresentou, na analise de FTIR, deslocamento dos picos da carbonila para valores mais altos, evidenciando a

perturbação causada pela argila nas ligações de hidrogênio nas cadeias do NWPU, sugerindo incorporação da mesma na matriz polimérica.

- 10. As micrografias obtidas por varredura (SEM) mostraram que a incorporação de HTPB nas formulações dá origem à formação de matrizes mais homogêneas.
- 11. A termogravimetria (TG) mostrou que a inserção da argila e teores de HTPB exerce influência na evolução da degradação dos segmentos flexíveis.
- As argilas organofílica Cloisite 30B e Cloisite 15A, apresentaram maior alongamento na ruptura em relação à argila hidrofílica Cloisite Na<sup>+</sup>.
- 13. Os experimentos de inchamento em água feitos com nanocompósitos mostraram que a presença da argila hidrofílica Cloisite Na<sup>+</sup> na matriz do poliuretano induziu uma maior absorção de água pelo polímero.

## 6. SUGESTÕES

- 1. Caracterizar os nanocompósitos por microscopia eletrônica de transmissão.
- 2. Modificar a argila organofílicas com sais de amônio com concentração conhecida e utilizar na fabricação de NWPU's PU/argila.
- **3**. Avaliar o desempenho de outros teores de argila Cloisite 15A na produção de nanocompósitos de poliuretano disperso em água.

### BIBLIOGRAFIA

ACEVEDO, E. M. Nanotecnologia y nanocompósitos. Disponível em: http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion\_3.pdf. Acesso em 01/05/20010.

AJAYAN, M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. Nanocomposite Science and technology. Wliley – VCH; Verlag, 2003.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of montmorillonite, materials. Materials Science and Engineering, v. 28, p. 1-36, 2000.

ALMEIDA, R.B.L. Estudo do efeito da adição de poli(glicol etilênico-b-glicol propilênico) na formação de dispersões aquosas poliuretânicas à base de poli(glicol propilênico). 2007. 145f. Tese (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.

ALVES, L.S. Síntese e caracterização de poliuretano em dispersão aquosa à base de poli(óxido de propileno) e polibutadieno líquido hidroxilado. 1999. 105f. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

ALVES T. L. Novas formulações para a síntese de dispersão aquosa de poliuretanos. 2002. 105f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

ALVES, O. L. Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais, Parcerias Estratégicas, n.18, 2004.

ARANDA, P.; RUIZ-HITZKY, E. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials, chemistry of materials, v.4, p. 1395-1403, 1992

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, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. Scienctia Plena. V.5, p. 124-201, 2009.

ARROYO, M.; LÓPEZ, M. A.; HERRERO, B. Organomontmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds, Polymer, v. 44, p. 2447-2453, 2003.

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. 11066-11078, 2005.

AYRES, E.; ORÉFICE, R.L. Nanocompósito de poliuretano/argila baseados na interação de dispersões aquosas de poliuretano e silicatos hidrofílicos. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 8, São Paulo, 2005.

AYRES, E.; SOUSA, D.; ORÉFICE, R. L. Influence of Bentonite Type in Waterborne Polyurethane Nanocomposite Mechanical Properties. Macromolecular Symposia, v. 245, p. 330-336, 2007.

AYRES, E. Poliuretanos e nanocompósitos biodegradáveis derivados de dispersões aquosas projetados para aplicações biomédica. 2006. 213f. Dissertação (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

BAYER, G. Plastics Additives & Compounding. p. 22-28, 2002.

BRETAS, R.E.S.; D'AVILA, M.A. Reologia de Polímeros Fundidos. UFSCar. São Paulo, p. 196, 2000.

BRINDLEY, G.W. Identification of clay minerals by X-ray diffraction analysis. In: National Conference on Clays and Clay Tecnology, 1., San Francisco, 1955. Proceedings. San Francisco, Departament of Natural Resources, p.119-129, 1955.

CALVERT, P. Potencial applications of nanotubes, in T.W. Ebbesen Ed., Carbon Nanotubes, CRC Press, Boca Raton, p. 277-292, 1997.

CANEVAROLO Jr, S.V. Ciência dos polímeros. São Paulo. 2ª ed. Arliber Editora, p. 183, 2002.

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

CARASTAN, D. J. Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênico. São Paulo, 2007. 295f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

CARTER, L. W.; HENDRICKS, J. G.; BOLLEY, D. S. United States Patent n. 2.531.396, 1950 (concedida a National Lead Co.).

CHATTOPADHYAY, D. K.; SREEDHAR, B.; RAJU, K. V. S. N. Polymer, 47, p. 3814, 2006.

CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K.V.S.N. 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 25 jan. 2010.

CHEN, L. & CHEN, S. Latex Interpenetrating networks based on polyurethane. polyacrylate and epoxy resin. Progress in Organic Coating, n. 49, p. 252-258, 2005.

COLEMAN, P. C.; SKROVANEK, D.J.; PAINTER, M.M. Hydrogen bonding in polymers. Macromolecules, v. 19, p. 699, 1986.

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 hydroxyl-terminated polybutadiene. Polymer Testing, v.21, p.719-723, 2002.

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

COUTINHO, F.M.B.; DELPECH, M.C. Degradation profile of films cast from aqueous polyurethane dispersions. Polymer Degradation Stability, v.70, p.49-57, 2000.

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., 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 Tecnologia, 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.; MAGALHÃES, L.C.; DELPECH, M.C. Desenvolvimento de dispersões aquosas poliuretânicas. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo. v.8, 2005.

COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E. Introduction to infrared and raman spectroscopy. New York, Academic Press, p. 511, 1964.

CUMBANE, J.; OKAMOTO, M.; HIROI, R.; YAMAMOTO, M.; SHIROJ, T. Delamination of organically modified layered filler via solid state processin, Macromolecular rapid Communications, v.7, p. 1472-1475, 2006.

DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, S.; KIM, J. L.; WHITE, J. W.; CHO, PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, Polymer, v.42, p. 9513-9522, 2001.

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.; 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.

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.

DIAS, R. C. M. Síntese, caracterização e avaliação preliminar da citoxidade da matriz porosa de nanocompósito biodegradável. 2006. 100f. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte. DÍAZ, F. R.V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. A Importância das argilas industriais brasileiras, Química Industrial, 42, 33-37, 1992.

DÍAZ, F. R. V. Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas. 1994. 198f. Tese (Mestrado) – Escola Politécnica de São Paulo. São Paulo.

DÍAZ, F. R. V. Obtenção de argilas organofílica partindo-se de argila esmectítica e do sal quaternário de amônio ARQARD 2HT-75. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC, p. 43201-43213, 1999.

DIETRICH, D & RIECK, J., N., Aqueous polyurethanes and their possible users, Adhesives Age, p.24-28, Feb. 1978.

DONELLY, M.J.; STANFORD, J.L.; STILL, R.H. The conversion of polysaccharides into polyurethanes: a review, Carbohidrate Polymer, n. 14, p.221-240, 1991.

EBRAHIMI, M. N.; BARIKANI, M.; MOHAGHEGH, S. M. S.; Iranian Polym. J., v. 15, p. 323, 2006

EMSLEY, J. Moléculas em exposição. São Paulo. Edgard Blucher. p. 120-121. 2001.

ESCÓCIO,V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES,R. C. R.; COSTA, D. M. R. Influência da mica nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural.UFRJ, RJ, 2006.

ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; COSTA, D. M. R; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. - Polímeros: Ciência e Tecnologia 13 (2), p.132, 2003.

ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos, Química Nova, v.27, n.5, 2004.

FERREIRA, H. S., Obtenção de argilas organofilicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais, Novembro de 2005.

FISCHER, F.L.; SILVEIRA, J.A.; ROUX, K. C. P.; DIAS, M. Reologia-Viscosidade de Líquidos. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007

FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay Minerals II – Relation Between ionic substitution and swelling in montmorillonite, American Mineral, p. 38-994, 1955.

GALGALI, G.; RAMESH, C.; LELE, A. A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites, Macromolecules, v. 34, p. 852-858, 2001.

GIILMAN, J. W.; JACKSON, C. L.; MORGAN, A. B.; HARRIS, JR. Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. Chemistry of materials, v.12, p. 1849-1852, 2000.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN P.; JOY, D. C.; FIORI C.; LIFSHIN E. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis – A text for biologists, materials scientists and geologists, Plenum Press, New York, 1992.

GREENLAND, D. J.; Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite, Journal of colloid Science, v.18, p. 647-664, 1963.

HEPBURN, C. Polyurethane elastomers. Elsevier Science Publishers Ltda. London, 2<sup>a</sup> ed., 1991.

HUANG, S. L.; LAY, J. Y. Gas permeability of crosslinked HTPB-H<sub>12</sub>MDI-based polyurethane membrane, J. Appl Polym. Sci., 58, 1913-1923, 1995.

JEON, H. G.; JUNG, H. T.; LEE, S.W.; HUDSON, S. D. Morphology of polymer silicate nanocomposites. High density polyethylene and a nitrile. Polymer Bulletin, v.41, p. 107-113, 1998.

JIANG, L.; XU, Q.; HU, C.P. 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(*ɛ*-caprolactone) and poly(ethylene glycol) as soft segment. European Polymer Journal, v.43, p. 1838-1846, 2007.

JIMENEZ, G.; OGATA, N.; KAWAI, H.; OGIHARA, T. Structure and thermal/mechanical properties of poly(1-caprolactone)-clay blend, Journal of applied polymer science, v. 64, p. 2211-2220, 1997.

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.

JÚNIOR, F. G. R.; SANTANA, M.M. A; MELO, L. L; SILVA, T. J. A . Nanocompósitos PP/Bentonita Verde Lodo. I – Influência da Modificação e Teor de Argila nas Propriedades Mecânicas. Revista Matéria, v. 10, n.1. p. 24-30, 2005.

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.

KADAR, F.; SZAZDI, L.; FEKETE, E.; PUKANSZKY, B. Langmuir. V.22 p. 7848-7854, 2006.

KESSAISSIA, Z.; AIT HAMOUNDI, S.; HOUARI, M.; HAMDI, B. Adsorption of some volatile organic compounds on geomaterials. Desalination, v. 166, p. 449-455, 2004.

KIM, B.K.; KIM, T.K. Aqueous dispersion of polyurethanes from H<sub>12</sub>MDI, 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.

KOUTSKY, J.A., HIEN, N.V., COOPER, S.L.Some results on electron microscope investigations of polyether-urethane and polyester-urethane block copolymers. Polymer Lett., 8, p. 353-359, 1970.

KORMARNENI, S. Journal of Mater. Chem., v.2 p. 1219, 1992.

KORNMANN, X. Synthesis and Characterization of Thermoset – clay Nanocomposites, Introduction, Luea Tekniska Universite, 1999.

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.

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.

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.

LEITE, M. C. A. M. Estudo da influência de poli(óxido de etileno) e de poli(óxido de propileno) em misturas com poli(metacrilato de metila) e com policarbonato. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas/UFRJ, 1996

LIU, X.; WU, Q. Polymer. V. 42 p. 10013-10019. 2002

LOURENÇO, V. L.; KAWAMOTO, A. M.; SCIAMARELI, J.; REZENDE, L.C.; PIRES, D.C.; TAKAHASHI, M. F. K.; BERDUGO, A.V.; CRUZ, S. M.; DUTRA, R. C. L.; SOARES, B. G. Determinação da distribuição de funcionalidade de HTPB e verificação de sua influência no comportamento mecânico de poliuretano utilizado em motor-foguete. Polímeros: Ciência e tecnologia, janeiro-março, São Carlos, v. 16, p. 66-70, 2006.

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. 2ª ed. E-Papers Serviços Editoriais: Rio de Janeiro: 2001.

MADEJOVÁ, J. FTIR: techniques in clay mineral studies. Vibrational Spectroscopy. V.31, p.1-10, 2003.

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.

MAGALHÃES, L. C.; COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C. Dispersões aquosas poliuretânicas à base de polibutadieno hidroxilado: influência das variáveis reacionais. Polímeros, v.17, n.3, p.212-218. ISSN 0104-1428, 2007

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. 4º PDPetro, Campinas, SP 21-24 de outubro de 2007.

MEQUANINT, K.; SANDERSON, R. Nano-structure phosphorus-containing polyurethane dispersion: synthesis and crosslinking with melanine formaldehyde resin. Polymer, v. 44, p. 2631-2639, 2003.

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.

MIRANDA, G.S. Estudo da incorporação de diferentes tipos de argilas hidrofílicas em dispersões aquosas de poliuretanos para formação de nanocompósitos. 2009. 180f. 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.
MIRGEL, V. New resin systems for high performance waterborne coatings.Progress in Organic Coatings, v. 22, p. 273-277, 1993.

MOHAGHEGH, S.M.S.; BARIKANI, M.; ENTEZAMI, A.A. The effect of grafted poly(ethylene glycol monomethyl ethert) on particle size and viscosity of aqueous polyurethane dispersions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.276, p.95-99, 2006.

MONCADA, E.; QUIJADA, R.; RETUERT, J. J. Appl. Polym. Sci. 2007, v.103 p.698-706.

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.

MOORE, D. R. C.; REYNOLDS, Jr. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd ed.: Oxford University Press, New York, 2007

NAKAMURA, K.; HATAKEYAMA, T.; HATAKEYAMA, H. Thermal properties of solvolysis lignin-derived polyurethanes. Polymer Adv. Techc. Vol.3, p.151-155, 1992.

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.

OGATA, N.; KAWAKAGE, S.; OGIHARA, T. Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blend prepared using water as solvent, Journal of applied polymer science, v. 66, p. 573-581, 1997.

OGATA, N.; JIMENEZ, G.; KAWAI, H.; OGIHARA, T. Structure and thermal/mechanical properties of poly(L-lactede)-clay blend, Journal of polymer science part B, Polymer physics, v. 35, p. 389-396, 1997

OSMAN, M. A.; MITTAL, V.; MORBIDELLI, M.; ULRICH, W.; SUTER, U. W. Polyurethane adhesive nanocomposites as gas permeation barrier. Macromolecules, v.3, p. 9851-9858, 2003.

OTTS, D.; URBAN, M. Heterogeneous crosslinking of waterbourne two-componet polyuretanes (WB 2K-PUR); stratification processes and the role of water. Polymer, v.46, p. 2699-2709, 2005.

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.

PATTANAYAK, A. ; JANA, S. C. Syntesis of thermoplastic polyuretane nanocomposites of reactive nanoclay by bulck polymerization methods. Polymer, v.46, p.3275-3288, 2005.

PATTANAYAK, A.; JANA, S. C. Properties of bulk-polymerized thermoplastic polyurethane nanocomposites. Polymer, v.46, p.3394-3406, 2005.

PATTANAYAK, A.; JANA, S. C. Thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive silicate clays : effects off soft segments on properties. Polymer. v.46, p.5183-5193, 2005.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, S. D. Progr. Polymer Sci., 33, p. 1119 2008.

PEREIRA, I. M.; Poliuretanas biodegradáveis e nanocompósitos de argilominerais com efeito memória de forma 2009. 148f. Dissertação (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

RANGEL, M. C.; FERREIRA, H. S. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. Química Nova, v.32, p. 1860-1870, 2009.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/Lareyed Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing. Progress in Polymer Science, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

REHAB, A., SALAHUDDIN, N. Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay. Materials Science & Engineering, v.399, n. 1-2, 2005.

SAITO, T.; OKAMOTO, M.; HIROI, R.; YAMAMOTO, M.; SHIROI, T. Delamination of organically modified layered filler via solid-state processing, Macromolecular rapid communictions, v. 27, p. 1472-1475, 2006.

SANTOS, P. S. Tecnologia de argilas – Fundamentos, Editora Edgard Blucher, São Paulo, v.1, 1975

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, C. C. Estudo da influência do teor de segmentos hidrofílicos na síntese de poliuretanos dispersos em água. 2007. 125f. 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.

SAWYER, L. C.; GRUBB, D. T. Polymer Microscopy; Chapman and Hall, N. York, 1987.

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, v.27, p. 527-535, 2007.

SENEKER, S. D.; BORN, L.; SCHMELZER, H.G.; EISENBACH, C. D.; FISCHER, K. Diisocyanato dicyclohexylmethane: struture/property relationships of its geometrical isomers in polyurethane elastomers. Coll. Polymer Science, 270, 543-548, 1992.

SEYMOR, R. W., ESTES, G. M., COOPER, S. L. Infrared studies of segmented polyurethan elastomers. I. Hidrogen Bonding. Macromolecules, v.3, n.5, p. 579-583, 1970.

SILVA, 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 de Grande do Sul.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSIER, G.C.; MORRIL, T.C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley & Sons, 5<sup>a</sup> ed, 1991.

SOUZA, S. P. Ciência e tecnologia de Argilas. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo, v.1, 1989.

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, v.40. p.2745- 2755, 2004.

TJONG, S. Structural and mechanical properties of polymer nanocompósitos. Materials Science & Engineering R, Elsevier, v 53, n.3-4, p 73-197, 2006.

UNIVERSIDADE VIRTUAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO. São Paulo. Disponível em: <a href="http://www.virtual.epm.br/material/tis/curr-medltemas/med5/med5t12000/pe/astm.htm">http://www.virtual.epm.br/material/tis/curr-medltemas/med5/med5t12000/pe/astm.htm</a>>. Acesso em: 13 maio 2008.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates, Chemistry of materials, v.6; p. 1017-1022, 1994.

VAIA, R. A.; JANDT, K. D.; KRAMER, E. J.; GIANNELIS, E. P. Kinetics of polymer melt intercalation, Macromolecules, v. 28, p. 8080-8085, 1995.

VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment, Macromolecules, v.30, p. 8000-8009, 1997.

VILAR, W.D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. São Paulo. 2005. 3ª ed. Pronor. 400p.

VANUCCI, M. F. V.; OREFICE, R. L.; CUNHA, R. S. Estudos das Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos Biodegradáveis derivados de Amido de Mandioca e Nanopartículas de Montmorilonitagresso Brasileiro de Polímeros, VIII, Águas de Lindóia Anais do Congresso, p.832-833, 2005

WANG, K. H. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. Polyner, v. 42, p. 9819-986, 2001.

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.

XIONG, J.; LIU, Y.; YANG, X.; WANG, X. Thermal and mechanical properties of polyurethane/montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier. Polymer Degradation and Stability, v. 86, p. 549-55, 2004.

YANG, Y.; CHIBA, T.; SAITO, H.; INOUE, T. Physical characterization of a polyolefinic thermoplastic elastomer. Polymer, v. 39, p. 3365-3372, 1998

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.

ZILG, C.; REICHERT, P.; DIETSCHE, F.; ENGELHARDT, T.; MULHAUPT, R. Plastics and rubher nanocomposites based upon layered silicates. Kunststoffe, v. 88, p. 1812-1820, 1998.

## Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

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 Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo