

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE  
ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO DE POLIURETANO (TPU) COM ARGILA

LEANDRO PIZZATTO

CAXIAS DO SUL, JUNHO DE 2009

LEANDRO PIZZATTO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE  
ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO DE POLIURETANO (TPU) COM ARGILA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janaina da Silva Crespo e co-orientação do Prof. Dr. Ademir J. Zattera.

CAXIAS DO SUL, JUNHO DE 2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

P695d Pizzatto, Leandro

Desenvolvimento e caracterização de compósitos de elastômero termoplástico de poliuretano (TPU) com argila. / Leandro Pizzatto. - 2009.

xiii, 51 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2009.

Apresenta bibliografia.

“Orientação: Prof. Dr<sup>a</sup>. Janaina da Silva Crespo; co-orientação Prof. Dr. Ademir J. Zattera.”

1. Polimerização sintética 2. Elastômero termoplástico de poliuretano 3. Argila I. Título.

CDU: 678.7

Índice para o catálogo sistemático:

- |  |         |
|--|---------|
| 1. Polimerização sintética                 | 678.7   |
| 2. Elastômero termoplástico de poliuretano | 678.074 |
| 3. Argila                                  | 679.861 |

Catalogação na fonte elaborada pelo bibliotecário  
Marcelo Votto Teixeira – CRB 10/1974

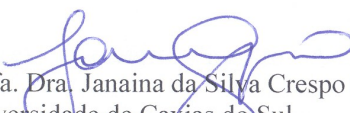
**“Desenvolvimento e caracterização de compósitos de elastômero termoplástico de poliuretano (TPU) com argila.”**

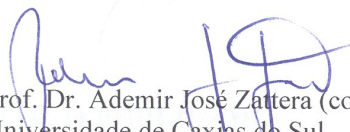
Leandro Pizzatto

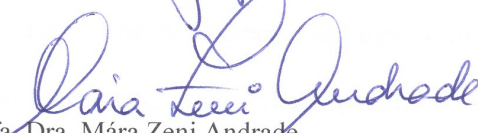
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

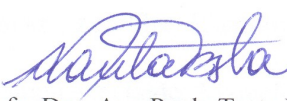
Caxias do Sul, 17 de junho de 2009

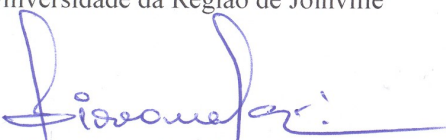
Banca Examinadora:

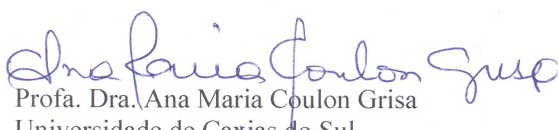
  
Prof. Dra. Janaina da Silva Crespo (orientadora)  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dr. Ademir José Zattera (co-orientador)  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dra. Mára Zeni Andrade  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dra. Ana Paula Testa Pezzin  
Universidade da Região de Joinville

  
Prof. Dr. Marcelo Giovanella  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dra. Ana Maria Coulon Grisa  
Universidade de Caxias do Sul

## **TRABALHOS APRESENTADOS**

**Congresso:** 2<sup>nd</sup> French-Brazilian Meeting on Polymer (FBPOL), 2008, Florianópolis, Brasil

**Título:** Synthesis and characterization of thermoplastic polyurethane/nanoclay composites.

**Autores:** Leandro Pizzatto, Analice Lizot, Rudinei Fiorio, Cíntia L. Amorim, Giovanna Machado, Marcelo Giovanela, Ademir J. Zattera e Janaina S. Crespo

**Congresso:** VII Encontro da SBPMAT, 2008, Guarujá, Brasil

**Título:** Characterization of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites.

**Autores:** Leandro Pizzatto, Analice Lizot, Rudinei Fiorio, Cíntia L. G. Amorim, Giovanna Machado, Marcelo Giovanela, Ademir J. Zattera e Janaina S. Crespo

## **ARTIGO PUBLICADO**

**Periódico:** Materials Science and Engineering C, v. 29, p. 474-478, 2009.

**Título:** Synthesis and characterization of thermoplastic polyurethane/nanoclay composites

**Autores:** Leandro Pizzatto, Analice Lizot, Rudinei Fiorio, Cíntia L. G. Amorim, Giovanna Machado, Marcelo Giovanela, Ademir J. Zattera e Janaina S. Crespo

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janaina da Silva Crespo, pelos ensinamentos, dedicação, amizade e confiança em mim depositada para elaboração deste trabalho, e ao meu co-orientador, Prof. Dr. Ademir José Zattera, por todo aprendizado.

Ao Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol, pela competência na coordenação do Programa de Pós-Graduação em Materiais, pela confiança, amizade e incentivo de sempre.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giovana Machado, pelas valiosas contribuições neste trabalho.

À Margarida Henz Borges, pelo carinho, atenção e ajuda em todos os momentos.

À bolsista Analice Lisot e ao amigo e Prof. Msc Rudinei Fiorio, pela inestimável ajuda na realização das misturas e ensaios mecânicos, e também aos técnicos do Laboratório de Polímeros da UCS.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Santos Mauler e ao amigo Otávio Bianchi, pelos ensaios de DSC.

À Autotravi Borrachas e Plásticos LTDA, pela doação das matérias-primas, equipamentos e materiais de consumo utilizados neste trabalho.

Aos meus pais, Nelso Pizzatto e Nivene Maria Toffoli Pizzatto, pelo amor, paciência e apoio incondicional.

Aos professores e colegas do Mestrado em Materiais, e a todos mais que colaboraram, direta ou indiretamente, na elaboração deste trabalho.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	x
ÍNDICE DE TABELAS .....	xii
SIGLAS E ABREVIATURAS .....	xiii
RESUMO .....	xv
ABSTRACT .....	xvi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Elastômero termoplástico de poliuretano .....	3
2.2 Nanopartículas inorgânicas.....	6
2.2.1 <i>Montmorilonita</i> .....	6
2.3 Nanocompósitos .....	9
2.3.1 <i>Compósitos de TPU com argila</i> .....	10
2.3.2 <i>Rotas de obtenção de compósitos</i> .....	11
3 MÉTODOS E MÉTODOS .....	14
3.1 Materiais .....	14
3.2 Métodos .....	14
3.2.1 <i>Síntese do TPU puro e obtenção dos compósitos via polimerização em massa</i> .....	14
3.2.2 <i>Obtenção dos compósitos via extrusora dupla rosa</i> .....	15
3.2.3 <i>Caracterização do TPU e dos compósitos TPU-S e TPU-E</i> .....	15
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	19
4.1 Caracterização do TPU puro .....	19
4.2 Morfologia e dispersão da argila nos compósitos .....	20
4.3 Propriedades mecânicas dos compósitos antes e após envelhecimento .....	26
4.4 Propriedades térmicas dos compósitos .....	29
5 CONCLUSÕES .....	32
6 REFERÊNCIAS .....	32

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do MDI puro .....	3
Figura 2: Reação de obtenção e estrutura química do polioli poliéster .....	4
Figura 3: Equação química base para obtenção dos TPUs.....	5
Figura 4: Estrutura esquemática dos TPUs: (a) segmento flexível e (b) segmento rígido. ....	6
Figura 5: Estrutura dos filossilicatos mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cations sódio nas galerias e uma lamela de montmorilonita, com a respectiva espessura e largura.....	7
Figura 6: Estrutura química do agente compatibilizante da argila C30B (T = 65% C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> , 30% C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> e 5% C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> ). .....	8
Figura 7: Microestruturas de compósitos polímero-argila .....	12
Figura 8: Espectro de infravermelho do TPU puro .....	19
Figura 9: Difractogramas da C30B e dos compósitos de TPU: (a) TPU-S e (b) TPU-E.....	21
Figura 10: Micrografias de MEV: (a) TPU-S, (b) TPU-S 1%, e (c) TPU-S 3%. Aumento 1000 x. ....	22
Figura 11: Micrografias de MEV: (a) TPU-E, (b) TPU-E 1%, (c) TPU-E 3% e (d) TPU-E 10%. Aumento 1000 x.....	23
Figura 12: Micrografias de MEV: (à esquerda) e mapeamento de silício (à direita - pontos em amarelo correspondem ao Si) dos compósitos: (a) TPU-E 1%, (b) TPU-E 3% e (c) TPU-E 10%.....	24
Figura 13: Retenção das propriedades mecânicas de resistência à tração e ao rasgamento para os compósitos TPU-S e TPU-E .....	28
Figura 14: Curvas de TGA e DTG dos compósitos desenvolvidos: (a) TPU-S e (b) TPU-E ..	30



**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1: Propriedades típicas do poliol poliéster poliadipato.....	4
Tabela 2: Propriedades mecânicas dos compósitos TPU-S e TPU-E .....	26
Tabela 3: Resultados de DSC para os compósitos de TPU-S e TPU-E . .....	29
Tabela 4: Resultados de TGA e DTG dos compósitos de TPU-S e TPU-E .....	31

## SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM: *American Society for Testing and Materials Standards*

C30B: argila Cloisite 30B

DSC: calorimetria exploratória diferencial

DTG: derivada da curva da análise termogravimétrica

$d_{001}$ : espaçamento interplanar no plano 001

EDS: microanálise por energia dispersiva

h: hora

IR-ATR: espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada

IV: infravermelho

kV: quilovolt

MDI: di-isocianato de 4,4' difenil metano

min: minuto

MMT: montmorilonita

MM: massa molar

MPa: mega Pascal

Mw: massa molar em peso

m/m: percentual massa/massa

nm: nanômetro

PU: poliuretano

PUs: poliuretanos

rpm: rotações por minuto

MEV: microscopia eletrônica de varredura

$T_c$ : temperatura de cristalização

$T_g$ : temperatura de transição vítrea

TGA: análise termogravimétrica

$T_m$ : temperatura de fusão

TPU: elastômero termoplástico de poliuretano

TPU-E: elastômeros termoplásticos de poliuretano obtidos via incorporação por fusão

TPUs: elastômeros termoplásticos de poliuretano

TPU-S: elastômeros termoplásticos de poliuretano obtidos via polimerização em massa

$T_1$ : primeira temperatura de degradação

$T_2$ : segunda temperatura de degradação

$X_c$ : grau de cristalinidade

XRD: difração de raios-X

$\Delta H$ : entalpia de fusão

## RESUMO

Neste trabalho, compósitos de elastômero termoplástico de poliuretano (TPU) foram preparados com diferentes teores de argila (0, 1, 3 e 10% m/m). A argila Cloisite<sup>®</sup>30B (C30B) foi incorporada na matriz de TPU via processamento por fusão (extrusora de dupla rosca; compósitos TPU-E) e polimerização em massa (compósitos TPU-S). O método de síntese foi a polimerização em duas etapas do poliálcool poliéster ( $M_w = 2000 \text{ g mol}^{-1}$ ) e do di-isocianato de 4,4' difenil metano (MDI) com 1,4-butanodiol como extensor de cadeia. A dispersão da argila e seu efeito sobre as propriedades mecânicas dos compósitos foram investigadas. A caracterização dos compósitos de TPU com argila foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura, da microanálise de energia dispersiva e da difração de raios-X. As propriedades mecânicas foram avaliadas através da resistência à tração e ao rasgamento. O TPU-E com 3% de argila apresentou os melhores resultados com aumento nos valores de tensão, alongamento e energia na ruptura (28%, 35% e 88%, respectivamente), quando comparado ao TPU-E (amostra sem argila). As análises de calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria, para os compósitos TPU-S e TPU-E, indicaram que a argila não afetou adversamente as temperaturas de transição vítrea, fusão e degradação da matriz polimérica.

## ABSTRACT

In this study thermoplastic polyurethane (TPU) composites were obtained with different nanoclay contents (0, 1, 3 for all cases and 10 wt% in some cases). The nanoclay Cloisite<sup>®</sup> 30B (C30B) was dispersed in the TPU matrix by melt processing (twin-screw extruder; TPU-E composites) and during bulk polymerization (TPU-S composites). The synthesis method involved the two-step bulk polymerization of polyesterpolyol ( $M_w = 2.000 \text{ g mol}^{-1}$ ) and diphenylmethanediisocyanate (MDI) with 1,4-butanediol as the chain extender. The dispersion state of the nanoclay particles and its effect on the mechanical properties of the composites was investigated. The characterization of TPU/nanoclay composites was carried out by means of scanning electron microscopy, energy dispersion microanalysis and X-ray diffraction. The mechanical characterization was performed through determination of the tensile and tear strengths. The TPU-E 3 wt% composite showed the best improvement with increases in stress, strain, and energy at break (28%, 35%, and 88%, respectively), compared to the TPU-E (sample without nanoclay). The differential scanning calorimetry and thermogravimetry analyses for the TPU-S and TPU-E composites indicated that the nanoclay did not affect the glass transition, melt, and degradation temperatures of the polymeric matrix.

## 1. INTRODUÇÃO

Os TPUs (elastômeros termoplásticos de poliuretano) foram os primeiros materiais elastoméricos processados pelas técnicas usuais de termoplásticos, como injeção, extrusão ou sopro. Esses materiais são usados para a fabricação de produtos de alto desempenho nas indústrias de transporte, construção de máquinas e equipamentos, revestimento de fios e cabos, e em artigos esportivos, de lazer e de limpeza [1].

Esses materiais podem ser descritos como copolímeros em bloco do tipo  $(AB)_n$ . Um dos blocos (normalmente de poliéter ou poliéster) corresponde ao segmento flexível, sendo responsável pelo caráter elastomérico do polímero. Estes blocos são essencialmente cadeias lineares com massas molares na ordem de 15.000 a 40.000  $\text{g mol}^{-1}$ , com temperatura de transição vítrea menor do que  $0^\circ\text{C}$ . O segundo bloco, chamado de segmento rígido, é formado pela reação de um di-isocianato com um diol de baixa massa molar, chamado de extensor de cadeia. O segmento rígido se comporta como uma reticulação dispersa na fase flexível (ligações secundárias entre os segmentos rígidos) e pode ser fundido sem degradação das ligações uretânicas dando a característica de termoplástico [2, 3]. Devido às diferentes combinações dos segmentos rígidos e flexíveis, pode-se formular materiais com diferentes propriedades, desde macios e flexíveis até polímeros duros com alto módulo [4, 5].

Nos últimos anos, os compósitos de polímero/nanopartícula têm atraído grande atenção por parte da indústria, uma vez que o uso de argilas como reforço em polímeros resulta normalmente em materiais com boas propriedades mecânicas [6, 7], tais como resistência à tração, módulo elástico entre outras. Estes compósitos contendo nanoestruturas exibem notável aumento nas propriedades, quando comparados aos compósitos com cargas convencionais, como resistência mecânica, resistência ao calor,

permeabilidade a gases e inflamabilidade. Um dos minerais mais utilizados neste tipo de trabalho é a montmorilonita [8-19].

Os compósitos de TPU/nanopartículas podem ser obtidos principalmente através de polimerização em massa [5, 9, 17], polimerização em solução [20], incorporação em extrusora [19, 21], e extrusão reativa [22]. Os compósitos de TPU com a argila Cloisite® 30B (C30B) foram os que apresentaram os melhores resultados com relação às propriedades mecânicas quando comparadas às demais argilas [5, 9, 19, 21].

Os trabalhos publicados na literatura incorporarão a argila em sua grande maioria por dois métodos: via polimerização em massa [5, 9, 17] e incorporação em extrusora [19, 21], o presente trabalho teve por objetivo comparar estes dois métodos de incorporação de argilas no TPU, bem como investigar a dispersão das mesmas na matriz polimérica e seus efeitos na morfologia, nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos. Neste estudo, os compósitos foram preparados com diferentes teores de argila Cloisite 30B (C30B) (0, 1, 3 e 10% m/m).

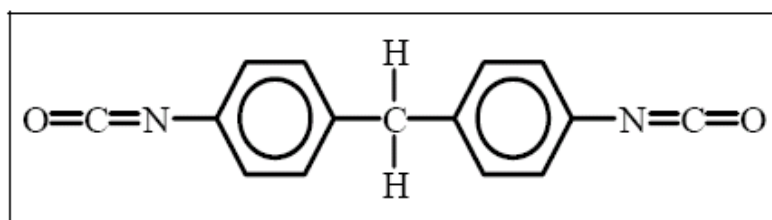
## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Elastômero termoplástico de poliuretano (TPU)

Na década de 40 após a primeira síntese do di-isocianato de 4,4' difenil metano (MDI), pôde-se obter poliuretanos (PUs) com cadeias lineares com a utilização do isômero bifuncional, combinado com polióis e extensores de cadeia bifuncionais. O TPU possui cadeias lineares de alta massa molar ligadas entre si por forças intermoleculares secundárias, sem ligações cruzadas. Com a ação da temperatura ocorre um afastamento entre as moléculas, o que torna o material viscoso no estado fundido, promovendo o seu escoamento durante o processamento. O TPU pode ser processado e reprocessado por métodos convencionais de transformação de polímeros, como injeção e extrusão. Os segmentos flexíveis, formados pelo polioliol, controlam as propriedades de flexibilidade em temperaturas baixas e a resistência química a solventes e intempéries, enquanto os segmentos rígidos determinam o comportamento nas temperaturas elevadas, os flexíveis são os responsáveis pelas propriedades nas temperaturas baixas [1].

Para a obtenção do TPU, o di-isocianato mais utilizado é o MDI combinado com um polioliol poliéster e um extensor de cadeia.

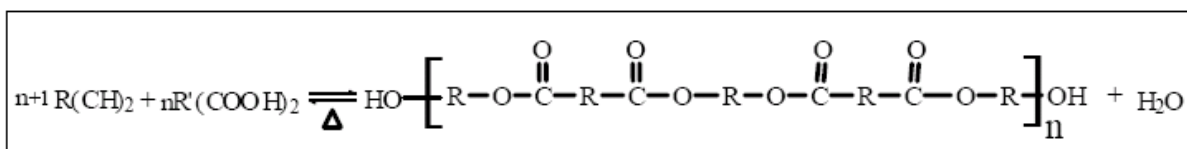
O MDI puro (**Figura 1**) é um sólido branco-amarelado com ponto de fusão em torno de 38°C. A dificuldade de síntese, utilizando-se o MDI puro no estado sólido, é a sua tendência a formar dímeros quando armazenado acima de 40°C [23].



**Figura 1.** Estrutura química do MDI puro.



Os polióis poliésteres são fabricados pela reação de policondensação de um diácido com excesso de um diol. Foram os primeiros polióis utilizados no início do desenvolvimento dos PUs e sua reação de obtenção e estrutura química estão representadas na **Figura 2** [1].



**Figura 2.** Reação de obtenção e estrutura química do poliol poliéster.

Polióis poliésteres à base de ácido adípico (**Tabela 1**) são usados em aplicações que necessitem de flexibilidade, como nas espumas flexíveis e elastômeros [1].

**Tabela 1.** Propriedades típicas do poliol poliéster poliadipato.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Mw (g mol <sup>-1</sup> )	2000
Nº de OH (mg KOH g <sup>-1</sup> )	52-58
Teor de OH (meq g <sup>-1</sup> )	1,0
Funcionalidade média *	2,0
Viscosidade a 75°C (MPa s)	500-600
Densidade a 75 °C (g cm <sup>-3</sup> )	117

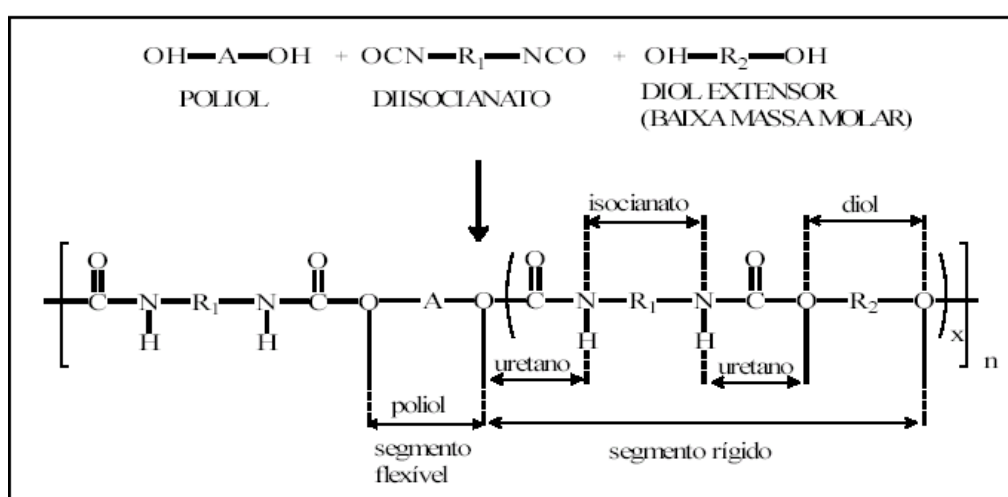
\* funcionalidade média = peso molecular médio · teor de OH (meq g<sup>-1</sup>) / 1000

Os PUs baseados em polióis poliésteres apresentam como vantagens sobre os polióis poliéteres, certas propriedades como resistência estrutural a óleos, solventes e à oxidação. Apresentam melhores propriedades como resistência à tração, resistência ao rasgamento, resistência ao corte, resistência à abrasão, adesão e estabilidade dimensional. Por outro lado, o grupo éster é mais sensível à hidrólise e à atividade microbiana.

Geralmente, a resistência à hidrólise dos polióis poliésteres aumenta com o aumento do comprimento da cadeia flexível. A resistência à hidrólise e ao intumescimento em solventes e óleos também é melhorada pelo aumento das ramificações das cadeias de poliéster [23].

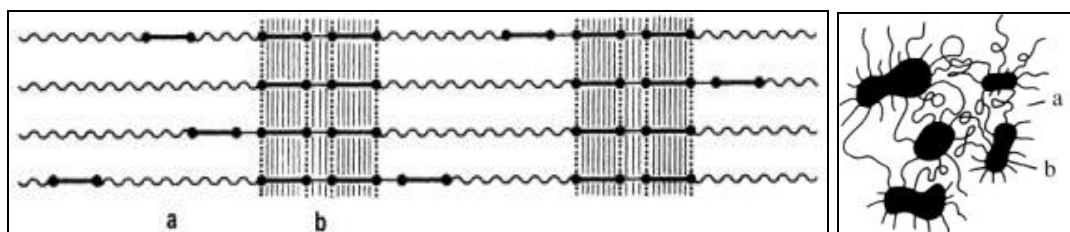
As melhores propriedades mecânicas dos PUs à base de polióis poliéster podem ser explicadas pela maior compatibilidade dos segmentos flexíveis polares do poliol poliéster com os segmentos rígidos também polares do isocianato, ocasionando uma separação de fases mais lenta e resultando na formação de blocos rígidos cristalinos pequenos, porém melhores distribuídos na matriz polimérica [1].

Os extensores de cadeia mais utilizados são os glicóis lineares como o etilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol e hidroquinona bis-(2-hidroxietil) éter. Por serem bifuncionais, estes extensores de cadeia conferem à estrutura molecular, maior linearidade, característica essa, importante para a propriedade elastomérica e também a não formação de ligações cruzadas. Esses extensores formam TPUs bem cristalizados e que fundem sem decomposição, durante o processamento [1]. A **Figura 3** mostra a equação química base de obtenção destes materiais [24].



**Figura 3:** Equação química base para obtenção dos TPUs [24].

Na **Figura 4** encontra-se a estrutura molecular típica de um TPU, formado por macromoléculas segmentadas, compostas por segmentos rígidos e flexíveis, oriundos da estrutura química dos monômeros constituintes (poliol, di-isocianato e extensor de cadeia).



**Figura 4.** Estrutura esquemática dos TPUs: (a) segmento flexível e (b) segmento rígido [1].

## 2.2 Nanopartículas inorgânicas

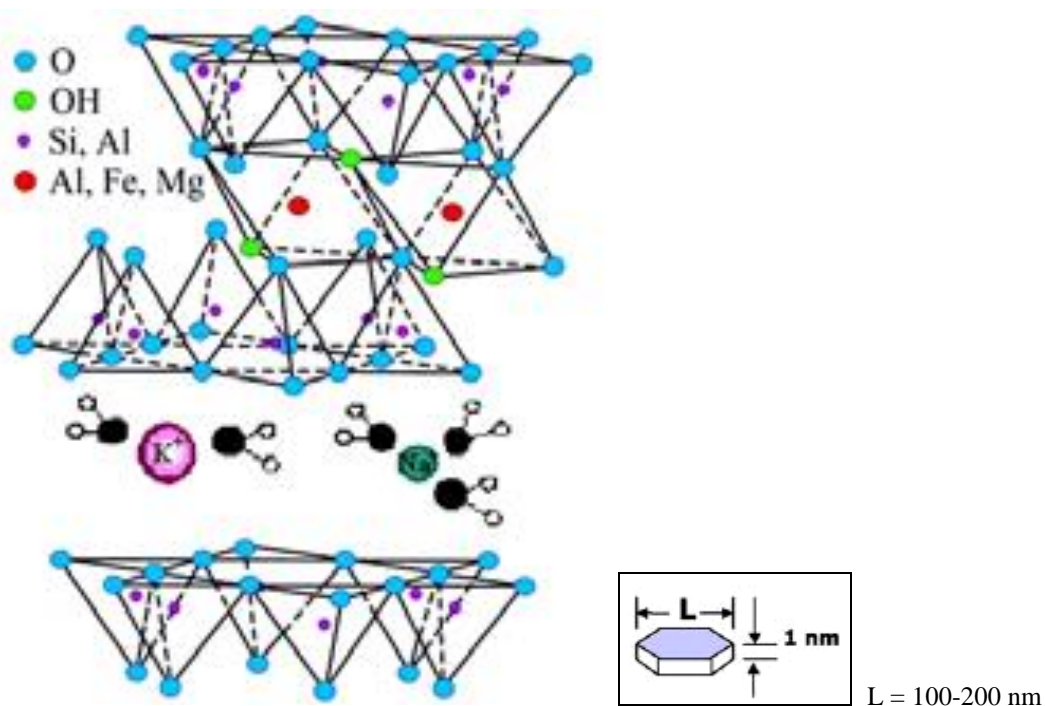
As nanopartículas por terem área superficial elevada, quando dispersas em matrizes poliméricas, promovem alterações nas propriedades relacionadas com a interação química específica entre a carga e o polímero. Esse tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero, resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, térmicas e/ou mecânicas. Conforme a aplicação pretendida, diferentes tipos de cargas têm sido utilizados com influência na morfologia ou em propriedades, tais como resistência térmica ou reatividade química. Das nanopartículas mais comumente utilizadas em compósitos de matriz polimérica podem-se citar os carbonatos, os sulfatos, os aluminossilicatos e os óxidos metálicos [25]. As argilas e os silicatos lamelares, como por exemplo, a montmorilonita (MMT), tem sido bastante investigada [26-28].

### 2.2.1 Montmorilonita

A MMT é uma nanopartícula natural muito conhecida e usada em compósitos poliméricos. Ela é considerada a mais importante das argilas esmectitas e é largamente usada, devido a sua grande área superficial (em torno de  $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e também à

capacidade de expansão [29]. A combinação de vários fatores tem estimulado o uso da MMT na tecnologia de nanocompósitos, sendo eles: baixo nível de carga, transparência, flexibilidade de incorporação, e sinergismo com outros aditivos de baixo custo [30].

Essa argila pertence ao grupo dos filossilicatos (**Figura 5**), sendo composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas às folhas.

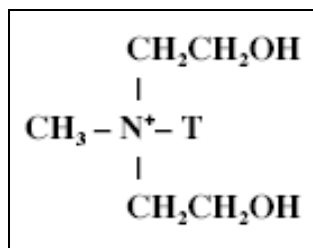


**Figura 5.** Estrutura dos filossilicatos mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio nas galerias e uma lamela de montmorilonita, com a respectiva espessura e largura.

A MMT é uma argila que, na sua forma original, apresenta resíduos de cristobalita, zeólita, biotita, quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais normalmente encontrados em rochas vulcânicas e, por este motivo, deve ser purificada antes da utilização [31]. A

fórmula estrutural típica da montmorilonita é  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ , sendo M = cátion monovalente, e x = grau de substituição (entre 0,5 e 13). Além disso, por ser polar, a MMT não é compatível com a maioria dos polímeros que são menos polares ou apolares e, portanto, essa deve ser modificada. Para a modificação da MMT utilizam-se agentes compatibilizantes (como os íons alquilamônio) que reduzem a energia superficial da argila de forma que moléculas orgânicas com diferentes polaridades possam ser intercaladas entre as camadas da mesma, formando um sistema compatível [32].

Na **Figura 6** encontra-se a estrutura química do agente compatibilizante adicionado à argila comercial Cloisite<sup>®</sup>30B (C30B), fornecida pela Southern Clay Products.



**Figura 6.** Estrutura química do agente compatibilizante da argila C30B (T = 65% C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, 30% C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> e 5% C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>) [22].

Algumas vantagens dos compósitos à base de MMT, em comparação aos tradicionais, são o aumento das propriedades mecânicas, como módulo de flexão e estabilidade dimensional; redução da permeabilidade a gases, à água e a hidrocarbonetos; melhoria da estabilidade térmica com elevação da temperatura de distorção térmica e como retardante de chama; e redução da formação de fumaça [34]. Promovem também maior resistência química, pois as nanopartículas de MMT são resistentes a solventes, às temperaturas de polimerização, de extrusão a ao atrito da extrusão, apresentando vantagens

importantes para os processos de transformação ou de reciclagem e maior transparência (as camadas de MMT têm espessura inferior ao comprimento de onda da luz visível) [34].

### 2.3 Nanocompósitos

O termo nanocompósito descreve um material de duas fases em que uma delas está dispersa na segunda em nível nanométrico, normalmente uma matriz polimérica reforçada com um mineral, como sílica, argila, zeólita, etc. Uma partícula nanométrica possui pelo menos uma de suas dimensões na ordem de nanômetros. A relação entre as dimensões da partícula (comprimento *versus* largura) é denominada relação de aspecto, sendo que, quanto maior for essa relação, melhor será seu efeito sobre a resina base. Outros fatores importantes são a concentração e a homogeneidade da distribuição da partícula na matriz polimérica [31]. Os primeiros nanocompósitos poliméricos foram desenvolvidos na década de 80 em laboratórios de pesquisa.

Em 1990, o Toyota Central R&D Laboratories divulgou sua tecnologia de obtenção de uma nanoestrutura, a partir da poliamida 6 e da argila MMT (4% m/m), comprovando ganhos significativos nas propriedades mecânicas e de barreira, e na resistência térmica em relação ao polímero puro. Em 1995, a Toyota foi a primeira empresa a usar comercialmente esse nanocompósito em peças de seus carros populares [35]. A partir de 1999, verificou-se um aumento da oferta em escala mundial de nanocompósitos, devido à compatibilização da MMT com várias matrizes poliméricas, o que levou ao desenvolvimento de tecnologias para a produção de nanocompósitos por extrusão [31].

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades óticas, magnéticas ou elétricas superiores [36-43]. As cargas com dimensões nanométricas (1-500 nm) apresentam área superficial elevada, favorecendo uma melhor dispersão na matriz

polimérica e, por isso, uma melhoria nas propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material.

Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite em muitos casos encontrar um compromisso entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes.

Outras propriedades já comprovadas de nanocompósitos são a barreira a gases, a condutividade elétrica e a ação como retardante de chama. Atualmente, as principais pesquisas e aplicações comerciais de nanocompósitos são na área automotiva e de embalagens. No primeiro caso, o enfoque está centrado na melhoria das propriedades mecânicas, sem comprometimento do custo e permitindo redução de massa do produto. Na área de embalagens, o principal motivo é a melhoria da propriedade de barreira a gases de filmes ou de embalagens rígidas. Nanocompósitos possuem menor concentração de carga com igual efeito sobre as propriedades, tendo-se redução significativa de massa em relação aos compósitos tradicionais com concentração de carga bem maior. Da mesma forma, apresentam melhor propriedade de barreira para uma mesma espessura ou uma redução de massa da embalagem mantendo ou melhorando a proteção do produto acondicionado, sem comprometimento da transparência [31].

### *2.3.1 Compósitos de TPU com argila*

A literatura tem relatado alguns trabalhos envolvendo (nano)compósitos de PU com argilas. Wang e Pinnavaia [7] obtiveram compósitos de PU com argilas organicamente tratadas. Os compósitos obtidos pelos autores possuem estrutura do tipo intercalada e apresentam um aumento na resistência à tração e no módulo elástico. Esse trabalho foi seguido por inúmeras pesquisas na síntese de compósitos de TPU com argilas pelo método

de polimerização em solução ou em massa [5, 9, 22] e pela intercalação por fusão [19, 21]. Na maioria desses estudos, as argilas foram intercaladas pelo segmento flexível do polioliol antes da reação com o isocianato, de modo semelhante à polimerização da poliamida 6 com argilas [36]. Segundo Pattanayak e colaboradores [5, 9], a incorporação da montmorilonita durante a polimerização do TPU diretamente no pré-polímero, sob agitação, não gera esfoliação, mas a compatibilização entre a argila e polímero o que implica em aumento na resistência à tração e no alongamento, sem que ocorra aumento significativo no módulo elástico, mesmo com as argilas na forma intercalada.

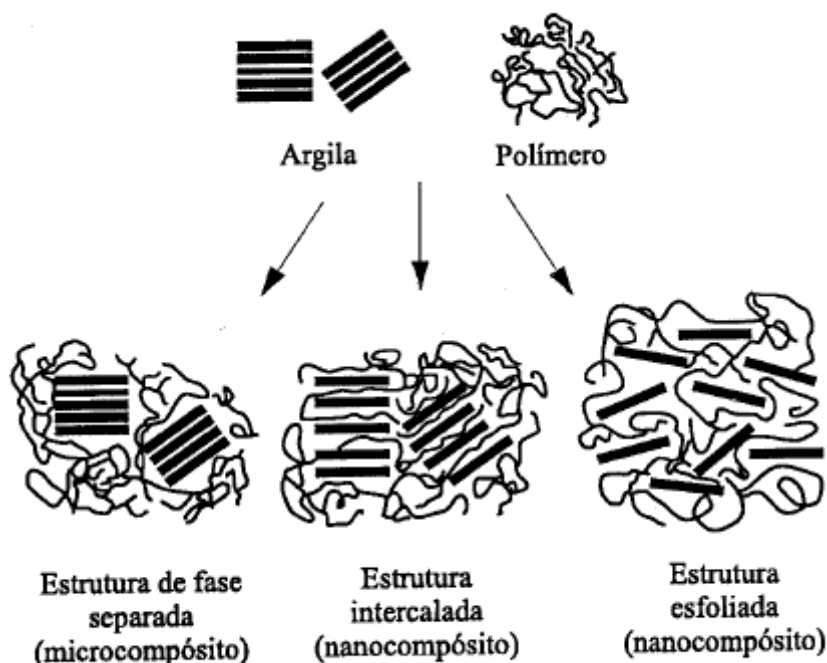
Recentemente foram relatados dois métodos de polimerização em massa na síntese do nanocompósitos de PU e argilas. Em ambos, as cadeias poliméricas possuíam grupos –NCO nas extremidades que reagiram com grupos –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH dos íons da amônia quaternária (agente compatibilizante) presente na argila. A alta viscosidade do meio e a interação polímero-argila foram necessárias para a esfoliação da argila [14].

### 2.3.2 Rotas de obtenção de compósitos

As formas mais comumente usadas para a incorporação da carga à matriz polimérica têm sido a polimerização *in situ* ou a intercalação por fusão (*melt compounding*). A dispersão da argila na matriz polimérica e a homogeneidade desta dispersão determinam a eficácia do procedimento ou técnica de preparação do compósito [44, 45]. A **Figura 7** ilustra os três tipos de estruturas que podem ser obtidos quando uma argila é dispersa em uma matriz polimérica: (i) estrutura de fase separada – quando as cadeias poliméricas não intercalam as camadas da argila, levando a uma estrutura de propriedades similares aos compósitos convencionais; (ii) estrutura intercalada – quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre as cadeias de argila, formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores a de um compósito convencional; e



(iii) estrutura esfoliada – onde a argila é completa e uniformemente dispersa em uma matriz polimérica, maximizando as interações polímero-argila e levando a significativas melhorias nas propriedades físicas e mecânicas.



**Figura 7.** Microestruturas de compósitos polímero-argila (adaptado de [7]).

A esfoliação é um processo em que as camadas (ou tactóides) de argila separam-se uma das outras, na matriz polimérica. Durante a esfoliação, as camadas das regiões mais extremas separam-se, expondo mais camadas para a separação [44]. Para a esfoliação ser efetiva deve haver compatibilização entre a argila e a matriz polimérica. Na rota para a esfoliação da MMT durante a polimerização, a argila é dispersa no monômero ou no oligômero, com o auxílio ou não de solventes antes do processo de polimerização. Com a polimerização do monômero entre as camadas da argila ocorre a deslaminção destas e, portanto, uma boa dispersão da argila na matriz polimérica. Uma vez obtida a esfoliação da nanocamada, percebe-se uma melhora nas propriedades, tais como aumento das propriedades de tensão na ruptura, melhor propriedade de barreira, maior resistência

química a solventes, estabilidade térmica e resistência à chama [35]. A dispersão completa das nanocamadas de argila em um polímero aumenta o número de elementos reforçantes disponíveis para suportar uma carga aplicada.

Na rota via processamento por fusão, a partícula é incorporada ao polímero numa extrusora normalmente dupla rosca para obter melhor dispersão da argila. Este mecanismo é preferido devido à facilidade, ao baixo custo, a não utilização de solventes e à possibilidade de escolha do “*grade*” do polímero. Neste processo, além da difusão, processos mecânicos ajudam a delaminar as partículas devido à utilização, durante o processamento, de máquinas misturadoras, extrusoras injetoras, etc. A combinação de cisalhamento (no processamento) e boa afinidade entre polímero e argila permitem que o compósito fabricado forneça um aumento nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas. O melhor ajuste entre o tempo de residência na extrusora e o grau de cisalhamento fornece uma maior facilidade na esfoliação e dispersão das camadas da argila. Esta rota é mais versátil em relação ao tipo de resina a ser utilizada como matriz polimérica, porém não atinge a qualidade de dispersão conseguida pela síntese no reator [34].

O método de intercalação por fusão é ecologicamente favorável uma vez que não utiliza solventes orgânicos voláteis. O procedimento consiste na mistura por extrusão do polímero e da carga inorgânica, em temperatura superior ao ponto de fusão de polímeros semicristalinos, ou acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de polímeros amorfos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para a síntese do TPU foram utilizados como segmento rígido o MDI (Isocom L, NCO livre 29%, COIM) e o extensor de cadeia 1,4-butanodiol ( $MM = 90 \text{ g mol}^{-1}$ , Caldic). O segmento flexível foi formado pelo poliálcool poliéster poliadipato monoetilenoglicol (Diexter G200,  $M_w = 2.000 \text{ g mol}^{-1}$ , COIM). A argila utilizada foi a C30B, fornecida pela Southern Clay Products.

#### 3.2 Métodos

##### *3.2.1 Síntese do TPU puro e obtenção dos compósitos via polimerização em massa (TPU-S)*

O TPU puro foi obtido via polimerização em massa pelo método do pré-polímero. Inicialmente, o poliálcool foi seco sob vácuo por 12 h a  $90^\circ\text{C}$ , resfriado a  $70^\circ\text{C}$  e adicionado ao MDI a  $40^\circ\text{C}$ . Para a obtenção do pré-polímero, a reação foi mantida a  $80^\circ\text{C}$  por 2 h sob agitação de 150 rpm. O teor de NCO livre do pré-polímero foi determinado por titulação através da norma ASTM D 5155-07, que consiste na dissolução do prepolímero em tolueno a quente, seguido da adição de solução de dibutilamina 1M, álcool isopropílico e titulada com solução de ácido clorídrico 1 M. Em seguida, o 1,4-butanodiol (na temperatura de  $40^\circ\text{C}$ ) foi adicionado ao pré-polímero pré-aquecido a  $80^\circ\text{C}$ , sob agitação durante 14 min. Ao término da polimerização, o TPU foi colocado em um molde retangular 500 x 500 mm previamente aquecido a  $110^\circ\text{C}$ , sendo retirado do mesmo após 1 h. Finalmente, o TPU foi pós-curado a  $110^\circ\text{C}$  por 24 h.

Para a obtenção dos compósitos durante a polimerização em massa, a argila C30B (1 e 3% m/m) foi adicionada ao meio reacional depois de 1 min da adição do 1,4-butanodiol. Os compósitos de TPU obtidos via polimerização foram denominados de TPU-S, TPU-S 1% e TPU-S 3%, sendo que 1 e 3 indicam, respectivamente, o teor de argila no compósito.

### *3.2.2 Obtenção dos compósitos via extrusora dupla rosca (TPU-E)*

O TPU puro foi seco em estufa a vácuo por 4 h a 80°C. Para melhor dispersão da argila, os grãos de polímero foram umectados com 0,5 % de óleo de silicone, misturados manualmente por 5 min, promovendo seu encapsulamento com a argila. Diferentes quantidades de C30B (0, 1, 3 e 10% m/m) foram incorporadas ao TPU em uma extrusora dupla rosca (MH-COR-20-32-LAB) a 210°C com velocidade da rosca de 200 rpm. Os compósitos de TPU obtidos via extrusão foram denominados de TPU-E, TPU-E 1%, TPU-E 3% e TPU-E 10%, sendo que 1, 3 e 10 indicam, respectivamente, o teor de argila no compósito.

### *3.2.3 Caracterização do TPU e dos compósitos TPU-S e TPU-E*

Para a caracterização dos materiais, os corpos de prova foram preparados pelo processo de compressão, a 200°C, durante 5 min sendo a pressão de 7,5 MPa. Em seguida, os corpos de prova foram pós-curados a 80°C durante 24 h.

- ✓ Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (IR-ATR)

O espectro de infravermelho do TPU-S foi registrado em um espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet iS10 através da técnica de refletância total atenuada, utilizando uma célula de seleneto de zinco, no intervalo compreendido entre 4000 e 800  $\text{cm}^{-1}$ .

✓ Difração de raios-X (XRD)

As amostras foram analisadas em um difratômetro Shimadzu XRD 6000. As medidas de raios-X utilizam radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  com filtro de comprimento de onda de 1,541 Å. Os dados foram adquiridos no modo passo a passo com amplitude de passo em  $2\theta$  igual a  $0,05^\circ$  e com tempo de contagem por passo igual a 2,4 s [46].

✓ Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas por uma fina camada de ouro, em um metalizador, para torná-las condutoras. O equipamento utilizado para as análises foi o microscópio eletrônico de varredura modelo SS-550, da marca Shimadzu, com tensão de aceleração de 15kV e detector de elétrons secundários.

✓ Microanálise por energia dispersiva (EDS)

O equipamento utilizado para as análises foi o microscópio eletrônico de varredura modelo SS-550, da marca Shimadzu, equipado com um detector de energia dispersiva de raios-X.

✓ Propriedades mecânicas

As propriedades de resistência à tração e resistência ao rasgamento foram determinadas utilizando-se uma máquina universal de ensaios EMIC DL 3000, segundo norma ASTM D 638-04 e ASTM D 624-00, respectivamente. A velocidade de separação das garras foi de  $500 \text{ mm min}^{-1}$ . Foram usados cinco corpos de prova. As análises foram realizadas antes e após envelhecimento acelerado do material em estufa Erzinger modelo 90/65/70 a  $70^\circ\text{C}$  durante 170 h, segundo norma ASTM D 573-03.

✓ Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O equipamento utilizado para as análises de DSC foi o modelo DSC-50, da marca Shimadzu, de  $-100^{\circ}\text{C}$  até  $200^{\circ}\text{C}$ , sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$ ) e taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . A massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg.

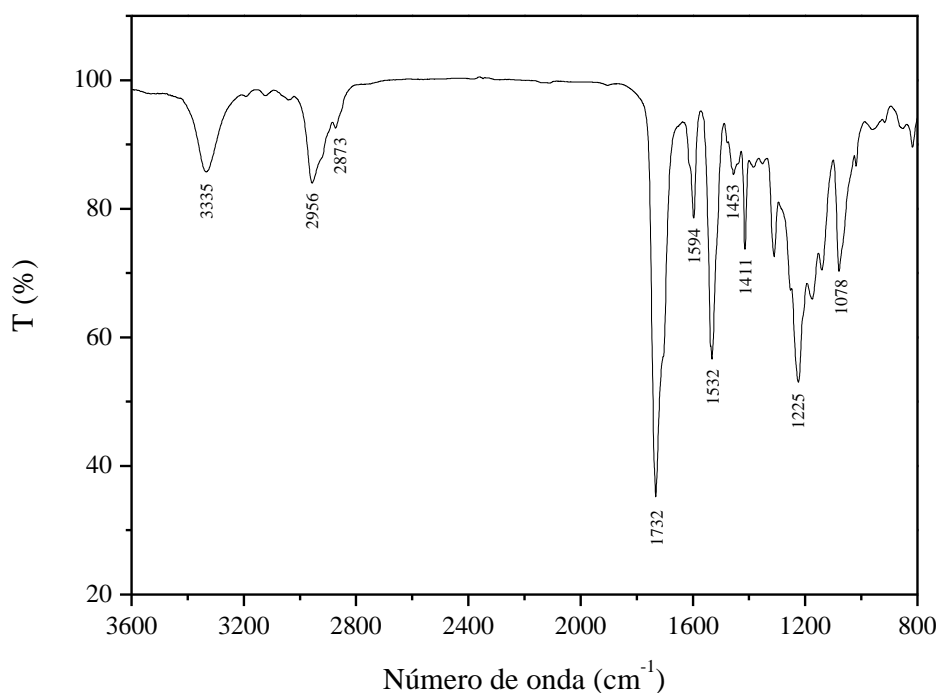
✓ Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG)

O equipamento utilizado para as análises de TG/DTG foi o modelo TA-50, da marca Shimadzu. As amostras foram submetidas à taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , de 23 até  $900^{\circ}\text{C}$ , sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$ ). A massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do TPU puro

A estrutura química do TPU sintetizado foi analisada através das absorções características na região do infravermelho (**Figura 8**). Os espectros de PU baseados em isocianatos aromáticos normalmente apresentam três regiões distintas: a primeira, referente à absorção do estiramento N-H ( $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ ); a segunda, correspondente à absorção do estiramento  $\text{CH}_2$  ( $2900-2700\text{ cm}^{-1}$ ); e a terceira, concernente às vibrações da carbonila ( $1750-1650\text{ cm}^{-1}$ ) [5, 9, 17].



**Figura 8.** Espectro de infravermelho do TPU puro.

O espectro de FT-IR do TPU puro exibiu absorções típicas em  $3335\text{ cm}^{-1}$  (estiramento N-H do uretano);  $2956$  e  $2873\text{ cm}^{-1}$  (estiramentos simétrico e assimétrico da seqüência metileno);  $1732\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O do uretano);  $1594\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-C do anel aromático);  $1532\text{ cm}^{-1}$  (acoplamento das vibrações do grupo C-N ao N-H do grupo

(-CO-NH-); 1453 e 1411  $\text{cm}^{-1}$  (deformação angular simétrica no plano de  $\text{CH}_2$ ); 1225  $\text{cm}^{-1}$  (vibrações do C-O acoplado ao estiramento de C=O do grupo uretano); e 1078  $\text{cm}^{-1}$  (deformação fora do plano do C-H do -O- acoplado à deformação fora do plano de O=C-O do grupo uretano). Finalmente, a banda por volta de 2250  $\text{cm}^{-1}$ , característica do grupo NCO, não foi observada indicando que a reação foi completada, como esperado [5, 9, 17].

## 4.2. Morfologia e dispersão da argila nos compósitos

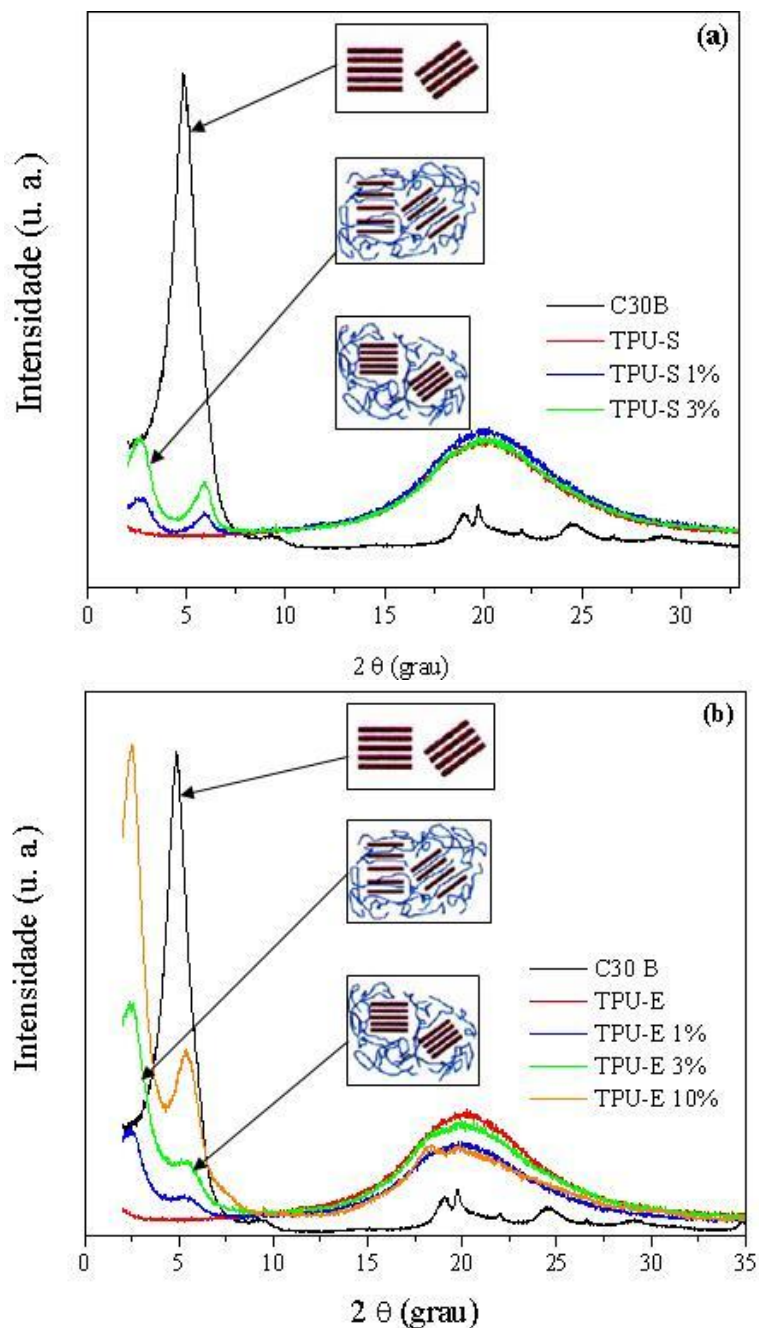
Os difratogramas dos compósitos podem ser visualizados nas **Figuras 9a e 9b**. O pico de difração de raios-X em  $2\theta = 4,9^\circ$  (espaçamento  $d = 1,70$  nm) corresponde à argila C30B, enquanto o pico largo em  $2\theta = 20^\circ$  corresponde ao TPU puro.

Na **Figura 9a** (compósitos TPU-S) são evidenciados dois espaçamentos interplanares ( $d_{001}$ ): um em 3,20 nm ( $2\theta = 2,5^\circ$ ) e outro em 1,41 nm ( $2\theta = 5,4^\circ$ ). O pico observado no espaçamento  $d = 3,20$  nm indica que a cadeia do polímero foi intercalada entre as camadas da argila. O pico em  $d = 1,41$  nm, similar ao observado para a C30B, indicou a presença de tactóides ou aglomerados de argila nos compósitos. Isto também foi evidenciado pela presença de aglomerados de C30B nas imagens de SEM mostradas nas **Figuras 10b e 10c**. Provavelmente, a polimerização em massa não promoveu cisalhamento suficiente para que ocorresse dispersão e/ou esfoliação da argila no TPU [5, 9, 17]. A presença da argila não intercalada induziu a um processo de nucleação nos compósitos TPU-S 1% e TPU-S 3% (**Figuras 10b e 10c**, respectivamente), resultando na redução do tamanho do esferulito, quando comparado ao TPU-S sem argila (**Figura 10a**).

A **Figura 9b** mostra os resultados para os compósitos obtidos via incorporação por fusão (TPU-E). Comparando-se com os compósitos obtidos durante a polimerização (TPU-S), um pico intenso com distância interplanar igual a 3,20 nm ( $2\theta = 2,5^\circ$ ) foi observado, indicando que a maior parte das camadas de argila C30B foram intercaladas

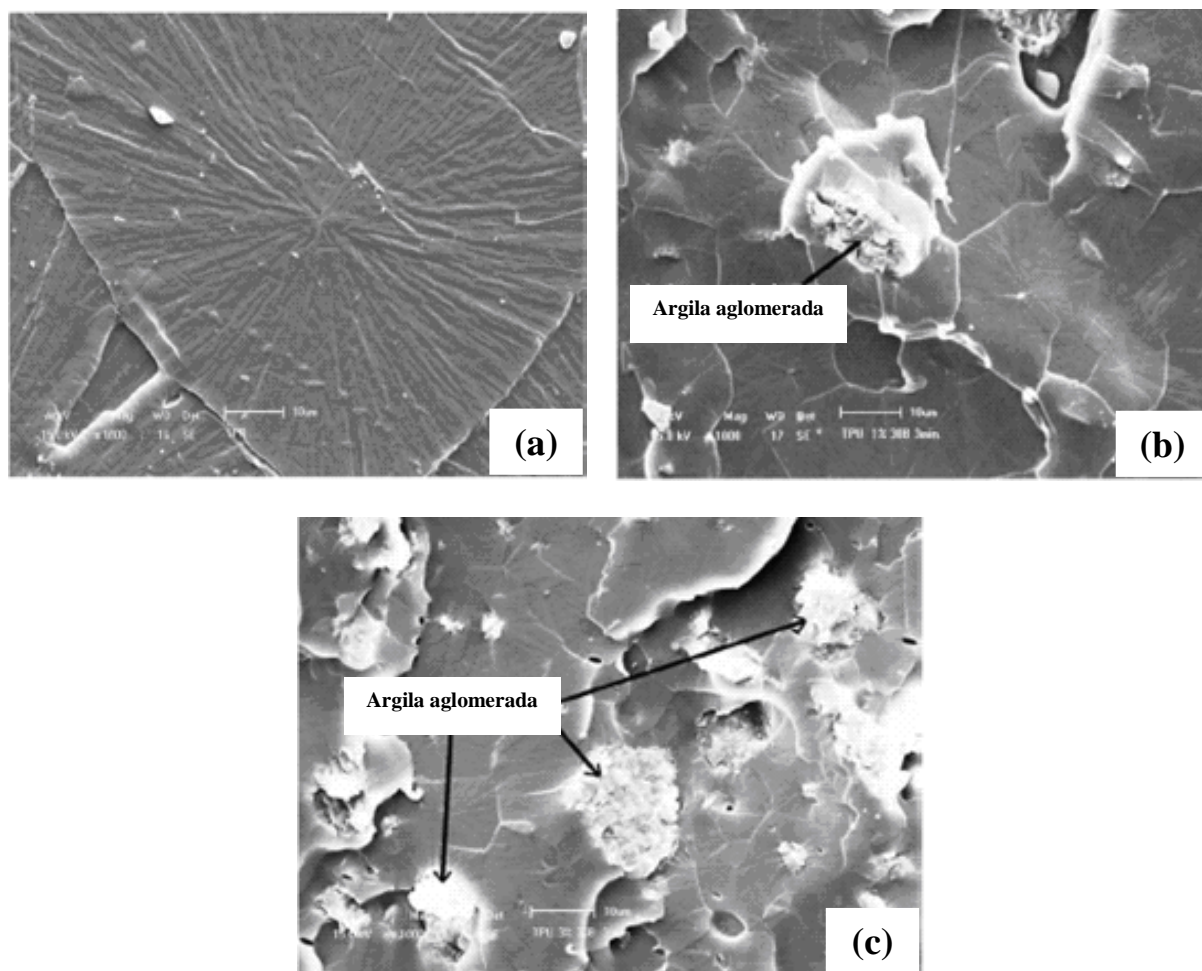


pelo TPU. No espaçamento interplanar  $d = 1,5$  nm, um pico foi observado somente no TPU-E 10%, provavelmente devido ao excesso de argila neste compósito, e consequentemente uma pobre dispersão. Em outros dois trabalhos citados na literatura, a dispersão decai com o aumento do teor de argila na matriz polimérica [13, 48].



**Figura 9.** Difratogramas da C30B e dos compósitos de TPU: (a) TPU-S e (b) TPU-E.

Para os compósitos TPU-E 1% e TPU-E 3% foi observado somente um ombro nesta região, indicando que poucos tactóides remanescem no compósito em comparação às amostras TPU-S 1% , TPU-S 3% e TPU-E 10%.

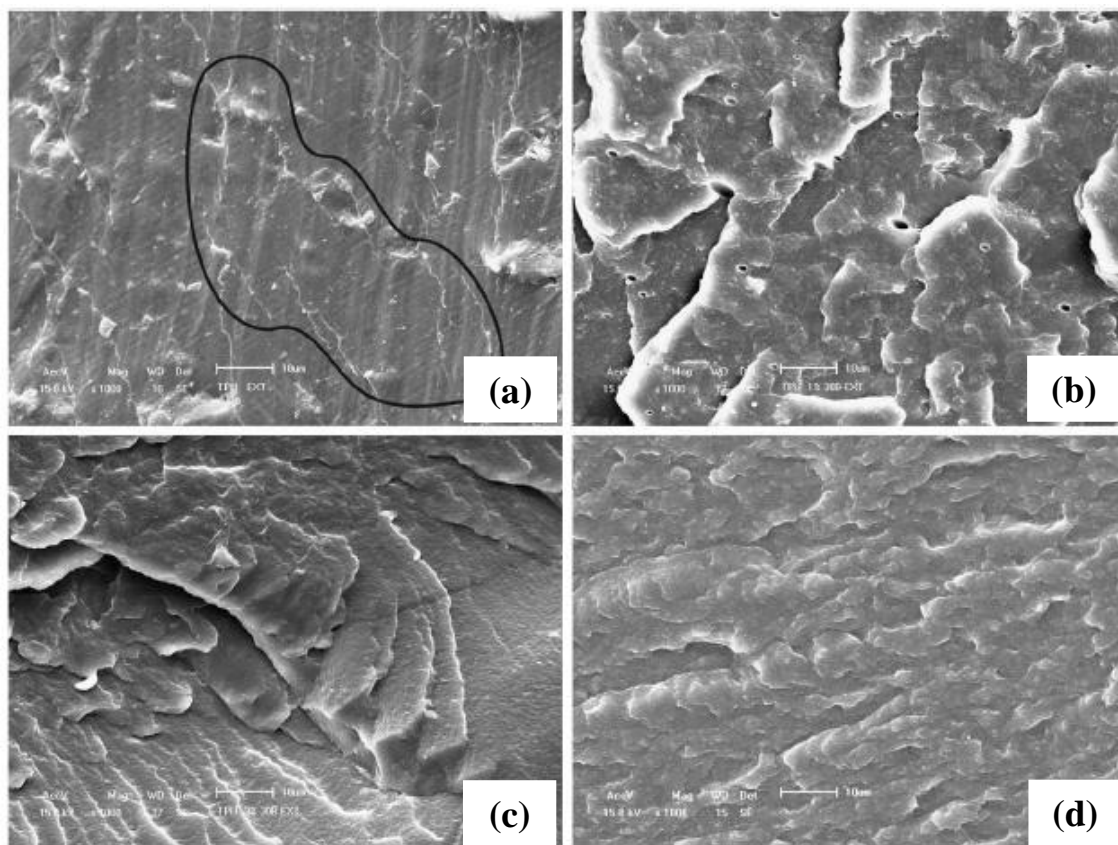


**Figura 10.** Micrografias de SEM: (a) TPU-S, (b) TPU-S 1%, e (c) TPU-S 3%. Aumento 1000 x.

Chavaria e Paul [21] obtiveram nanocompósitos de TPU/C30B com 2,3% em massa de argila pelo método de incorporação por fusão e observaram um baixo grau de intercalação do TPU nas galerias da argila.

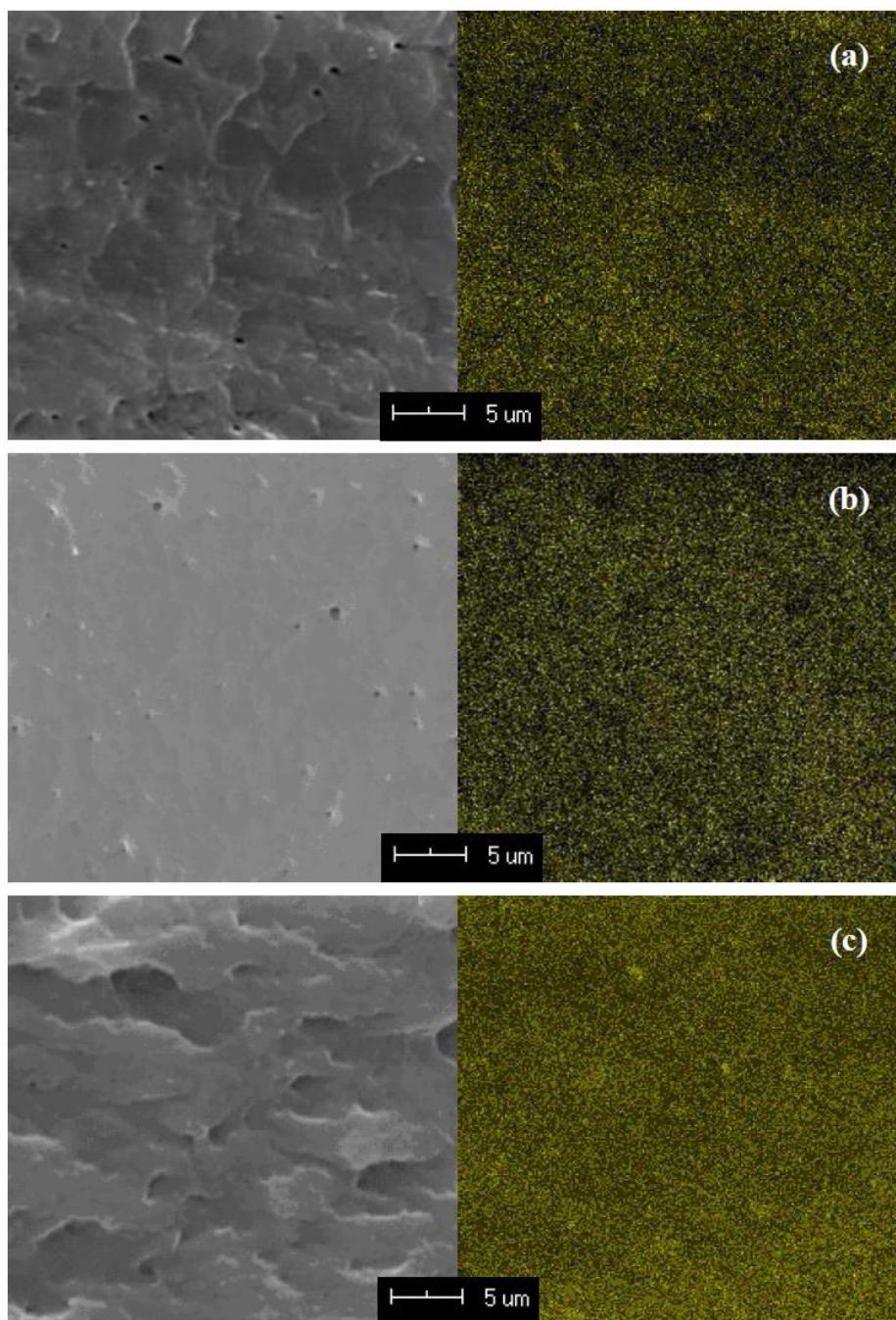
Para a amostra extrusada sem argila (TPU-E), o resfriamento depois do processo de extrusão, implicou na formação de esferulitos menores e com uma morfologia mais

alongada (detalhe na **Figura 11a**), em comparação como TPU-S (**Figura 10a**). A redução no tamanho desses esferulitos se deve ao resfriamento brusco do polímero, logo após o processo de extrusão. As micrografias de SEM para as amostras TPU-E 1%, TPU-E 3% e TPU-E 10% (**Figuras 11b, 11c e 11d**, respectivamente) mostraram mudanças na microestrutura e a não formação de esferulitos, quando comparados aos compósitos obtidos via polimerização em massa. Isto se deve provavelmente ao alto grau de intercalação e melhor dispersão da argila ocorrida nas amostras de TPU-E, devido ao alto grau de cisalhamento (viscosidade) durante a mistura do polímero com a argila [5, 9, 17, 49].



**Figura 11.** Micrografias de SEM: (a) TPU-E, (b) TPU-E 1%, (c) TPU-E 3% e (d) TPU-E 10%. Aumento 1000 x.

Visando uma melhor compreensão da dispersão da argila nos compósitos TPU-E 1%, TPU-E 3% e TPU-E 10% foi realizado o mapeamento de silício por EDS. Os resultados são mostrados na **Figura 12**.



**Figura 12.** Micrografias de SEM (à esquerda) e mapeamento de silício (à direita – os pontos em amarelo correspondem ao Si dos compósitos: (a) TPU-E 1%, (b) TPU-E 3% e (c) TPU-E 10%. Aumento 1000 X.

Como pode ser observado, há uma uniformidade dos pontos de silício, o que indica que a argila está dispersa na matriz polimérica de maneira homogênea e em escala micrométrica. Rehab e colaboradores obtiveram resultado similar em nanocompósitos de PU/MMT [50]. Este resultado está de acordo com os dados obtidos por difração de raios-X, que mostraram intercalação do polímero nas galerias da argila.

Os resultados obtidos por XRD e SEM indicam que somente microcompósitos foram produzidos pelos dois métodos (polimerização em massa e incorporação por fusão) utilizados neste trabalho. Comportamento semelhante foi observado por Pattanayak e Jana [9] e por Chavarria e Paul [22] em compósitos de TPU obtidos por incorporação da argila na polimerização em massa e por fusão, respectivamente.

A dispersão da argila e a morfologia são fatores primordiais na determinação das propriedades mecânicas dos compósitos de TPU, conforme é discutido a seguir.



### 4.3. Propriedades mecânicas dos compósitos antes e após envelhecimento

Os valores de módulo elástico, tensão e alongamento na ruptura, energia e resistência ao rasgamento do TPU e de seus compósitos estão sumarizados na **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Propriedades mecânicas dos compósitos TPU-S e TPU-E.

Amostra	Módulo elástico (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Energia (J)	Resistência ao rasgamento (kN m <sup>-1</sup> )
TPU-S	11,8 ± 0,3	28,1 ± 3,3	350,5 ± 18,3	27,3 ± 2,8	102,3 ± 6,9
TPU-S 1%	12,1 ± 0,4	22,6 ± 3,0	315,4 ± 20,1	21,4 ± 2,8	95,4 ± 2,8
TPU-S 3%	12,7 ± 0,3	9,2 ± 0,8	119,4 ± 15,3	4,7 ± 0,8	87,4 ± 8,9
TPU-E	13,6 ± 0,4	20,5 ± 2,2	293,0 ± 17,9	19,6 ± 2,8	101,2 ± 7,8
TPU-E 1%	14,4 ± 0,6	16,6 ± 2,4	235,9 ± 32,7	14,8 ± 3,2	112,4 ± 4,3
TPU-E 3%	19,4 ± 1,1	26,2 ± 2,2	396,6 ± 35,1	37,0 ± 4,2	124,1 ± 8,8
TPU-E 10%	44,0 ± 2,1	12,6 ± 0,8	192,8 ± 41,2	13,4 ± 3,3	121,2 ± 2,7

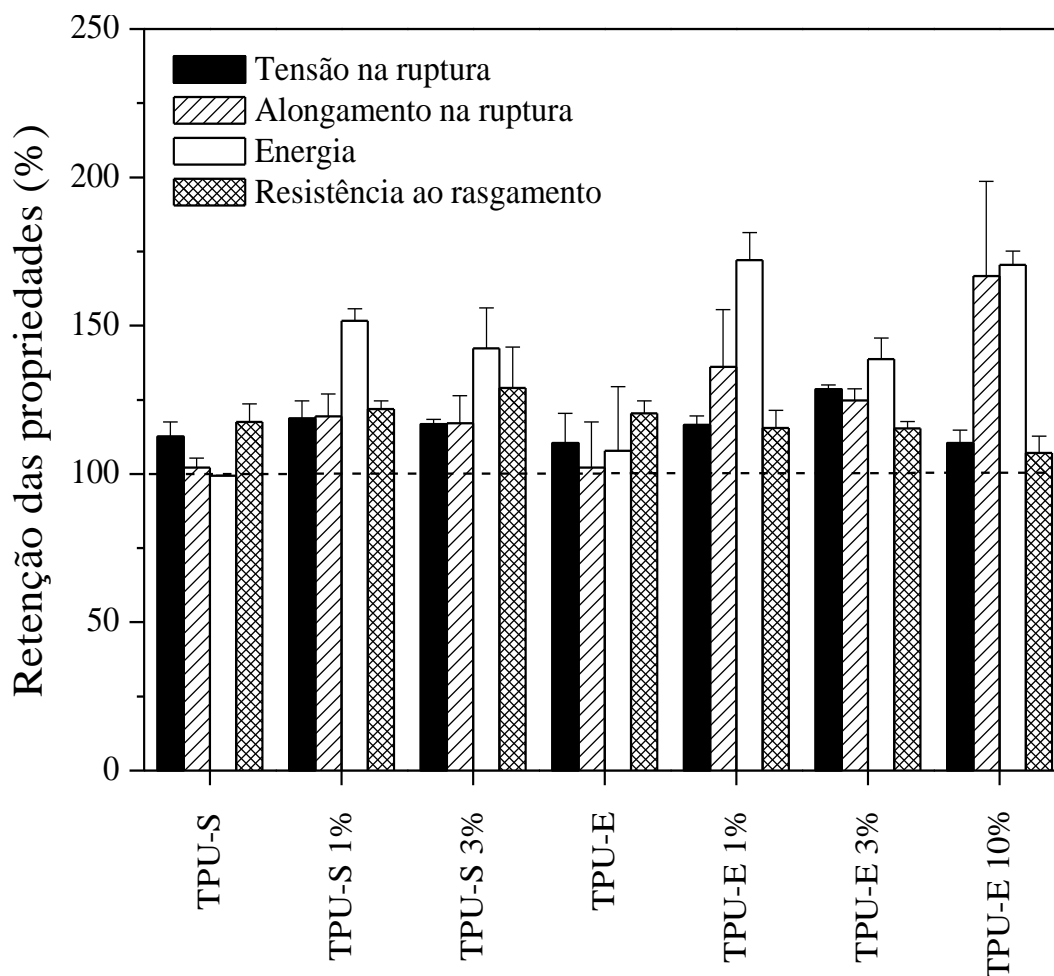
Para as amostras de TPU-S, os valores para as propriedades mecânicas (tensão e alongamento na ruptura, energia e resistência ao rasgamento) decrescem com o aumento do teor de argila no compósito. Entretanto, o módulo elástico parece não ser dependente do teor de argila. A argila C30B pode não ter reforçado o TPU devido à baixa intercalação observada através do XRD (**Figura 9a**) e à presença de aglomerados mostrada por SEM (**Figuras 10a e 10b**). Estes aglomerados não conseguem se alinhar na direção do alongamento, induzindo concentrações de tensão entre o polímero e a argila ao invés da desejável tensão de cisalhamento, o que resulta na formação de vazios e na redução das

propriedades mecânicas [51]. Pattanayak e Jana [9] observaram um decréscimo na tensão na ruptura de um microcompósito de TPU à base de poliol poliéter, obtido por polimerização em massa com o aumento do teor de C30B. Similar a este trabalho, o módulo elástico do microcompósito de TPU não foi dependente do teor de argila.

Para os compósitos TPU-E, a amostra TPU-E 3% mostrou o maior aumento dos valores de tensão, alongamento e energia na ruptura (aumento de 28%, 35% e 88%, respectivamente) em comparação ao TPU-E. Dan e colaboradores [19] observaram um aumento similar nas propriedades de tensão de compósitos de TPU obtidos por incorporação por fusão. A tensão e o alongamento na ruptura dos compósitos são dependentes da concentração e do estado de dispersão da argila. O valor da energia mostra correlação com a tensão e o alongamento na ruptura. Para os compósitos TPU-E, o aumento nos valores das propriedades mecânicas pode ser atribuído à intercalação da argila observado por XRD, bem como à boa dispersão na matriz confirmada pelo mapeamento de silício. A amostra TPU-E 10% apresentou o maior módulo elástico (aumento de 224 %); no entanto, as outras propriedades tiveram um decréscimo quando comparadas ao TPU-E. Um aumento no módulo elástico não é incomum para compósitos de polímeros sem uma notável interação interfacial entre a matriz polimérica e a carga inorgânica [19]. Similar às amostras de TPU-S, a presença de aglomerados de C30B implicou em um aumento nas concentrações de tensões, o que reduziu as propriedades mecânicas do compósito TPU-E 10% .

O compósito TPU-E 1% apresentou o menor valor de tensão e alongamento na ruptura, assim como a energia em relação ao TPU-E e TPU-E 3 %. Por outro lado, os resultados de resistência ao rasgamento para o compósito TPU-E foram similares (considerando-se o desvio padrão) e independentes do teor de argila e dispersão.

Com uma tendência geral, o envelhecimento acelerado para os compósitos de TPU promoveu um aumento nos valores das propriedades mecânicas (**Figura 13**).



**Figura 13.** Retenção das propriedades mecânicas de resistência à tração e ao rasgamento para os compósitos TPU-S e TPU-E.

As amostras com C30B mostraram aumento significativo na retenção das propriedades quando comparadas ao TPU-S e TPU-E. Uma hipótese para isto seria que o envelhecimento térmico a 70°C pode ter completado a extensão das cadeias (processo de pós-cura) [17] e/ou favorecido as interações entre a argila e o TPU. O alongamento na ruptura e a energia foram as propriedades que mais aumentaram com o envelhecimento



térmico. Uma melhor conformação dos segmentos flexíveis do TPU, induzidas pelo envelhecimento, facilitou o estiramento destas cadeias durante o alongamento, levando a um aumento do alongamento na ruptura e da energia.

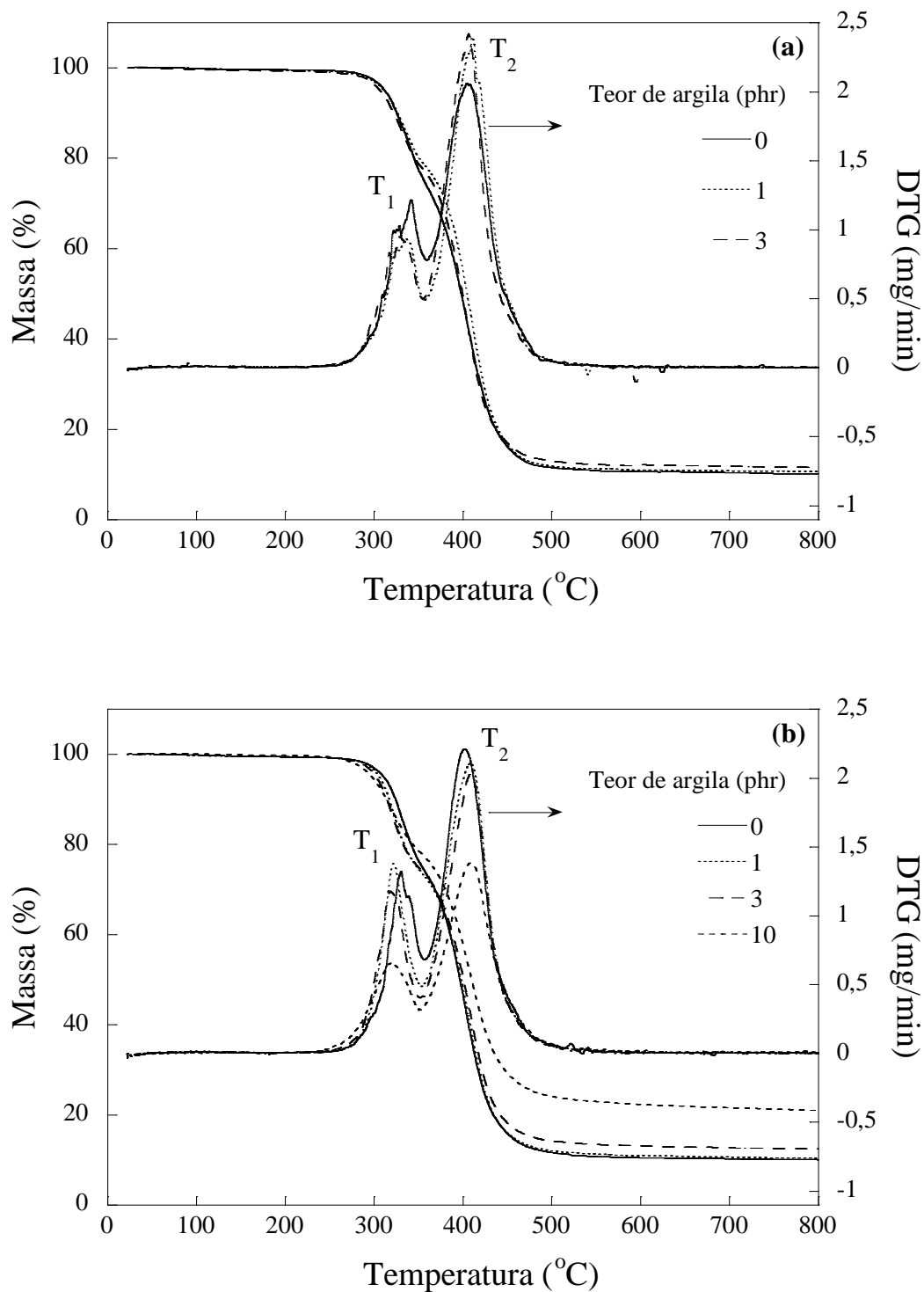
#### 4.4 Propriedades térmicas dos compósitos

Os resultados das análises de DSC estão apresentados na **Tabela 3**. Como pode ser observado, a  $T_g$  da fase flexível sofreu um pequeno aumento com a incorporação da argila, devido ao aumento da rigidez do material pela presença da carga. A temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e a entalpia de fusão ( $\Delta H$ ), correspondentes à fase rígida, sofreram por outro lado uma pequena diminuição, quando da incorporação da argila. Esse resultado indica uma separação de fases nos segmentos rígidos, propiciada pela presença da argila [5].

**Tabela 3.** Resultados de DSC para os compósitos de TPU-S e TPU-E.

Amostra	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )
TPU-S	- 6,5	134,2	18,3
TPU-S 1%	- 5,2	135,9	21,6
TPU-S 3%	- 4,5	134,0	16,4
TPU-E	- 5,7	135,9	20,3
TPU-E 1%	- 5,0	134,2	19,2
TPU-E 3%	- 4,8	130,3	15,5
TPU-E 10%	- 3,1	126,9	16,0

As curvas de TGA e DTG dos compósitos estão apresentadas na **Figura 14** e os resultados sumarizados na **Tabela 4**.



**Figura 14.** Curvas de TGA e DTG dos compósitos desenvolvidos: (a) TPU-S e (b) TPU-E.

**Tabela 4.** Resultados de TGA e DTG dos compósitos TPU-S e TPU-E.

Amostra	T <sub>1</sub> (°C)	Perda de massa 1 (%)	T <sub>2</sub> (°C)	Perda de massa 2 (%)	Resíduo a 800°C
TPU-S	341,2	26,3	404,2	63,6	10,1
TPU-S 1%	336,1	21,5	409,6	67,9	10,6
TPU-S 3%	328,3	22,3	406,1	66,0	11,7
TPU-E	330,1	26,1	401,1	64,2	9,7
TPU-E 1%	321,5	25,6	407,9	63,5	10,9
TPU-E 3%	318,2	25,5	408,5	62,0	12,5
TPU-E 10%	318,0	21,6	407,5	57,3	21,1

Segundo Herrera e colaboradores [52], os PUs sofrem degradação térmica quando submetidos a temperaturas elevadas. O primeiro e o segundo estágio de degradação estão relacionados à cisão das ligações uretanos (fase rígida) e à degradação dos segmentos flexíveis de polioliol, respectivamente.

Para todos os compósitos, observou-se uma diminuição da primeira temperatura de degradação (T<sub>1</sub>) com a incorporação de argila. Esta diminuição ocorre devido à degradação do agente orgânico que normalmente é adicionado à argila para a compatibilização com sistemas poliméricos [5]. A segunda temperatura de degradação (T<sub>2</sub>) foi similar para os compósitos, independente do teor de argila adicionado, indicando que a mesma não afeta o comportamento térmico de degradação da matriz polimérica.

## 5. CONCLUSÕES

Para os compósitos TPU-S, a XRD mostrou a presença de aglomerados ou tactóides de argila C30B na matriz do TPU. As imagens de SEM corroboram este resultado pela presença de partículas de argila aglomeradas. A incorporação da argila via polimerização em massa não promoveu cisalhamento suficiente para que ocorresse a esfoliação e a boa dispersão da argila na matriz de TPU. Por outro lado, nas amostras TPU-E, isto ocorreu devido ao cisalhamento promovido durante a incorporação por fusão.

Os compósitos TPU-E mostraram melhores propriedades mecânicas que os TPU-S, devido ao baixo grau de intercalação/dispersão de argila, o que promoveu concentrações de tensões e implicou na diminuição das propriedades mecânicas. O envelhecimento térmico acelerado promoveu aos compósitos TPU-S e TPU-E um aumento nos valores das propriedades mecânicas, quando comparados ao TPU sem argila. O comportamento térmico dos compósitos não foi adversamente afetado pela incorporação da argila.

Embora os dois métodos de incorporação de argila tenham permitido a obtenção de microcompósitos, pode-se observar que a incorporação por fusão apresentou resultados satisfatórios em relação ao TPU sem argila em algumas propriedades e que o método de incorporação via polimerização com tempo de mistura relativamente curtos não conferem cisalhamento suficiente para uma dispersão ideal da argila na matriz polimérica.

**REFERÊNCIAS**

1. Vilar, W. D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos – 3ª edição. Vilar Consultoria Técnica LTDA, Cap. 6, (2002).
2. Wang, C. B.; Cooper, S. L. Morphology and properties of segmented polyether polyurethane ureas. *Macromolecules*, v. 16, p. 775-786 (1983).
3. Cooper, S. L.; Tobolsky, A. V. J. Properties of linear elastomeric polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 10, p. 1837-1844 (1966).
4. Tien, Y. I.; Wei, K. H. The effect of nano-sized silicate layers from montmorillonite on glass transition, dynamic mechanical, and thermal degradation properties of segmented polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, p. 1741-1748 (2002).
5. Pattanayak, A.; Jana, S. C. Properties of bulk-polymerized thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Polymer*, v. 46, p. 3394-3406 (2005).
6. Maria Inês Bruno Tavares. Nanocompósitos poliméricos – rotas de obtenção e caracterização, palestra CD Congresso Plastshow 2008, maio de 2008.
7. Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane. *Chemistry of Materials*, v. 10, p. 3769-3771 (1998).

8. Xiong, J.; Zheng, Z.; Jiang, H.; Ye, S.; Wang, X. Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite. *Composites: Part A*, v. 38, p. 132-137 (2006).
9. Pattanayak, A.; Jana, S. C. Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods. *Polymer*, v. 46, p. 3275-3288 (2005).
10. Zilg, C.; Thomann, R.; Muelhaupt, R.; Finter, J. Polyurethane nanocomposites containing laminated anisotropic nanoparticles derived from organophilic layered silicates. *Advanced Materials*, v. 11, p. 49-52 (1999).
11. Petrovic, Z. S.; Javni, I.; Waddon, A.; Banhegyi, G. Structure and properties of polyurethane-silica nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 76, p. 133 -151 (2000).
12. Ma, J.; Zhang S.; Qi, Z. Synthesis and characterization of elastomeric polyurethane/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, p. 1444-1448 (2001).
13. Tien, Y. I.; Wei, K. H. High-tensile-property layered silicates/polyurethane nanocomposites by using reactive silicates as pseudo chain extenders. *Macromolecules*, v. 34, p. 9045-9052 (2001).

14. Yao, K. J.; Song, M.; Hourston, D. J.; Luo, D. Z. Polymer/layered clay nanocomposites II: 2 polyurethane nanocomposites. *Polymer*, v. 43, p. 1017-1020 (2002).
15. Zhang, X.; Xu, R.; Wu, Z.; Zhou, C. The synthesis and characterization of polyurethane clay nanocomposites. *Polymer International*, v. 52, p. 790-794 (2003).
16. Chen, X.; Wu, L.; Zhou, S.; You, B. In situ polymerization and characterization of polyester-based polyurethane/nanosilica composites. *Polymer International*, v. 52, p. 993-998 (2003).
17. Pattanayak, A.; Jana, S. C. Thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive silicate clays: effects of soft segments on properties. *Polymer*, v. 46, p. 5183-5193 (2005).
18. Chen, T. K.; Tien, Y. I.; Wei, K. H. Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 41, p. 1345-1353 (2000).
19. Dan, C. H.; Lee, M. H.; Kim, Y. D.; Min, B. H.; Kim, J. H. Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 47, p. 6718-6730 (2006).

20. Cheng, A.; Wu, S.; Jiang, D.; Wu, F.; Shen, J. Study of elastomeric polyurethane nanocomposites prepared from grafted organic–montmorillonite. *Colloid Polymer Science*, v. 284, p. 1057-1061 (2006).
21. Chavarria, F.; Paul, D. R. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites: Effect of organoclay structure. *Polymer*, v. 47, p. 7760-7773 (2006).
22. Cai, Y.; Hu, Y.; Song, L.; Liu, L.; Wang, Z.; Cheng, Z.; Fan, W. Synthesis and characterization of thermoplastic polyurethane/montmorillonite nanocomposites produced by reactive extrusion. *Journal of Materials Science*, v. 42, p. 5785-5790 (2007).
23. Woods, G. *The ICI Polyurethane Book*, John Wiley & Sons: New York, Cap.8 (1987).
24. Pacheco, M. F. M. Síntese e Caracterização de Elastômeros Microcelulares de Poliuretano. Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul, p. 24 (2004).
25. Oriakhi, C. O. Polymer nanocomposition approach to advanced materials. *Journal of Chemical Education*, v. 77, p. 1138-1146 (2000).
26. Wu, Q.; Liu, X.; Berglund, A. L. FT-IR spectroscopic study of hydrogen bonding in PA6/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 43, p. 2445-2449 (2002).



27. Liu, H.; Kim, D. W.; Blumstein, A.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. Nanocomposite derived from intercalative spontaneous polymerization of 2-ethynylpyridine within layered aluminosilicate: montmorillonite. *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 2756-2758 (2001).
28. Zanetti, M.; Camino, G.; Thomann, R.; Mulhaupt, R. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate – EVA nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 4501-4507 (2001).
29. Wang, Y.; Chen, F. B.; Li, Y. C.; Wu, K. C. Effect of maleated polypropylene on the melt compounding of polypropylene/clay nanocomposites. *Antec Conference Proceedings*, p. 3670-3674 (2003).
30. Maul, P. L. *Plastics nanocomposites: the concept goes commercial*. Nanocor technical paper (1999).
31. Leaversuch, R. Nanocomposites broaden roles in automotive. *Barrier packaging. Plastics Technology*, v. 47, p. 64-69 (2001).
32. Pukanszky, B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 645-662 (2005).
33. Boletim Técnico da Southern Clays. Argila Cloisite 30B. [http://www.scprod.com/product\\_bulletins/pb%20cloisite%2030.pdf](http://www.scprod.com/product_bulletins/pb%20cloisite%2030.pdf) (acesso abril 2008).

34. Alexandre, M.; Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, v. 28, p. 1-63 (2000).
35. Nayak, S.; Ranade, A.; D'Souza. N. A. Exploring soft polypropylene nanocomposites. *Antec Technology Papers*, p. 3643-3647 (2003).
36. Ou, Y.; Yang, F.; Yu, Z. Z. A new conception on the the toughness of nylon6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, v. 36, p. 789-795 (1998).
37. Zhu, J.; Ulk, F. M.; Morgan, A. B; Wilkie, C. A. Studies on the mechanism by wich the formation of nanocomposites enhaces thermal stability. *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 4649-4654 (2001).
38. Fogg, D. E.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O; Thomas, R. R. Transporting and cluster: passivating properties. *Macromolecules*, v. 30, p. 8433-8439 (1997).
39. Qi, L.; Colfen, H.; Antonietti, M. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles stabilized by double hidrophilic block copolymers. *Nano Letters*, v. 1, p 61-65 (2001).
40. Yang, Y.; Huang, J.; Liu, S.; Shen, J. Preparation characterization and electroluminescence of ZnS nanocrystals in a polymer matrix. *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, p. 131-133 (1997).

41. Morais, P. C.; Azevedo, R. B.; Rabelo, D.; Lima, E. C. D. Polystyrene-grafted magnetite nanoparticles prepared through surface-initiated nitroxyl mediated radical polymerization. *Chemistry of Materials*, v. 15, p. 3-5 (2003).
42. Ramos, C.; Milan, A.; Calbet, G.; Palacio, F. Production of magnetic nanoparticles in imine polymer matrixes. *Chemistry of Materials*, v. 12, p. 3681-3688 (2000).
43. Du, H.; Cao, Y.; Bal, Y.; Zhang, P.; Qian, X.; Wang, D.; Li, T.; Tang, X. Photovoltaic properties of polymer/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polymer heterostructured microspheres. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, p. 2329-2332 (1998).
44. Gilman, J. W.; Jackson, C. L.; Morgan, A. B.; Harris, R. Flammability properties of polymer layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chemistry of Materials*, v. 12, p. 1866-1873 (2000).
45. Manias, E.; Touny, A.; Wu, L.; Strawhecker, K.; Lu, B.; Chung, T. C. polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 3516-3523 (2001).
46. Canevarolo, S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*, 1<sup>a</sup> edição, São Paulo, 2004.
47. Maliska, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. UFSC, Santa Catarina, 2000.

48. Park, J. H.; Jana, S.C. The relationship between nano- and micro-structures and mechanical properties in PMMA-epoxy-nanoclay composites. *Polymer*, v. 44, p. 2091-2100 (2003).
49. Chang, J. H.; An, Y. Nanocomposites of polyurethane with various organoclays: Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 40, p. 670-677 (2002).
50. Rehab, A.; Slahuddin, N. Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay. *Materials Science and Engineering A*, v. 399, p. 368-376 (2005).
51. Finnigan, B.; Jack, K.; Campbell, K.; Halley, P.; Truss, R.; Casey, D.; Cookson, D.; King, S.; Martin, D. Segmented polyurethane nanocomposites: impact of controlled particle size nanofillers on the morphological response to uniaxial deformation. *Macromolecules*, v. 38, p. 7386-7396 (2005).
52. Herrera, M.; Matuschek, G.; Kettrup, A. Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI. *Polymer Degradation and Stability*, v. 78, p. 323-331 (2002).