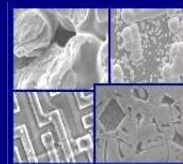




PUCRS

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIURETANO/DIÓXIDO DE TITÂNIO

VINÍCIUS DEMÉTRIO DA SILVA

QUÍMICO INDUSTRIAL E LICENCIADO EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

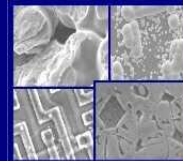
Janeiro, 2012



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIURETANO/DIÓXIDO DE TITÂNIO

VINÍCIUS DEMÉTRIO DA SILVA

QUÍMICO INDUSTRIAL E LICENCIADO EM QUÍMICA

ORIENTADORA: PROFA. DRA. SANDRA EINLOFT

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS CARONE

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Janeiro, 2012**

Nasci abençoado, pois cresço e vivo ao lado dos melhores familiares, amigos, colegas e mestres que alguém poderia desejar. Espero um dia conseguir chegar à altura deles para ser merecedor deste presente que ganhei do universo.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e aos meus queridos amigos da PUCRS.

AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas que fizeram parte deste trabalho.

À professora Sandra Einloft pela confiança depositada, pela orientação e pela oportunidade de aprendizado desde a graduação.

Ao professor Carlos Carone pela co-orientação e apoio desde o primeiro dia de trabalho de mestrado.

À professora Eleani M. da Costa e à professora Viviane de Lima pela participação na banca examinadora.

Ao colega Leonardo Moreira dos Santos, meu irmão de longa data. Muito obrigado, estou te devendo umas cervejas.

Às colegas Angélica Cenci e Evelyn Bittencourt pela participação na etapa inicial deste trabalho.

À colega Suelen Müller Subda por sua participação fundamental neste trabalho.

A todos os colegas e amigos do Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR), em especial à “maloqueiragem”. Graças a vocês a palavra “trabalho” se tornou sinônimo da palavra “felicidade”.

Às professoras Jeane Dullius e Rosane Ligabue por toda ajuda e apoio desde os trabalhos de iniciação científica.

À colega Juliana pela ajuda no LOR e nas aulas.

Ao professor Vladimir Lavayen sempre disposto a ajudar.

A todos os funcionários da Faculdade de Química.

À FAQUI e ao PGETEMA pela estrutura oferecida.

À CAPES pela bolsa concedida.

À Marta, *mon amour*, minha luz, obrigado pela inspiração, orientação, incentivo, compreensão, paciência e apoio! Ao teu lado tudo faz sentido.

Ao meu pai pelos sábios conselhos e apoio.

À minha mãe. Por muito mais do que eu mereço ou conseguiria agradecer aqui.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE QUADROS.....	13
LISTA DE SÍMBOLOS.....	14
RESUMO	15
ABSTRACT.....	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. Poliuretanos (PUs)	20
3.1.1. Reação de formação de PUs.....	22
3.1.1.1. Poliuretano Termoplástico (TPU).....	22
3.1.2. Isocianato	23
3.1.3. Polioliol	26
3.1.3.1. Policaprolactona	26
3.1.4. Catalisador.....	26
3.1.5. Nanocompósitos	27
3.1.5.1. Dióxido de Titânio	30
3.1.5.2. Polimerização in situ	33
3.1.5.3. Propriedades térmicas dos nanocompósitos	33
3.1.5.4. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1. Introdução.....	38
4.2. Sistema utilizado	38

4.3. Condições utilizadas para a síntese do PU e dos nanocompósitos	39
4.4. Caracterização dos reagentes e nanocompósitos sintetizados	40
4.4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..	40
4.4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	40
4.4.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	41
4.4.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	41
4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
4.4.6. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1. Resultados e discussões	43
5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..	43
5.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	46
5.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	49
5.1.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	56
5.1.5. Microscopia Eletrônica da Varredura (MEV).....	61
5.1.6. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	63
6. CONCLUSÕES	65
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	67
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
ANEXOS	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de PU por segmento no Brasil (Vilar, 2010).	21
Figura 2. Reação de formação de PU (Lima, 2007).....	22
Figura 3. Estrutura da cadeia do TPU (modificado de Rogers e Long, 2003).....	23
Figura 4. Reações básicas de isocianato com reagentes diferentes (modificado de Chattopadhyay e Raju, 2007).....	24
Figura 5. Policaprolactona.....	26
Figura 6. Catalisadores comerciais utilizados na síntese de PUs (Lima, 2007).....	27
Figura 7. Ilustração esquemática de dois tipos diferentes de nanocompósitos polímero/silicato, a) nanocompósitos intercalados e b) nanocompósitos esfoliados (modificado de Pavlidoua e Papaspyrides, 2008).....	29
Figura 8. Ilustração esquemática de possíveis morfologias de nanocompósitos PU/TiO ₂ (modificado de CHEN <i>et al.</i> , 2011).	30
Figura 9. Esquema de reação para a preparação de partículas TiO ₂ modificadas com amino trimetoxi propil silano (modificado de Sabzi <i>et al.</i> 2009).....	36
Figura 10. Visão frontal do sistema reacional utilizado.	39
Figura 11. Sistema reacional com: A) funil de adição com entrada de N ₂ acoplado, B) agitador mecânico, C) termopar, D) abertura para retirada de alíquotas e E) condensador com saída de N ₂ acoplado.	39
Figura 12. Espectro no IV de A) TiO ₂ comercial, B) PU/10% TiO ₂ e C) PU puro.....	44
Figura 13. Espectro no IV de A) TiO ₂ comercial, B) produto da reação HDI/TiO ₂ e C) HDI.	45
Figura 14. Análise por DSC da T _g dos materiais sintetizados.	46
Figura 15. Curva por DSC da T _g dos materiais sintetizados.	47
Figura 16. Análise por DSC da T _c dos materiais sintetizados.	47
Figura 17. Curva por DSC da T _c dos materiais sintetizados.	48

Figura 18. Análise por DSC da T_m dos materiais sintetizados.	48
Figura 19. Curva por DSC da T_m dos materiais sintetizados.	49
Figura 20. Análise por TGA dos materiais sintetizados.....	50
Figura 21. Análise por TGA do TiO_2 comercial.....	51
Figura 22. Análise por TGA do PU puro.....	52
Figura 23. Análise por TGA do nanocompósito PU/0,5% TiO_2	52
Figura 24. Análise por TGA do nanocompósito PU/1,0% TiO_2	53
Figura 25. Análise por TGA do nanocompósito PU/2,0% TiO_2	53
Figura 26. Análise por TGA do nanocompósito PU/3,0% TiO_2	54
Figura 27. Análise por TGA do nanocompósito PU/5,0% TiO_2	54
Figura 28. Análise por TGA do nanocompósito PU/7,0% TiO_2	55
Figura 29. Análise por TGA do nanocompósito PU/10,0% TiO_2	55
Figura 30. Curvas por DMA dos PUs formados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 % de TiO_2	56
Figura 31. Valores de módulo de Young para os nanocompósitos sintetizados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0% de TiO_2	57
Figura 32. Análise por DMA dos materiais sintetizados.	58
Figura 33. Curvas do ensaio de deformação-recuperação por DMA dos PUs formados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 % de TiO_2	58
Figura 34. Curvas por DMA da T_g dos nanocompósitos sintetizados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 % de TiO_2	59
Figura 35. Valores de T_g obtidos por DMA dos nanocompósitos com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 % de TiO_2	59
Figura 36. Curvas por DMA do módulo de armazenamento dos nanocompósitos sintetizados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 % de TiO_2	60
Figura 37. Micrografia no modo SE com ampliação de 80000x do TiO_2 comercial. .	61

Figura 38. Curva Gaussiana do tamanho médio das partículas de TiO ₂	61
Figura 39. Micrografias com ampliação de 800x: A) 1,0% de TiO ₂ no modo SE e B) 1,0% de TiO ₂ no modo BSE.....	62
Figura 40. Micrografias no modo BSE do nanocompósito com 5,0% de TiO ₂ com ampliações de: A) 800x, B) 2400x, C) 4800x e D) 12000x.	62
Figura 41. Micrografias no modo BSE do nanocompósito com 7,0% de TiO ₂ com ampliação de 2400x.	63
Figura 42. Análise por GPC dos materiais sintetizados.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Demanda mundial de PU por região e por produto (1000 t).	21
Tabela 2. Análises por DSC dos PUs formados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 % de TiO ₂	46
Tabela 3. Análises por TGA dos PUs formados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 % de TiO ₂	50

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Isocianatos comerciais.....	25
---------------------------------------	----

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Medida de distância	Angstrom
%	Medida de Proporção	porcentagem
g	Massa	grama
h	Tempo	horas
kg	Massa	quilograma
mols	Quantidade de Matéria	mols
°C	Temperatura	Celsius
R\$	Moeda	real
t	Massa	tonelada
US\$	Moeda	dólar americano
wt%	Massa	porcentagem em massa
T _m	Temperatura de fusão	°C
T _g	Temperatura de transição vítrea	
T _c	Temperatura de transição cristalina	
Tan δ	Tan Delta	
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio	
DBTDL	Dibutil dilaurato de estanho	
DMA	Análise Termodinâmico-Mecânica	
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória	
FTIR	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier	
HDI	1,6-diisocianato de hexametileno	
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	
PCL	Poli (-caprolactona) diol	
PU	Poliuretano	
SiO ₂	Dióxido de silício	
Sn	Estanho	
TGA	Análise Termo-Gravimétrica	
TiO ₂	Dióxido de titânio	
TPU	Poliuretano termoplástico	
THF	Tetrahidrofurano	

RESUMO

DEMÉTRIO DA SILVA, Vinícius. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Poliuretano/Dióxido de Titânio**. Porto Alegre. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Devido à grande demanda do mercado atual de materiais poliméricos e de materiais baseados em uma estrutura polimérica, como alguns compósitos e nanocompósitos, torna-se fundamental a busca e o desenvolvimento de novos materiais. Desta forma, neste trabalho foram estudadas experimentalmente a síntese e a caracterização de nanocompósitos de poliuretano/dióxido de titânio, utilizando-se matérias primas comerciais. Nestas reações foram adicionados 0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0%, 5,0%, 7,0% e 10% em massa de dióxido de titânio (TiO_2), levando em conta a massa de poliuretano formada na reação da Poli (-caprolactona) diol (PCL) e do 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI). Os materiais foram caracterizados por Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Análise Termo-Gravimétrica (TGA) e Análise Termodinâmico-Mecânica (DMA). Pela análise dos resultados obtidos, os materiais que apresentaram melhor desempenho termo-mecânico foram os polímeros com 2,0, 3,0 e 5,0% de TiO_2 . Apesar de apresentar uma temperatura de degradação inferior aos materiais com quantidades superiores de carga, as adições de 2,0, 3,0 e 5,0% mostraram-se as mais eficientes nos ensaios de tração. Concluiu-se então que os nanocompósitos sintetizados por polimerização *in situ* apresentaram, de forma geral, propriedades térmicas (temperatura de degradação) e mecânicas superiores ao polímero puro. Ressalta-se, ainda, não haver necessidade de qualquer tratamento prévio na carga comercial utilizada, o que leva a uma redução no custo do processo.

Palavras-Chaves: nanocompósitos, poliuretano, polimerização *in situ*.

ABSTRACT

DEMÉTRIO DA SILVA, Vinícius. **Synthesis and Characterization Of Nanocomposites Polyurethane/Titanium Dioxide**. Porto Alegre. 2012. Master Thesis. Graduate Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Due to the demand of the current market of polymeric materials and materials based on a polymeric structure, as some composites and nanocomposites, the development of new materials is fundamental. Thus, this work aims to study the synthesis and experimental characterization of nanocomposites polyurethane/titanium dioxide, using commercial raw materials. The nanocomposites were synthesized by in situ polymerization reactions in which an inorganic filler was added, titanium dioxide (TiO_2), in the following proportions by weight in relation to the mass obtained from the pure polymer: 0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 5.0%, 7.0% e 10.0%. These reactions were based in poli(ϵ -caprolactone) (PCL) and 1,6-diisocyanate hexane (HDI). The materials were characterized by Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry Analysis (DSC), Thermo-gravimetric analysis (TGA) and Thermodynamic and Mechanical Analysis (TDMA). Analyzing the results obtained, the materials that showed better thermo-mechanical performance were the polymers with 2.0, 3.0 and 5.0% of TiO_2 . Although showing a lower degradation temperature when compared to the materials with 7.0 and 10.0% of TiO_2 , the additions of 2.0, 3.0 and 5.0% proved to be the most efficient in tensile tests. It can be concluded that the nanocomposites synthesized by in situ polymerization showed, in general, superior thermal properties (degradation temperature) and mechanical properties when compared to the pure polymer. It is noteworthy that there was no need of any kind of treatment in the commercial filler, which leads to a reduction in the cost of the process.

Key-words: nanocomposites, polyurethane, *in situ* polymerization.

1. INTRODUÇÃO

Poliuretanos (PUs) são alguns dos materiais mais versáteis e utilizados dentre os polímeros no mundo atual. A sua gama de usos vão desde espumas flexíveis em móveis estofados, espumas rígidas de isolamento em paredes e tetos a equipamentos de poliuretano termoplástico utilizados em dispositivos médicos, calçados, revestimentos, adesivos, selantes e para pisos e interiores de automóveis (Malíková *et al.*, 2010). Os poliuretanos têm sido cada vez mais utilizados durante os últimos 30 anos em uma variedade de aplicações. Suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas podem ser modificadas pela reação de uma grande gama de polióis e poliisocianatos, dessa forma os PUs se tornam uma classe de polímeros muito promissora. Os PUs representam uma classe de polímeros termoplásticos e termofixos que contêm um número significativo de grupos uretano na sua cadeia (Zia, Bhatti e Bhatti, 2007). Na última década houve um crescente interesse mundial no desenvolvimento de PUs utilizando-se matérias primas renováveis a fim de se reduzir custos e minimizar impactos ambientais, por exemplo, PUs a base de óleos vegetais (Lu *et al.*, 2005) e dispersões aquosas de PUs (Coutinho *et al.*, 2008).

Por sua vez, os nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais de matriz polimérica preenchidos por partículas (cargas ou reforços) onde pelo menos uma das dimensões está em escala nanométrica. Esses nanocompósitos geralmente exibem desempenho termo-mecânico e propriedades de barreira superiores a gases e líquidos, com pouca quantidade de carga adicionada à matriz, quando comparados aos compósitos de preenchimento convencional, ou seja, compósitos preenchidos com cargas em dimensões superiores a escala nanométrica. Observa-se também melhorias na rigidez, tenacidade e nas propriedades térmicas em relação ao polímero virgem (Thomas *et al.*, 2008). Nota-se um aumento na biodegradabilidade em nanocompósitos de matriz polimérica

biodegradável (Ray *et al.*, 2002). Enfim, esta maximização das propriedades nos nanocompósitos deve-se ao drástico aumento na superfície de contato entre as cargas e a matriz polimérica quando comparados aos compósitos convencionais (Zia, Bhatti e Bhatti, 2007; Khalil, Saeed e Ahmad 2008; Vladimirov *et al.*, 2006).

A escolha da carga utilizada é baseada nas aplicações e propriedades desejadas, bem como no custo. Existem diversos tipos de nanocargas adicionados a diferentes tipos de matrizes poliméricas. Os materiais utilizados na produção de um nanocompósito podem ser de natureza orgânica/orgânica, inorgânica/inorgânica ou inorgânica/orgânica (Esteves, Timmons e Trindade, 2004). Dentre as cargas mais estudadas e utilizadas estão os carbonatos, sendo carbonato de cálcio (CaCO_3) um dos mais utilizados (Yang *et al.*, 2006), óxidos metálicos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO e TiO_2), argila e alumino-silicatos (Waschburger, 2006). Carbonato de cálcio é muito utilizado para produção de nanocompósitos, provavelmente devido a sua abundância na natureza e baixo custo. Mas é comum de se encontrar na literatura problemas relacionados à dispersão de CaCO_3 na matriz polimérica (Gao *et al.*, 2010). Já o dióxido de titânio (TiO_2) é muito utilizado na produção de nanopartículas para indústria de revestimento e tintas (Waschburger, 2006).

Os nanocompósitos têm sido muito utilizados comercialmente na indústria de eletrônicos e na indústria de construção civil (Salahuddin *et al.*, 2010). Devido às propriedades dos nanocompósitos, bem como as diversas possibilidades de materiais de partida na produção dos mesmos, eles têm sido amplamente estudados visando o desenvolvimento de novos materiais com propriedades direcionadas às suas aplicações.

Neste cenário, insere-se este trabalho de pesquisa, que visa obter nanocompósitos de poliuretano pela técnica de polimerização *in situ*, usando como nanocarga dióxido de titânio.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi o estudo experimental da síntese de nanocompósitos de poliuretano preparados via reações de polimerização *in situ* adicionando como carga inorgânica o TiO_2 na forma nanoparticulada, nas proporções de 0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0%, 5,0%, 7,0% e 10% em relação à massa obtida do polímero puro, visando assim melhorar as propriedades físico-químicas destes materiais em relação às propriedades do polímero virgem.

2.1. Objetivos Específicos

- * estabelecer experimentalmente as condições reacionais (tempo de reação) adequadas para as reações de polimerização *in situ* entre a Poli(-caprolactona) diol e o 1,6-diisocianato de hexametileno utilizando o dibutil dilaurato de estanho como catalisador;

- * conduzir ensaios para avaliar se houve melhora significativa nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos;

- * com base nos resultados obtidos estabelecer qual a proporção polímero/carga que foi mais eficiente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Poliuretanos (PUs)

Otto Bayer e colaboradores da indústria de tintas I. G. Ferbenindustri, foram os primeiros a descobrir PUs, em 1937 na Alemanha, em resposta ao desafio da concorrência decorrentes de trabalhos com poliamidas e trabalhos com nylon pela E. I. DuPont. O êxito no desenvolvimento de poliamidas de alta massa molecular estimulou Bayer a investigar materiais semelhantes não abrangidos pela patente da E. I. DuPont. O trabalho inicial foi a reação de um isocianato alifático com uma diamina para formar poliuréia que era infusível e hidrofílica. Pesquisas subsequentes sobre o assunto demonstraram que a reação entre um isocianato e um glicol alifático produz novos materiais com propriedades diversas (Chattopadhyay e Raju, 2007).

O mercado de PUs vem crescendo e se tornou um mercado bilionário desde sua descoberta em 1937. Os PUs começaram a ser produzidos em escala industrial a partir de 1941 pela indústria de tintas I. G. Ferbenindustri, para um consumo mundial da ordem de 13,6 milhões de toneladas em 2005. Previsões indicaram consumo mundial de 16 milhões de toneladas em 2010, como pode ser visto na Tabela 1 (Vilar, 2010).

O Brasil teve suas primeiras fábricas de polióis e isocianatos instalados na década de 1970, desde então o mercado brasileiro de PUs cresceu até se tornar o de maior representação em toda América Latina. O mercado brasileiro de PUs produz em torno de 300.000 toneladas anuais distribuído em diversos seguimentos (Figura 1). Essa produção corresponde a 50% do comércio deste produto na América Latina e 70% no Mercosul (Vilar, 2010).

Tabela 1. Demanda mundial de PU por região e por produto (1000 t).

Região	2000	2005	2010
America do Norte	2946	3745	4114
América do Sul	475	470	568
Oriente Médio & África	491	796	1175
Ásia Pacífico	1143	1932	2300
China	1679	2910	4300
Europa Ocidental	2831	3.295	3.626
Europa Oriental	356	602	825
TOTAL	9923	13752	16907
Produto	2000	2005	2010
Espumas flexíveis	3672	4944	5942
Espumas rígidas	2290	3423	4419
CASE	3485	4792	5877
Ligantes	476	592	669
TOTAL	9923	13752	16907

(Vilar, 2010)

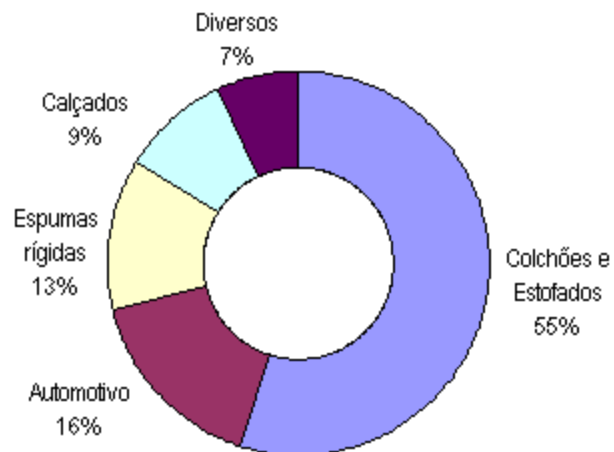


Figura 1. Consumo de PU por segmento no Brasil (Vilar, 2010).

3.1.1. Reação de formação de PUs

Os poliuretanos são formados através de uma reação de policondensação entre um diisocianato e um diol (Figura 2). Um dos motivos fundamentais para o sucesso das indústrias de PU ao redor do mundo é devido à versatilidade na seleção de materiais a partir de uma lista enorme de poliisocianatos e poliálcoois (geralmente diisocianatos e dióis) e extensores cadeia. A química envolvida na síntese de PU é centrada nas reações do isocianato (Chattopadhyay e Raju, 2007).

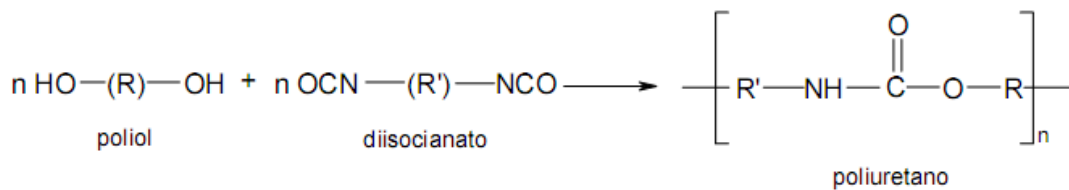


Figura 2. Reação de formação de PU (Lima, 2007).

As propriedades dos poliuretanos estão diretamente relacionadas aos materiais de partida utilizados nas suas sínteses. Desta forma, a escolha do tipo de isocianato e de poliol vai influenciar diretamente no comportamento físico-químico do PU produzido (Lima, 2007).

3.1.1.1. Poliuretano Termoplástico (TPU)

Poliuretano termoplástico pode ser descrito como um copolímero de bloco estrutural linear do tipo $(FR)_n$, onde F é o segmento flexível e R é um segmento rígido (Figura 3). Devido à grande variedade de propriedades entre o segmento flexível e o segmento rígido, separação de fases pode ser observada no TPU. A separação de fases ocorre devido à incompatibilidade intrínseca ou imiscibilidade termodinâmica entre os segmentos rígidos e flexíveis. Como o segmento rígido é composto por materiais polares, pode haver formação de ligações de hidrogênio entre o oxigênio da carbonila e o hidrogênio ligado ao nitrogênio do grupo uretano e portanto, tendem a se agrupar ou a se agregar em segmentos rígidos ordenados, contrariamente aos segmentos flexíveis que são amorfos. Ligações de hidrogênio

em PUs desempenham um papel vital na determinação de suas propriedades macroscópicas. A alta eletronegatividade do átomo de nitrogênio no grupamento uretano ou uréia desenvolve carga positiva parcial sobre o hidrogênio, que produz, assim, ligações de hidrogênio com o átomo de oxigênio vizinho. Em todos os casos, o átomo de hidrogênio do grupo NH das ligações uretano ou uréia é o doador de prótons, enquanto o grupo aceptor pode ser a carbonila do grupo imida, C=O do grupo uretano, C=O de uréias ou o átomo de oxigênio da ligação éster ou éter quando o poliéster ou poliéter estão presentes como o segmento flexível. O segmento rígido atua como uma carga (ou reforço) e como reticulador para restringir o movimento das cadeias do segmento flexível (Chattopadhyay e Raju, 2007).

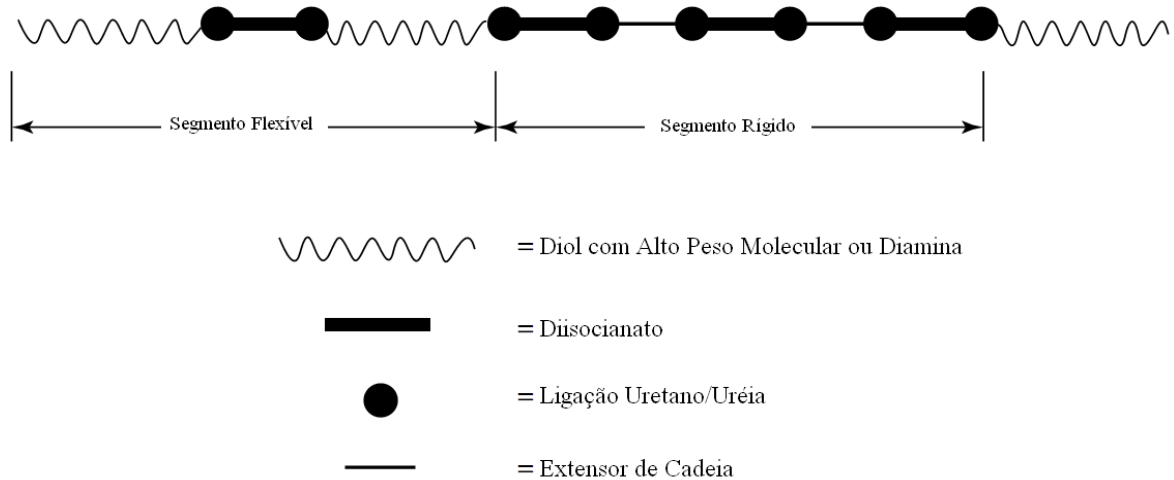


Figura 3. Estrutura da cadeia do TPU (modificado de Rogers e Long, 2003).

3.1.2. Isocianato

Isocianatos são produtos químicos altamente reativos e são capazes de criar vários produtos quimicamente diferentes quando combinados com grupos funcionais -OH e grupos funcionais -NH. As reações básicas de isocianatos com reagentes diferentes são mostrados na Figura 4 (Chattopadhyay e Raju, 2007).

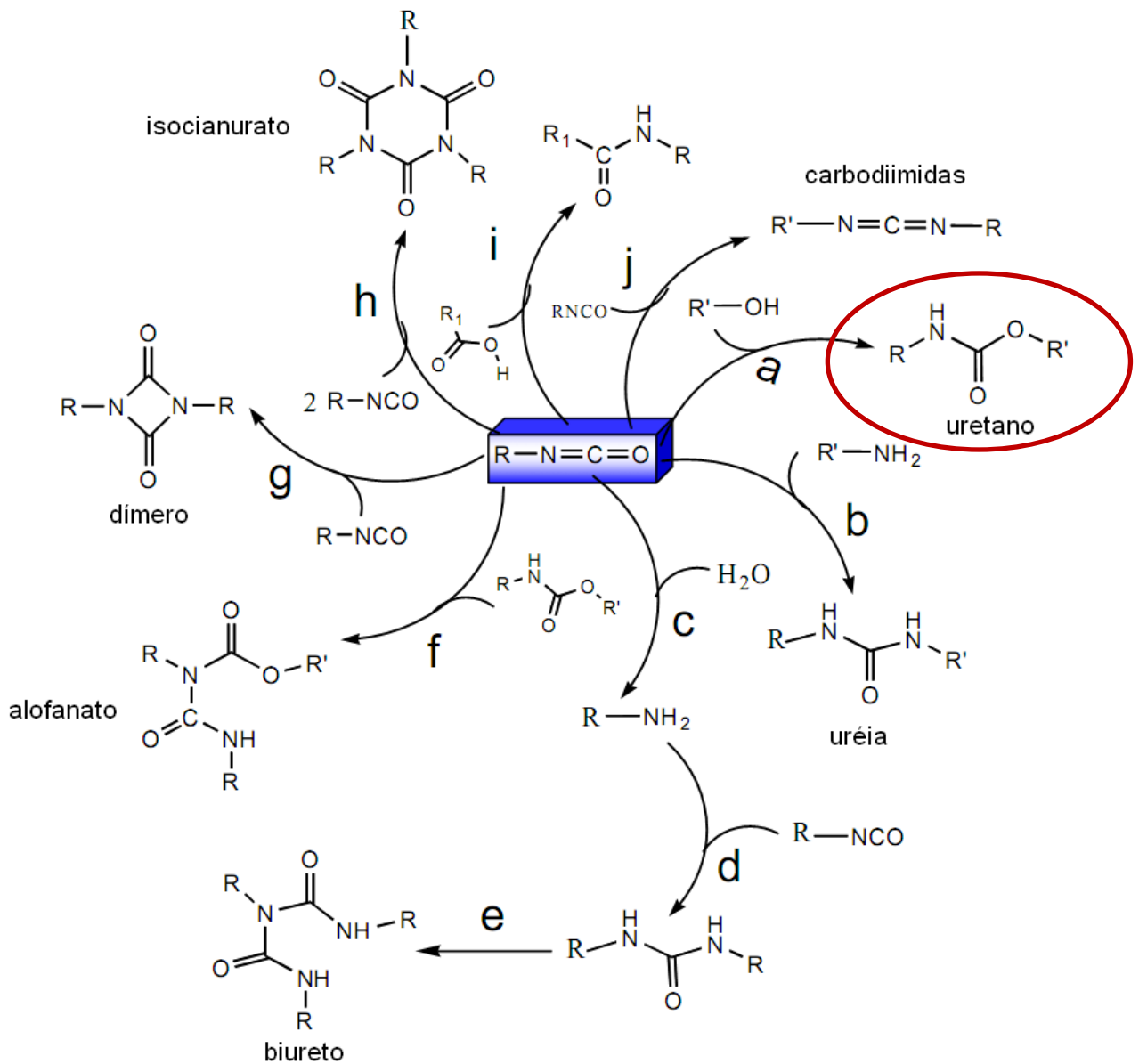
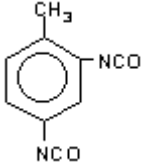
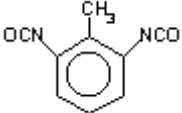
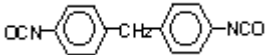
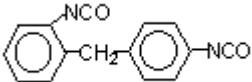
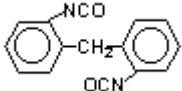
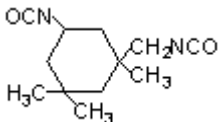
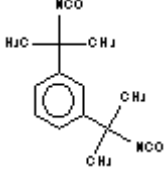
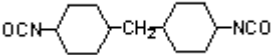


Figura 4. Reações básicas de isocianato com reagentes diferentes (modificado de Chattopadhyay e Raju, 2007).

Alguns dos isocianatos comerciais mais utilizados na fabricação de PUs estão relacionados no Quadro 1.

Quadro 1. Isocianatos comerciais.

Nome comercial	Fórmula	Estrutura
2,4-tolueno diisocianato (TDI)	$C_9H_6O_2N_2$	
2,6-tolueno diisocianato (TDI)	$C_9H_6O_2N_2$	
4,4'-difenil metano diisocianato (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	
2,4'-difenil metano diisocianato (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	
2,2'-difenil metano diisocianato (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	
1,6-diisocianato de hexametileno (HDI)	$C_8H_{12}O_2N_2$	$OCN-(CH_2)_6-NCO$
Isoforona diisocianato (IPDI)	$C_{12}H_{18}O_2N_2$	
Meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI)	$C_{14}H_{16}N_2O_2$	
4,4'-dicrolohexilmetano diisocianato (HMDI)	$C_{15}H_{22}O_2N_2$	

(Modificado de Vilar, 2010)

3.1.3. Polioli

O componente polioli do PU pode ser um poliéter polifuncional (por exemplo, polipropilenoglicol, polietilenoglicol, ou policaprolactona diol), poliéster polioli, polioli acrílico, polióis de policarbonato, ou misturas destes. Os reagentes de baixa massa molecular resultam em polímeros com alta rigidez por causa da alta concentração de grupos uretano (Chattopadhyay e Raju, 2007).

3.1.3.1. Policaprolactona

Poliuretanos segmentados contendo policaprolactona (Figura 5) como um segmento flexível, podem ser preparados tanto com diisocianatos alifáticos ou aromáticos. Recentemente, poliuretanos com base de poliéster, como aqueles baseados em policaprolactona, estão sendo investigados para fins de engenharia de tecidos. Isso é motivado pelo fato de que grupos éster são suscetíveis à hidrólise enzimática e química (Chan-Chan *et al.*, 2010).

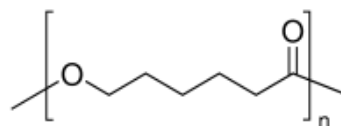


Figura 5. Policaprolactona.

3.1.4. Catalisador

Catalisadores desempenham um papel importante nas reações dos isocianatos. Vários catalisadores, como aminas terciárias e compostos organometálicos aceleram a formação de uretanos, bem como de uréias. Alguns dos catalisadores mais comumente utilizados são, entre as aminas terciárias, trietilamina (TEA), dimetilnilina, tripropilamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilpiperazina, N,N-dimetilciclo-hexilamina, N,N,N,N-tetrametilmetanodiamina, entre outros. A eficiência catalítica de aminas terciárias, depende da atividade química e da estrutura do catalisador. Por exemplo, o aumento da basicidade de aminas terciárias aumenta a atividade catalítica (Chattopadhyay e Webster, 2009). Dentre os catalisadores comerciais estão DABCO (1,4-diazo-biciclo-[2,2,2]-octano) e

o DBTDL (dibutil dilaurato de estanho (IV)) (Figura 6), sendo que os sistemas mais utilizados na indústria são os baseados em estanho (Sn) (Lima, 2007).

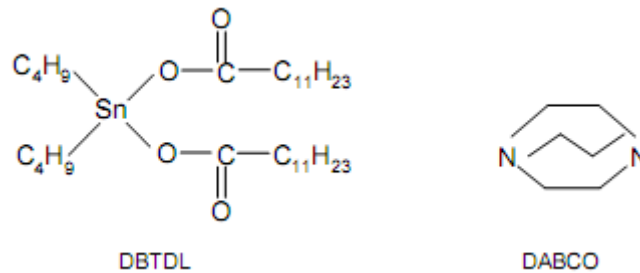


Figura 6. Catalisadores comerciais utilizados na síntese de PUs (Lima, 2007).

3.1.5. Nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais de grande interesse científico, e a obtenção destes é uma prática industrial emergente. Quando o primeiro material híbrido, produzido a partir de cargas naturais e de polímeros foi apresentado ao público na década de 90, uma grande oportunidade de mercado foi prevista. Para se ter uma idéia, em 2001 foi feita uma estimativa de receita de mercado de quatro bilhões de dólares, só nos EUA, a ser alcançada em 2010. Entretanto apesar destas excelentes perspectivas mercadológicas, os resultados esperados ainda não foram alcançados devido as dificuldades no processo de produção destes nanocompósitos poliméricos. Isto tem despertado a curiosidade dos pesquisadores, principalmente quando se relaciona com polímeros comercialmente muito utilizados, como por exemplo os poliuretanos (Pfaendner, 2010).

Compósitos são materiais heterogêneos compostos por dois (ou mais) materiais individuais, podendo ou não ser poliméricos, nos quais um dos componentes é descontínuo (chamado de carga ou reforço) e outro é contínuo (chamado de matriz). Devido a característica heterogênea dos compósitos, os materiais que o compõem não se descaracterizam completamente e as propriedades do conjunto (carga e matriz) são superiores às de cada componente para uma determinada aplicação. Já os nanocompositos são compósitos que consistem de partículas nanométricas inseridas em algum tipo de matriz (Callister, 2002; Silva, 2010).

Cargas são frequentemente adicionadas aos polímeros para melhorar as propriedades da matriz. Dentre os materiais utilizados como carga encontram-se farinha de madeira, sílica, argila, talco, e até mesmo alguns polímeros. Os tamanhos de partículas vão de 10 nm até dimensões macroscópicas. Mas também são comuns os casos em que as cargas são materiais de baixo custo utilizados com a finalidade de substituir algum volume do polímero (mais caro), reduzindo o custo do produto final (Callister, 2005).

O uso generalizado de polímeros comuns, tais como poliolefinas, nylons, poliésteres e poliuretanos está relacionado com suas principais características, como peso leve, fácil fabricação e processabilidade bem como excelente durabilidade e custo relativamente baixo. Um desafio importante na ciência de polímeros é ampliar a janela de aplicação de tais materiais, mantendo as características acima, e melhorando suas propriedades físico-químicas (Berta *et al.*, 2006). Dessa forma, uma das maneiras de se melhorar as citadas propriedades é a adição de compostos orgânicos ou inorgânicos a uma matriz polimérica. Porém nem toda mistura física de uma carga e uma matriz forma um nanocompósito. Em sistemas imiscíveis, a atração física fraca entre o componente orgânico e o componente inorgânico leva a propriedades mecânicas relativamente inferiores ao desejado. Além disso, a aglomeração de partículas tende a produzir materiais mais fracos. Assim, quando o polímero é incapaz de intercalar entre as lamelas de um silicato, por exemplo, um composto de fases separadas é obtido, cujas propriedades são semelhantes as dos microcompósitos tradicionais (Pavlidoua e Papaspyrides, 2008). Uma das primeiras aplicações de nanocompósitos na indústria das quais se tem registro ocorreu em 1986 pela Toyota Motor Corp. (TMC), que obteve sucesso na criação de um material híbrido entre o nylon-6 e a argila montmorilonita (nylon-6-clay hybrid ou NCH) (Kawasumi, 2004).

Dois tipos de nanocompósitos polímeros/argila podem ser obtidos, dependendo do método de preparação e da natureza dos componentes utilizados. Estes dois tipos de nanocompósitos são representados na Figura 7 (Pavlidoua e Papaspyrides, 2008).

Estruturas intercaladas são formadas quando uma única (ou mais), cadeia polimérica está intercalada entre as camadas do silicato (argila). O resultado é uma estrutura multicamada bem ordenada, de camadas com uma distância repetida entre elas. A intercalação fica com menos de 20-30 Å de separação entre as plaquetas. Por outro lado, as estruturas esfoliadas são obtidas quando as camadas de argila são bem separadas uma da outra e individualmente dispersas na matriz polimérica. Neste caso, o polímero separa as plaquetas de argila por 80-100 Å ou mais. Ou seja, a expansão interlamelar é comparável ao raio de rotação do polímero e não o de uma cadeia estendida, como no caso dos híbridos intercalados (Pavlidoua e Papaspyrides, 2008) .

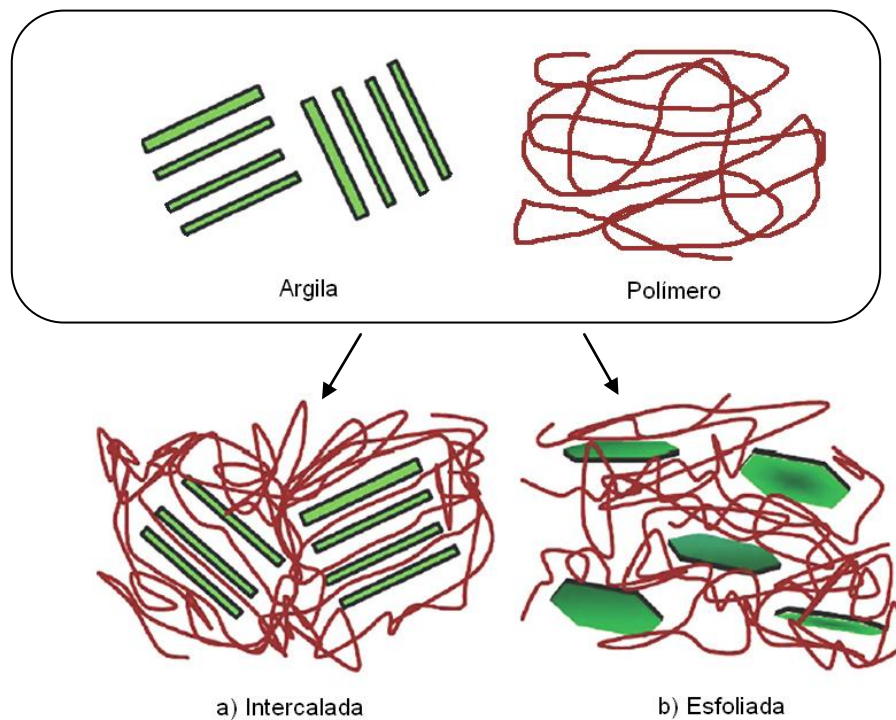


Figura 7. Ilustração esquemática de dois tipos diferentes de nanocompósitos polímero/silicato, a) nanocompósitos intercalados e b) nanocompósitos esfoliados (modificado de Pavlidoua e Papaspyrides, 2008).

A configuração da esfoliação é de particular interesse porque maximiza as interações polímero-argila deixando toda a superfície das camadas da carga disponíveis para o polímero. Isso leva a mudanças mais significativas nas propriedades físicas e mecânicas. Na verdade, é geralmente aceito que os sistemas esfoliados geram melhores propriedades mecânicas que os sistemas intercalados. A dispersão completa de nanocamadas de argila em um polímero otimiza o número

disponível de elementos de reforço para suportar uma carga aplicada e impedir que o material se rompa (Pavlidoua e Papaspyrides, 2008).

Além da argila, outra carga que apresenta significativa importância para a classe dos nanocompósitos é o TiO_2 . E como o poliuretano termoplástico pode ser descrito como um copolímero de bloco estrutural linear do tipo $(FR)_n$, onde F é o segmento flexível e R é um segmento rígido, a interação das nanopartículas de TiO_2 com a matriz polimérica também vai depender da distância entre os segmentos rígidos e da razão F/R. Se a cadeia polimérica possuir alto teor de segmentos rígidos poderão se formar lacunas entre polímero e carga (Figura 8), prejudicando as propriedades do material.

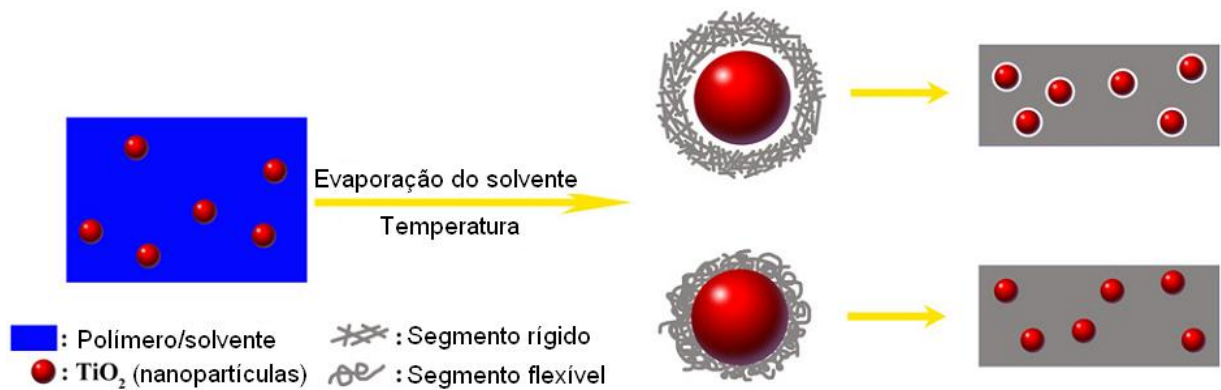


Figura 8. Ilustração esquemática de possíveis morfologias de nanocompósitos PU/ TiO_2 (modificado de CHEN *et al.*, 2011).

3.1.5.1. Dióxido de Titânio

Titânio é o nono elemento mais abundante na crosta da Terra. Dióxido de titânio, que é o composto mais comum de titânio é conhecido por existir em várias formas, entre elas as mais abundantes são rutílio (tetragonal), anatásio (tetragonal) e brooquita (ortorrômbico) e pode ser preparado por combinação direta entre titânio e oxigênio, por tratamento de sais de titânio e por reações de compostos inorgânicos voláteis de titânio com oxigênio. A fase brooquita é estável apenas a temperaturas muito baixas e, portanto, não é tão útil na prática. Rutílio é obtida após calcinação a altas temperaturas e as suas propriedades fundamentais, como as propriedades elétricas, ópticas e térmicas são bem estudadas. Em contraste, as

propriedades da forma anatásio não são tão bem compreendidas. TiO_2 é insolúvel em água, comercializado na forma de pó branco, possui ponto de fusão de aproximadamente 1855°C , e excelente estabilidade térmica (Reddy, Manorama e Reddy, 2002; Merck, 1989).

As propriedades das nanopartículas de dióxido de titânio são uma função da estrutura cristalina, do tamanho e da morfologia da partícula (Reyes-Coronado *et al.* 2008). TiO_2 é frequentemente usado em muitas aplicações que vão desde anticorrosivos, revestimentos de auto-limpeza, tintas em células solares e fotocatalisadores. Materiais nanoestruturados de TiO_2 surgiram recentemente. Tais materiais incluem nanopartículas esféricas, nanotubos, nanofolhas e nanofibras. Apenas no final da década de 1990 os nanotubos de TiO_2 começaram a ser sintetizados. Existem três abordagens gerais para a síntese de TiO_2 e de nanotubos de titanato, a síntese química, a eletroquímica (por exemplo, anodização de Ti), e o método alcalino hidrotérmico (Bavykin, Friedrich e Walsh 2006).

TiO_2 é uma nanopartícula interessante porque não só é capaz de causar a degradação fotocatalítica de matéria orgânica, mas também pode retardar o fotoenvelhecimento do PU resultante da absorção de luz ultravioleta. Em geral, incorporação de absorvedores de UV, como o negro de fumo e TiO_2 é uma forma eficaz para melhorar a resistência UV de polímeros. Considerando que o negro de fumo não é adequado para produtos de cor clara, TiO_2 torna-se um opacificante ideal para retardar o fotoenvelhecimento da PU. É interessante notar que, apesar do TiO_2 ser capaz de absorver UV e conferir proteção significativa de UV por causa da atenuação rápida oferecida, a interação entre a radiação UV e a superfície do TiO_2 pode gerar radicais livres que podem degradar alguns polímeros (Chen *et al.*, 2007a). Especialmente em sua forma cristalina anatásio, TiO_2 pode exercer forte poder oxidante e produzir radicais livres altamente reativos. Em muitas aplicações, é necessário controlar a atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 . Entre as diferentes técnicas utilizadas para modificar as nanopartículas, o método de tratamento com silano oferece boas vantagens, como baixo custo, simplicidade e baixas temperaturas de processamento. Mirabedini *et al.* (2011) afirma que a atividade fotocatalítica de nanopartículas modificadas com silano pode ser efetivamente suprimida em comparação com nanopartículas de TiO_2 não tratado.

Há um interesse crescente no desenvolvimento de nanocompósitos constituídos de polímeros orgânicos e nanopartículas de dióxido de titânio. Isto é baseado em características positivas percebidas nesses nanocompósitos. Tais características incluem o desempenho mecânico, comportamento dielétrico, propriedades térmicas, favorecimento à biodegradabilidade, propriedades ópticas, efeito bactericida, características magnéticas e de permeação (Reijnders, 2009). Na indústria de revestimentos, o processo de moagem mecânica vibratória é usado para preparar pós nanocristalinos de TiO_2 para aplicação como nanocargas (Chattopadhyay e Raju, 2007).

Compósitos polímero/ TiO_2 foram sintetizados com sucesso com diversas matrizes poliméricas, tais como policarbonato (Imai *et al.*, 2009), polipirrol (Mahmoudian, Basirun e Alias, 2011), epóxi (Xian, Walter e Hauptert 2006), poliéster (Mihailovic *et al.*; 2010), poliacrilato (Jiang *et al.* 2011), poli (metacrilato de metila) (Patra *et al.*, 2011), poliimida (Shi *et al.*, 2011; Liaw e Chen, 2007), poliestireno (Song *et al.* 2008), polianilina (Zhang, Liu e Su, 2006) e poliuretano (Sabzi *et al.* 2009; Che, Jin e Lee, 2010; Chen *et al.*, 2007a; Kasanen, Suvanto e Pakkanen, 2011; Mirabedini, 2011).

Observa-se que quando são utilizadas nanopartículas de TiO_2 em nanocompósitos com polímeros orgânicos, pode haver um aumento substancial na degradabilidade sob irradiação solar ou UV, em comparação com os polímeros puros. Entretanto, existe uma dualidade de opiniões quanto a toxicidade e a não-toxicidade deste composto para os seres humanos e o meio ambiente (Reijnders, 2009).

De acordo com Chen *et al.* (2007a) a forma rutílio de nanopartículas de dióxido de titânio, juntamente com alta opacidade e baixa foto-atividade, mostra-se um protetor eficaz para o PU contra radiação UV. A forma anatásio também serve como opacificante, mas atua como um fotocatalisador eficaz. Para aproveitar o efeito de proteção UV do rutílio e o efeito fotocatalítico da anatásio, pode-se adicionar a nanopartícula apropriada de TiO_2 em um polímero, seja para criar proteção constante para aplicações no exterior e melhorar a vida útil dos produtos,

ou com o propósito de acelerar a degradação de polímeros para reduzir impacto ambiental.

O mecanismo de fotooxidação do PU consiste na oxidação fotoquímica direta por uma oxidação induzida em átomos de carbono na posição α de grupos N-H uretânicos e a formação de grupos hidroperóxidos primários, que são decompostos em radicais alcoxi e hidroxila. Moléculas de TiO_2 podem gerar várias espécies ativas de oxigênio, que atacam as cadeias de polímero vizinhas para retirar átomos de hidrogênio formando radicais, e depois produzir derivados de hidroxila e intermediários de carbonila levando a clivagem da cadeia (Chen *et al.*, 2007a).

3.1.5.2. Polimerização *in situ*

Para a produção de nanocompósitos poliméricos, existem três métodos conhecidos, o primeiro é por extrusão da matriz polimérica com a nanocarga, o segundo seria através da solubilização do polímero em um solvente seguido da adição da carga nesta solução e o terceiro seria a polimerização *in situ* que foi o primeiro método usado para sintetizar nanocompósitos de polímero/argila. Nesta técnica, o silicato é inchado por um monômero líquido ou uma solução do monômero. O monômero migra para entre as camadas do silicato, de modo que a reação de polimerização pode ocorrer entre as camadas intercaladas, acontecendo assim a esfoliação da argila (Pavlidoua, 2008). No caso do TiO_2 , a polimerização (*in situ*) ocorre ao redor das nanopartículas de TiO_2 (Figura 8) (Chen *et al.* 2011).

3.1.5.3. Propriedades térmicas dos nanocompósitos

As propriedades de nanocompósitos poliméricos são na sua maioria uma simples combinação das propriedades das nanopartículas inorgânicas incorporadas e da matriz polimérica, embora, às vezes o aparecimento de características completamente novas pode ocorrer. As propriedades destes nanocompósitos são influenciadas pelo tipo, tamanho, forma e concentração das partículas incorporadas, bem como sua interação com a matriz (Džunuzović *et al.*, 2009).

Quando aquecidos os nanocompósitos poliméricos apresentam uma taxa reduzida de propagação de calor em sua matriz em relação ao polímero virgem. O mecanismo pelo qual isso acontece não é totalmente claro. Uma possibilidade é a de que as propriedades de barreira dos nanocompósitos seriam responsáveis por esta melhoria. Propriedades de barreira podem incluir a barreira térmica e a barreira de transporte de massa, o que atrapalha a permeabilidade/difusividade e consequente liberação dos produtos da degradação do polímero. Simulações de dinâmica molecular da degradação térmica de polipropileno confinado em escala nanométrica apoiam esta hipótese de mecanismo (Zhu *et al.*, 2001). Xiong *et al.* (2004) afirma que a taxa de degradação térmica dos nanocompósitos se torna um pouco mais lenta em comparação com a do PU puro, indicando uma melhoria da estabilidade térmica dos PUs porque o material inorgânico atua impedindo que o calor se expanda rapidamente pela matriz reduzindo a degradação.

De acordo com Džunuzović *et al.* (2009) o deslocamento da T_g (temperatura de transição vítrea) para temperaturas mais altas após a incorporação de nanopartículas de TiO_2 em uma matriz de poliestireno pode ser explicado pela adsorção de segmentos de poliestireno na superfície das nanopartículas de TiO_2 , o que consequentemente leva à restrição da mobilidade das cadeias do polímero. O aumento na temperatura de degradação dos nanocompósitos em relação ao polímero puro é justificado da mesma forma.

Gao *et al.* (2010) diz que as propriedades térmicas de poliuretano podem ser melhoradas significativamente pela incorporação de nanopartículas de $CaCO_3$. Quando adicionado a uma matriz polimérica o $CaCO_3$ pode atuar limitando o movimento das cadeias de polímero, atuar como isolante térmico e também criando uma barreira de transporte de massa para os produtos voláteis gerados durante a decomposição do compósito, o que resulta em um atraso na degradação térmica.

O TiO_2 em uma matriz poliuretânica age como um isolante criando uma camada de cobertura ou proteção térmica, evitando a decomposição direta do poliuretano pelo calor. Além disso, as partículas de TiO_2 quando em escala nanométrica oferecem uma maior área superficial melhorando o efeito desta cobertura térmica (Chen *et al.*, 2007a). Por análise termogravimétrica Chen *et al.*

(2007a) afirma também que a temperatura inicial de decomposição (T_{pico}) dos nanocompósitos não apresentou variação significativa com o aumento do teor de TiO_2 , mas ao atingir 40 % de perda de massa (a aproximadamente 300°C) o material começou a apresentar uma maior resistência térmica em função do aumento da razão mássica TiO_2 /poliuretano no material. Este aumento na estabilidade térmica pode resultar da alta estabilidade térmica do TiO_2 e dos pontos de reticulação entre poliuretano/ TiO_2 , que limitam o movimento das cadeias do poliuretano.

3.1.5.4. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos

O desempenho mecânico dos polímeros pode ser significativamente melhorado mediante a incorporação de nanopartículas inorgânicas. Por exemplo, a rigidez e tenacidade de polipropileno (PP) pode ser aumentada pela adição de nanopartículas de carbonato de cálcio (CaCO_3) (Lin *et al.*, 2010).

De acordo com Ayres e Oréface (2007) é possível alcançar melhorias significativas em nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila, atingindo um aumento de aproximadamente 20% na tensão de ruptura dos nanocompósitos em relação ao polímero puro sem redução significativa do alongamento na ruptura.

Zhang *et al.* (2011) afirma que alcançou um aumento de 100% no módulo de Young para um nanocompósito de matriz poliuretânica com a adição de 10% (em massa) de sílica como reforço inorgânico. Isso sem que o material apresentasse perda no seu alongamento, ou seja, por análise de tensão-deformação ficou clara a obtenção de um material com maior resistência à deformação. Esta melhora nas propriedades mecânicas pode resultar da interação interfacial entre matriz e carga devido à ligações de hidrogênio.

O módulo de armazenamento é uma medida da energia (mecânica) que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica (Cassu e Maria, 2005). Zhang *et al.* (2011) apresentou valores superiores de módulo de armazenamento para nanocompósitos

poliuretano/sílica em relação ao polímero puro na região borrachosa (temperaturas acima da T_g). Eles demonstraram também que os nanocompósitos apresentaram um aumento em seu valor da T_g . Este aumento foi devido ao confinamento das cadeias do poliuretano reduzindo assim a sua mobilidade. Este confinamento ocorre em função da proximidade entre a matriz e as nanopartículas. Contudo o valor da T_g sofreu diminuição quando adicionado uma grande quantidade de sílica pois predominam interações carga/carga e não carga/polímero. Sabzi *et al.* (2009) afirma que alcançou um aumento de aproximadamente 8°C na T_g (determinada a partir da posição do pico da $\text{Tan } \delta$) de nanocompósitos de matriz poliuretânica com a adição de TiO_2 com superfície modificada com amino trimetoxi propil silano (Figura 9).

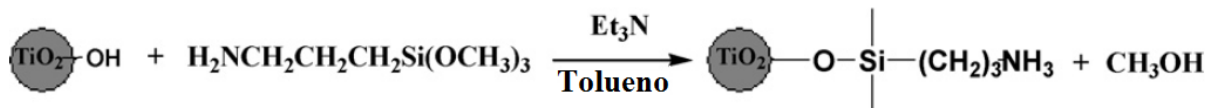


Figura 9. Esquema de reação para a preparação de partículas TiO_2 modificadas com amino trimetoxi propil silano (modificado de Sabzi *et al.* 2009).

Sabzi *et al.* (2009) mostra também que foi alcançado um aumento do módulo de armazenamento em ambas as regiões, vítrea (de 323 MPa no polímero puro para 544 MPa no polímero com 1% de TiO_2 tratado) e borrachosa (de 0,26 MPa no polímero puro para 1,93 MPa no polímero com 1% de TiO_2 tratado) com adição de nano- TiO_2 , isso significa a ocorrência de um efeito de reforço em ambas as regiões (vítrea e borrachosa). Além disso, o aumento do módulo de armazenamento é mais proeminente na região borrachosa quando comparada com a da região vítrea. Esta é uma grande vantagem para um nanocompósito que será capaz de manter o módulo elevado mesmo em temperatura acima de T_g .

Nanopartículas de TiO_2 são rígidas e têm um módulo mais elevado do que o poliuretano puro, então ambos módulo de armazenamento e alongamento na ruptura do poliuretano são afetados pela sua inclusão na matriz. Sabzi *et al.* (2009) afirma também ter alcançado um aumento de aproximadamente 49 % no módulo de Young do nanocompósito com adição de 3 % de TiO_2 em relação ao poliuretano puro.

Mirabedini *et al.* (2011) descreveram uma melhoria no comportamento mecânico do nanocompósito PU/TiO₂, no qual o TiO₂ passou pelo processo de modificação com amino trimetoxi propil silano (Figura 9). Este demonstrou um aumento de aproximadamente 40 % no módulo de Young do material sintetizado. Ambos Sabzi *et al.* (2009) e Mirabedini *et al.* (2011) não utilizaram o processo de polimerização *in situ*, mas sim o processo de mistura pós polimerização com a utilização de um solvente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Introdução

As sínteses dos nanocompósitos foram realizadas a partir da reação entre a PCL (MM= 2.000 g/mol, Acros Organics) e o HDI (Merck) na razão molar NCO/OH 1,1:1. DBTDL (Miracema-Nuodex Ind.) foi utilizado como catalisador (0,1% em relação à massa dos reagentes), etilmetilcetona (Merck) foi utilizado como solvente (aproximadamente 100 mL). Dióxido de titânio (Merck) nanoparticulado (aproximadamente 160 nm) foi adicionado como carga nas proporções 0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0%, 5,0%, 7,0% e 10,0% em massa em relação ao polímero puro. O TiO₂ foi disperso em etilmetilcetona em um aparelho de ultra-som por 60 min e então foram feitas as reações de polimerização *in situ*, sem nenhum outro tipo de tratamento no TiO₂.

4.2. Sistema utilizado

O sistema reacional utilizado (Figuras 10 e 11) foi um reator de vidro de 500 mL com cinco aberturas, as quais foram acopladas agitação mecânica, termopar para controle de temperatura (40°C), sistema de refluxo, funil de adição para solvente e entrada para retirada de alíquotas em diferentes tempos de reação.



Figura 10. Visão frontal do sistema reacional utilizado.

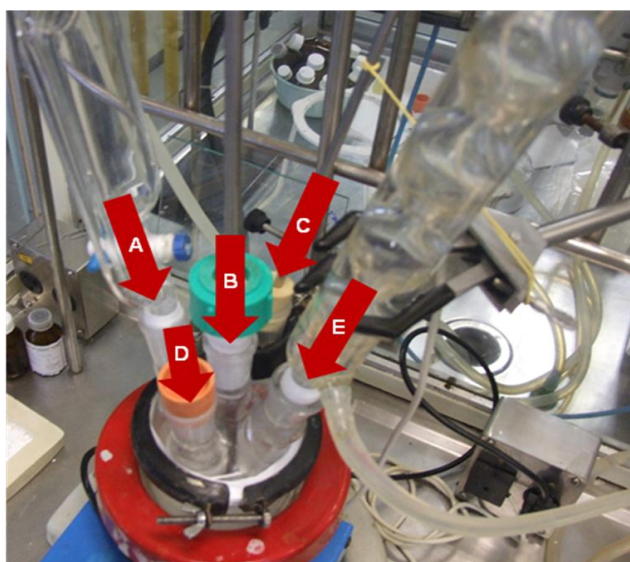


Figura 11. Sistema reacional com: A) funil de adição com entrada de N_2 acoplado, B) agitador mecânico, C) termopar, D) abertura para retirada de alíquotas e E) condensador com saída de N_2 acoplado.

4.3. Condições utilizadas para a síntese do PU e dos nanocompósitos

As reações foram feitas em uma única etapa e conduzidas em atmosfera inerte de nitrogênio (Air Products 99,9% de pureza). O sistema foi mantido em refluxo sob agitação a aproximadamente 40°C por 2h30min, retirando-se alíquotas nos tempos reacionais de 1h, 1h30min, 2h e 2h30min para acompanhamento da reação e verificação do teor de NCO para determinar o tempo de polimerização.

4.4. Caracterização dos reagentes e nanocompósitos sintetizados

4.4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para acompanhar o desenvolvimento das reações, bem como para caracterizar os reagentes utilizados e o material sintetizado foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, PerkinElmer FTIR spectrometer model Spectrum 100) no intervalo de 4000 à 550 cm^{-1} . Os nanocompósitos sintetizados foram solubilizados em tetrahidrofurano (THF) para análise com o acessório de refletância total atenuada (ATR) utilizando uma célula de seleneto de zinco.

Para a caracterização do TiO_2 , 2 mg de amostra foi misturada a 500 mg de KBr (previamente seco em estufa a 100°C por 24h). Esta mistura (amostra + KBr) foi moída e homogeneizada. A pastilha foi preparada utilizando-se aproximadamente 150 mg da mistura, sendo esta comprimida por uma prensa modelo Specac com 0,5 toneladas e sob vácuo.

4.4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Utilizou-se a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) com um equipamento TA Instruments modelo Q20, em um intervalo de temperatura de -90°C a 220°C, a fim de comparar as diferentes propriedades dos nanocompósitos sintetizados, tais como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c). As análises por DSC foram realizadas em dois ciclos, com taxa de 10°C/min no aquecimento e 5°C/min no resfriamento. Pesou-se aproximadamente 18 mg de amostra em panela hermética de alumínio.

4.4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para as análises de resistência à decomposição térmica foi utilizado um aparelho SDT TA Instruments modelo Q600. Os ensaios foram realizados em um intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 20 °C/mim. Para as análises termogravimétricas foi utilizado aproximadamente 10 mg de amostra.

4.4.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Após as reações os materiais foram secos em temperatura ambiente por aproximadamente três dias. Só então os materiais foram fundidos em estufa a 120°C por duas horas com o objetivo de se preparar os filmes para as análises dinâmico-mecânicas.

Os ensaios de transição vítrea (T_g), módulo de armazenamento, tensão-deformação e deformação-recuperação (*creep-recovery*) foram realizados em um equipamento de análise dinâmico-mecânica (DMA Q800 da TA Instruments) a partir de corpos de prova (filmes) de formato retangular (15 mm de comprimento, 6,5 mm de largura e 0,45 mm de espessura). Os ensaios de tensão-deformação foram feitos em triplicata para que fosse possível a determinação do módulo de Young e os respectivos desvios padrões. Para os ensaios de T_g trabalhou-se na faixa de -90 a 30°C, com taxa de 5°C/min. Adotamos como T_g o pico máximo da $\tan \delta$ (amortecimento mecânico). Os ensaios de tensão-deformação e deformação-recuperação foram feitos em temperatura de 25°C.

4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise morfológica dos nanocompósitos, bem como para análise das dimensões das cargas e dispersão das mesmas na matriz polimérica, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no modo de Elétrons Retroespalhados (BSE) com um equipamento Philips modelo XL 30 com auxílio de

um Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersa (EDS), disponível no Centro de Microscopia e Microanálises (CEMM) da PUCRS.

4.4.6. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Os testes para a determinação da massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e distribuição de peso molecular, foram realizados por cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando um cromatógrafo equipado com uma bomba isocrática-1515 (eluente: tetrahidrofurano (THF), fluxo: 1mL/min) e detector de índice de refração -2414 da Waters Instruments com coluna Styragel.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foi realizado o estudo das reações de polimerização *in situ* para obtenção de nanocompósitos de poliuretano/TiO₂. Por este método tornou-se possível avaliar as melhores condições reacionais, como temperatura, tempo de reação e proporção mássica de carga adicionada, visando obter um material com propriedades físico-químicas superiores quando comparado aquelas do polímero virgem.

5.1. Resultados e discussões

5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O PU puro, os nanocompósitos e o TiO₂ foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier sendo feita a atribuição das bandas em comparação aos valores das frequências características para os grupos existentes nos materiais de acordo com a literatura (Lima, 2007; Oliveira, 2008; Sabzi et al., 2009; Chen et al., 2007a; Chen et al., 2007b).

A Figura 12 (A) mostra o espectro do TiO₂ no qual é possível visualizar a presença de uma banda em 3430 e outra em 1635 cm⁻¹ que correspondem a grupos hidroxila na superfície do TiO₂. As bandas em 700, 643 e 550 cm⁻¹ são características do TiO₂ na forma cristalina anatásio (Chen et al., 2007b). A Figura 12 (C) apresenta o espectro do PU puro sintetizado onde é possível visualizar que a banda característica do grupo N=C=O livre em torno de 2250 cm⁻¹ não é encontrada no espectro do PU puro, confirmando a reação total entre os grupos N=C=O do diisocianato com os grupos hidroxila da policaprolactona diol.

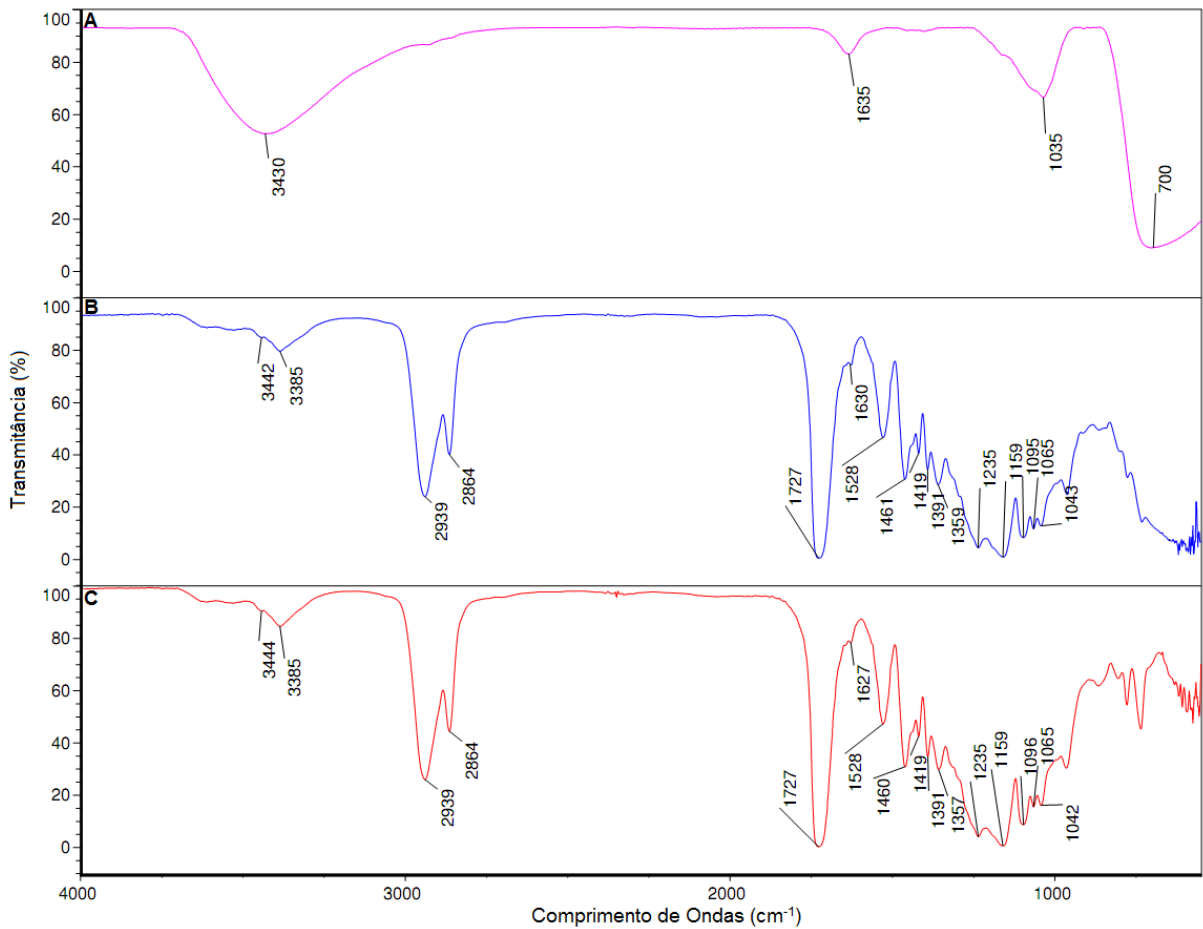


Figura 12. Espectro no IV de A) TiO_2 comercial, B) PU/10% TiO_2 e C) PU puro.

As bandas nas regiões de 3444 e 3385 cm^{-1} correspondem a grupos N-H da ligação uretânica. Nos comprimentos de onda de valor 2939 e 2864 cm^{-1} é possível identificar o grupo CH_2 com diferentes modos vibracionais. A banda em 1727 cm^{-1} é característica do grupo C=O da ligação uretânica. Na região de 1528 cm^{-1} observa-se a banda característica dos grupos CN e NH uretânicos. O grupo CO-O do grupamento uretânico pode ser identificado pela presença do pico em 1235 cm^{-1} . Nas regiões em 1096, 1065 e 1042 cm^{-1} se observa as bandas correspondentes à presença dos grupos N-CO-O e C-O-C uretânicos. Observa-se também um pico na região de 1159 cm^{-1} correspondente ao grupamento C-O-C presente no segmento flexível da cadeia polimérica (Figura 12 C).

Na Figura 12 (B) é visível uma alteração na região entre 700 e 550 cm^{-1} (pico característico do TiO_2) no espectro do compósito, mostrando a incorporação do TiO_2 no PU. Foi observado também o desaparecimento das bandas do TiO_2 referente

aos grupos hidroxila presentes na superfície do mesmo. De acordo com a literatura (Sabzi *et al.* 2009), e com a análise por infravermelho (Figura 12 A), o TiO_2 comercial apresenta grupos hidroxila na sua superfície e isso pode resultar em uma competitividade entre o PCL e o TiO_2 em relação ao diisocianato, diminuindo o rendimento da reação de polimerização. Com o intuito de se confirmar a reatividade do TiO_2 , foi feita uma reação entre o HDI e o TiO_2 nas mesmas condições reacionais utilizadas na síntese dos compósitos, com um único diferencial, não se adicionou o PCL. Após a reação foi realizada análise por FTIR do produto obtido e foi possível evidenciar que houve interação entre o HDI e o TiO_2 (Figura 13). Na Figura 13 se observa que o pico característico do TiO_2 sofreu uma alteração de 700 para 681 cm^{-1} , a ausência da banda do grupamento $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ em 2261 cm^{-1} , a presença bandas específicas do grupo CH_2 em 2933 e 2859 cm^{-1} e a formação de uma nova banda em 3324 cm^{-1} da ligação $\text{N}-\text{H}$ indica que possivelmente houve interação entre a carga e o HDI.

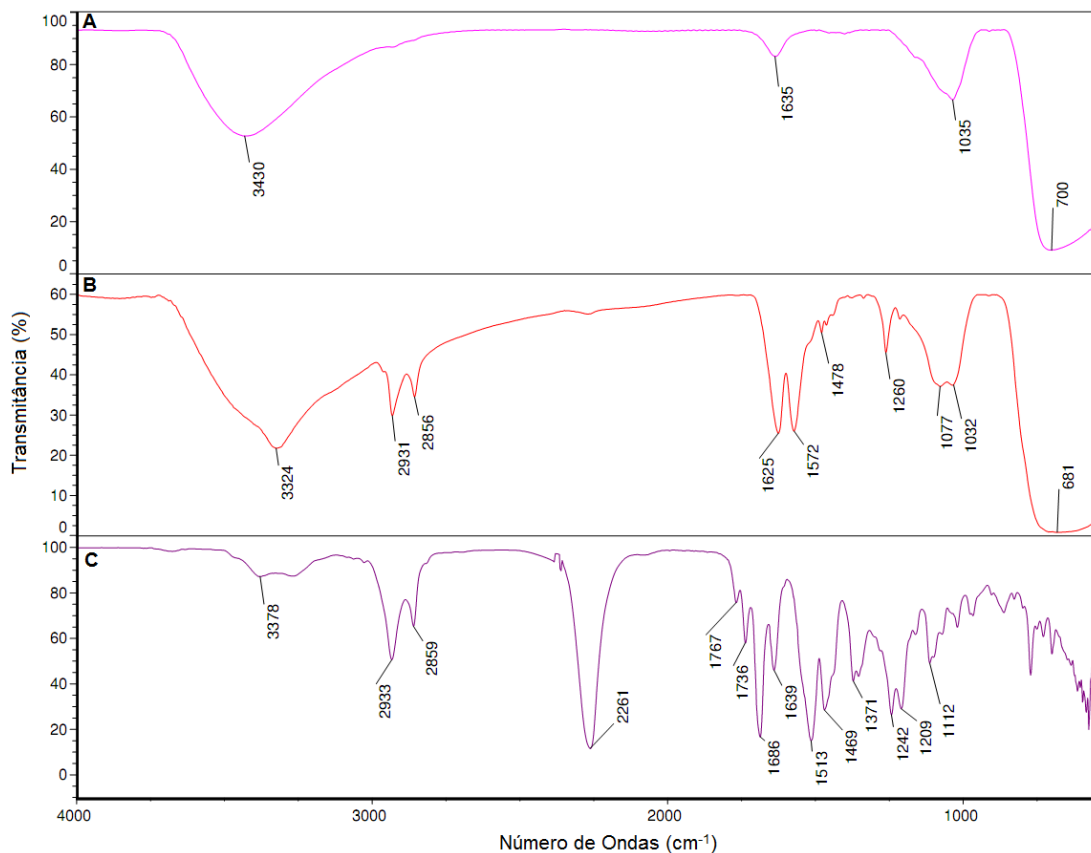


Figura 13. Espectro no IV de A) TiO_2 comercial, B) produto da reação HDI/ TiO_2 e C) HDI.

5.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Pela análise por DSC, não se observou aumento significativo nos valores de T_g , T_c e T_m dos materiais sintetizados com adição de TiO_2 em relação ao polímero puro (Tabela 2).

Tabela 2. Análises por DSC dos PUs formados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 % de TiO_2 .

% de TiO_2	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
0,0	-59,9	14,4	44,8
0,5	-60,6	14,2	43,7
1,0	-59,6	14,6	46,5
2,0	-60,7	15,4	44,6
3,0	-60,9	12,5	43,9
5,0	-60,4	15,5	44,1
7,0	-60,9	15,4	43,9
10,0	-60,9	14,7	43,7

A T_g dos nanocompósitos não apresentou variação significativa nos seus valores, sendo que para quase todas as proporções de reforço adicionado alcançou-se uma variação máxima de aproximadamente 1°C (Tabela 3 e Figura 14), ou seja, não se observou deslocamento significativo na curva por DSC (Figura 15).

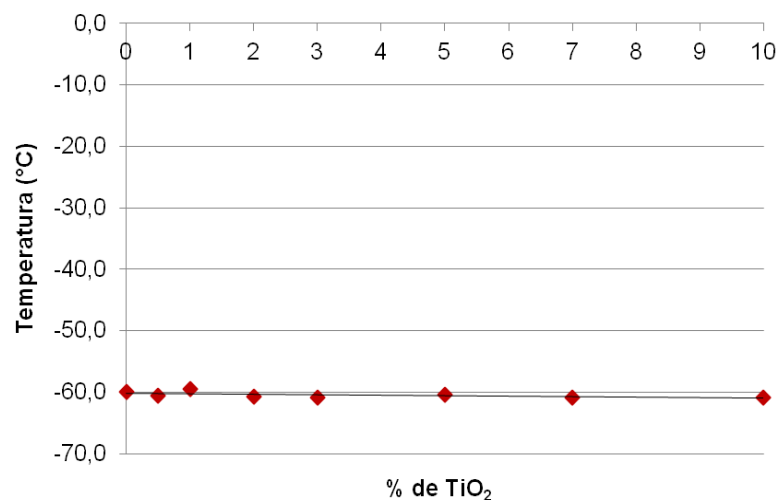


Figura 14. Análise por DSC da T_g dos materiais sintetizados.

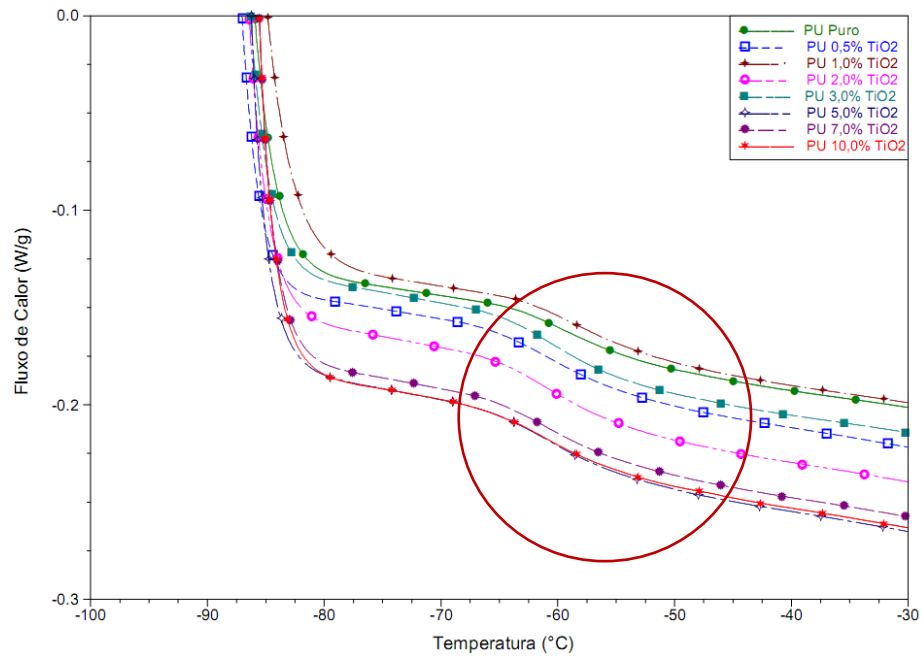


Figura 15. Curva por DSC da T_g dos materiais sintetizados.

A T_c dos nanocompósitos também não apresentou variação significativa nos seus valores obtidos, sendo que para quase todas as proporções de TiO₂ adicionado não se alcançou uma variação superior a aproximadamente 1°C. Os nanocompósitos com 2, 5 e 7% de TiO₂ apresentaram uma maior T_c (Tabela 3, Figura 16), indicando uma tendência do aumento nas suas velocidades de cristalização. O nanocompósito com 3% de TiO₂ mostrou uma diminuição de quase 2°C na sua T_c , indicando uma diminuição na velocidade de cristalização e apresentando assim um maior deslocamento na curva por DSC (Figura 17). Este comportamento desuniforme pode ser devido a não uniformidade na dispersão da carga na matriz dos nanocompósitos.

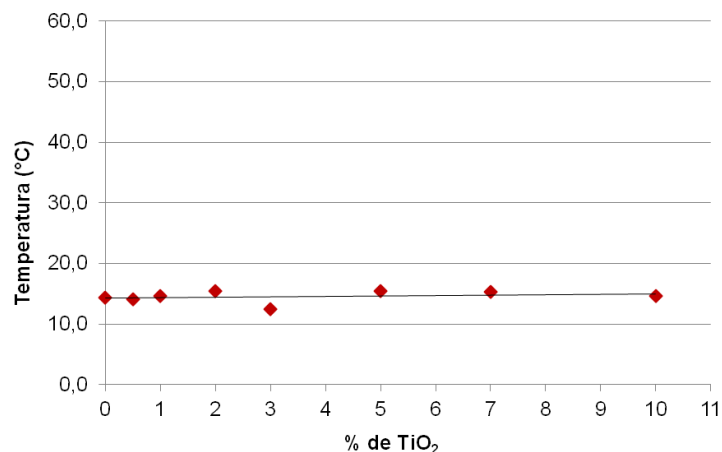


Figura 16. Análise por DSC da T_c dos materiais sintetizados.

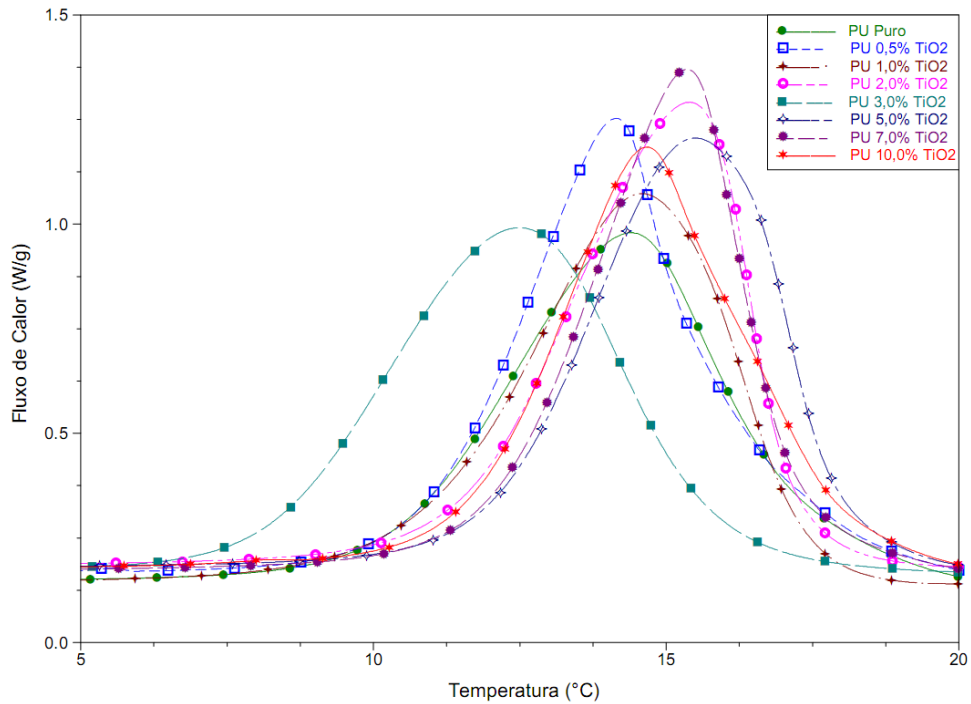


Figura 17. Curva por DSC da T_c dos materiais sintetizados.

Pela análise do segundo ciclo de aquecimento, se observou uma tendência a aumento na T_m do material com adição de 1% de TiO₂ (aproximadamente 47°C) em relação ao polímero puro (aproximadamente 45°C) (Tabela 3 e Figura 18) mostrando um deslocamento na curva da T_m de aproximadamente 2°C, sendo que os demais materiais apresentaram deslocamentos inferiores em relação ao material virgem (Figura 19).

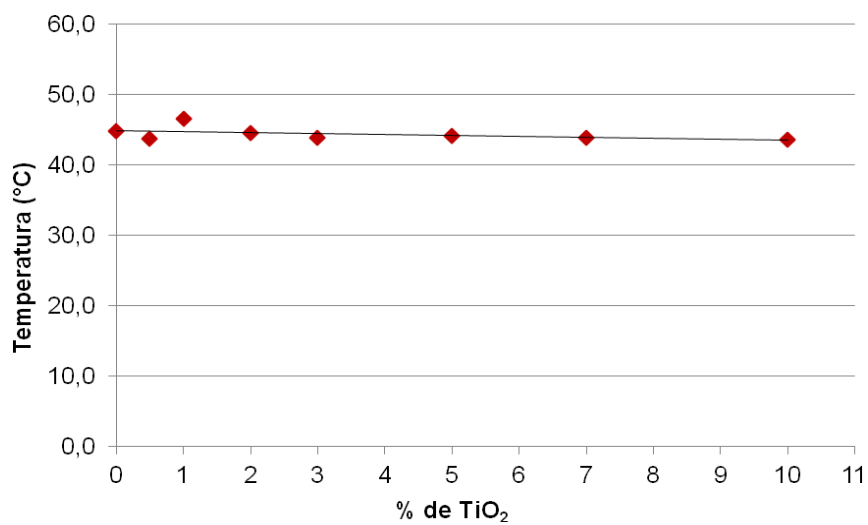


Figura 18. Análise por DSC da T_m dos materiais sintetizados.

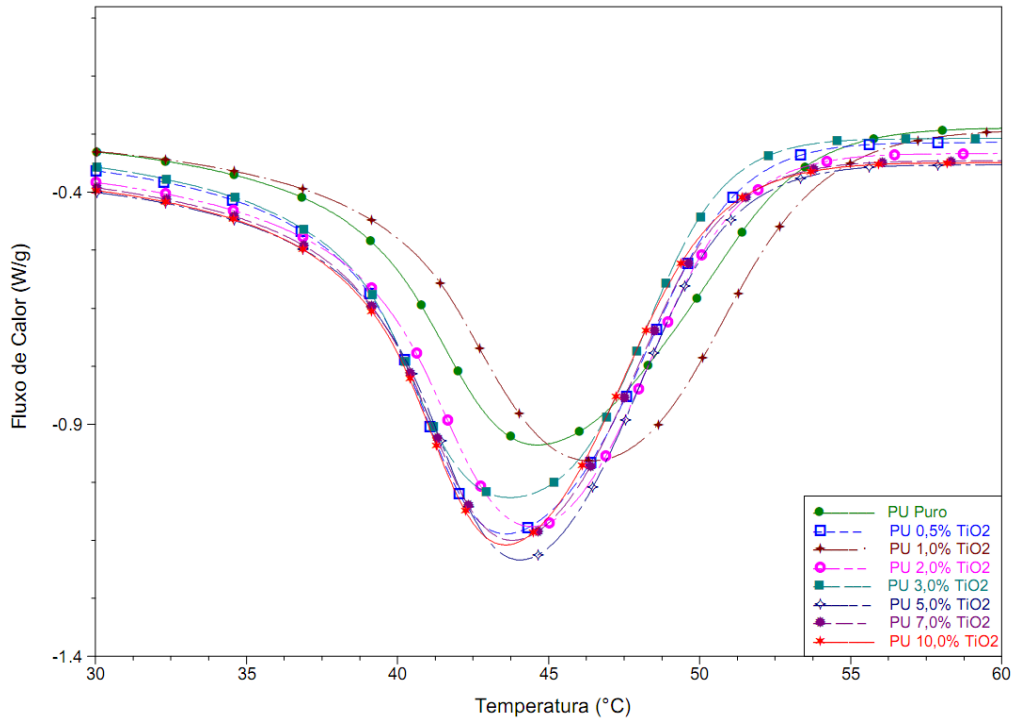


Figura 19. Curva por DSC da T_m dos materiais sintetizados.

Essa variação na temperatura de fusão dos nanocompósitos indica um leve aumento na resistência térmica dos mesmos. A interação PU/TiO₂ é responsável por esse fenômeno, característico em alguns nanocompósitos, no qual a carga age como isolante térmico evitando a propagação de calor na matriz polimérica e consequentemente aumentando a T_m do material.

5.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A decomposição dos PUs é complexa, pois ao se decompor, pode haver a formação de vários produtos gasosos e uma série de etapas de decomposição podem ser observadas por análise termogravimétrica. O estudo por TGA mostrou um aumento significativo nas temperaturas de degradação (T_{onset}) dos nanocompósitos demonstrando que a resistência térmica aumentou relativamente à quantidade de carga adicionada (Tabela 3 e Figura 20).

Tabela 3. Análises por TGA dos PUs formados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 % de TiO₂.

% de TiO ₂	T _{onset} (°C)
0,0	325,1
0,5	329,9
1,0	330,1
2,0	332,5
3,0	337,0
5,0	343,1
7,0	341,8
10,0	353,9

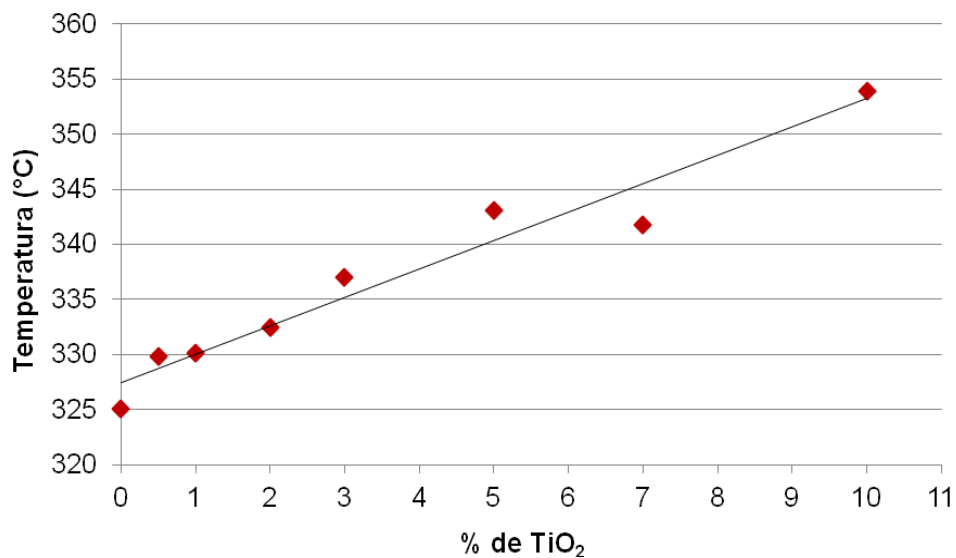


Figura 20. Análise por TGA dos materiais sintetizados.

A análise por TGA do dióxido de titânio (utilizado como nanocarga) mostrou que o material possui estabilidade térmica até a temperatura de 1.200°C (temperatura limite que foi utilizada na análise do TiO₂) (Figura 21). A perda de massa (1,56 %) pode ser atribuída a presença de água na amostra comercial de TiO₂.

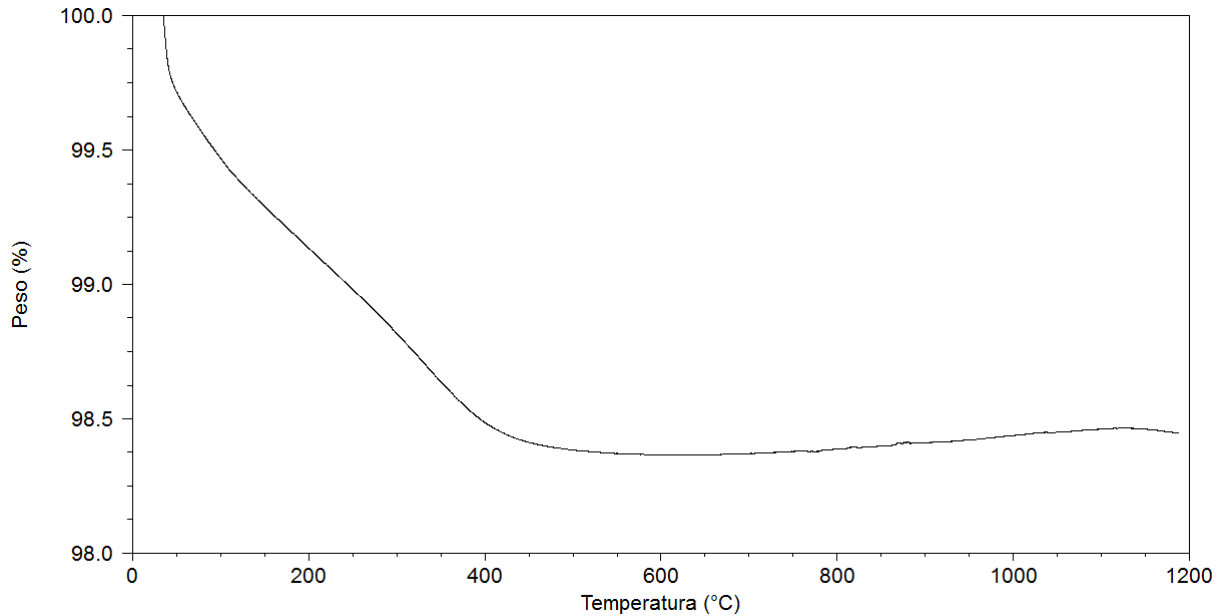


Figura 21. Análise por TGA do TiO_2 comercial.

Tanto o PU puro como os nanocompósitos sintetizados apresentaram ótima estabilidade térmica até temperaturas próximas a 250°C. A temperatura (T_{onset}) mais baixa foi a do polímero puro, que apresentou um valor próximo de 325°C (Figura 22), e a T_{onset} mais alta foi a do nanocompósito com 10,0% de TiO_2 , que atingiu aproximadamente 354°C (Figura 29), mostrando uma variação na temperatura de degradação de aproximadamente 29°C.

O dióxido de titânio age na matriz polimérica como um isolante térmico, diminuindo a propagação do calor, agindo também como barreira para o transporte de massa dificultando o transporte de produtos voláteis oriundos da decomposição do poliuretano. Avaliando a curva da derivada do peso nas Figuras 25, 26, 27, 28 e 29 pode ser visto a evolução de um segundo pico, resultante do aumento da interação PU/ TiO_2 na medida que foi adicionado maior quantidade de reforço na matriz do nanocompósito. Já nas Figuras 22, 23 e 24 esse pico secundário não se mostra muito significativo devido a pouca quantidade de TiO_2 . Na análise do PU puro pode ser visto uma segunda e uma terceira etapa de degradação, relativas à quebra do polímero em cadeias menores.

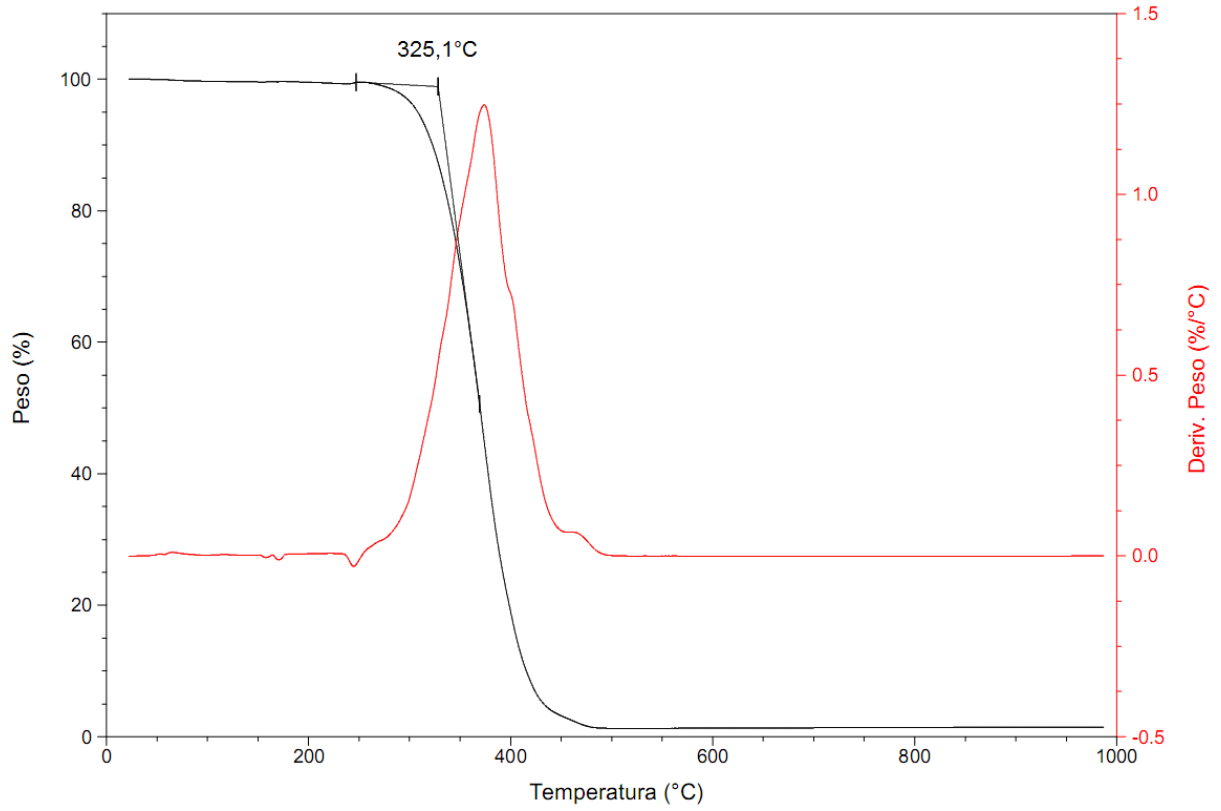
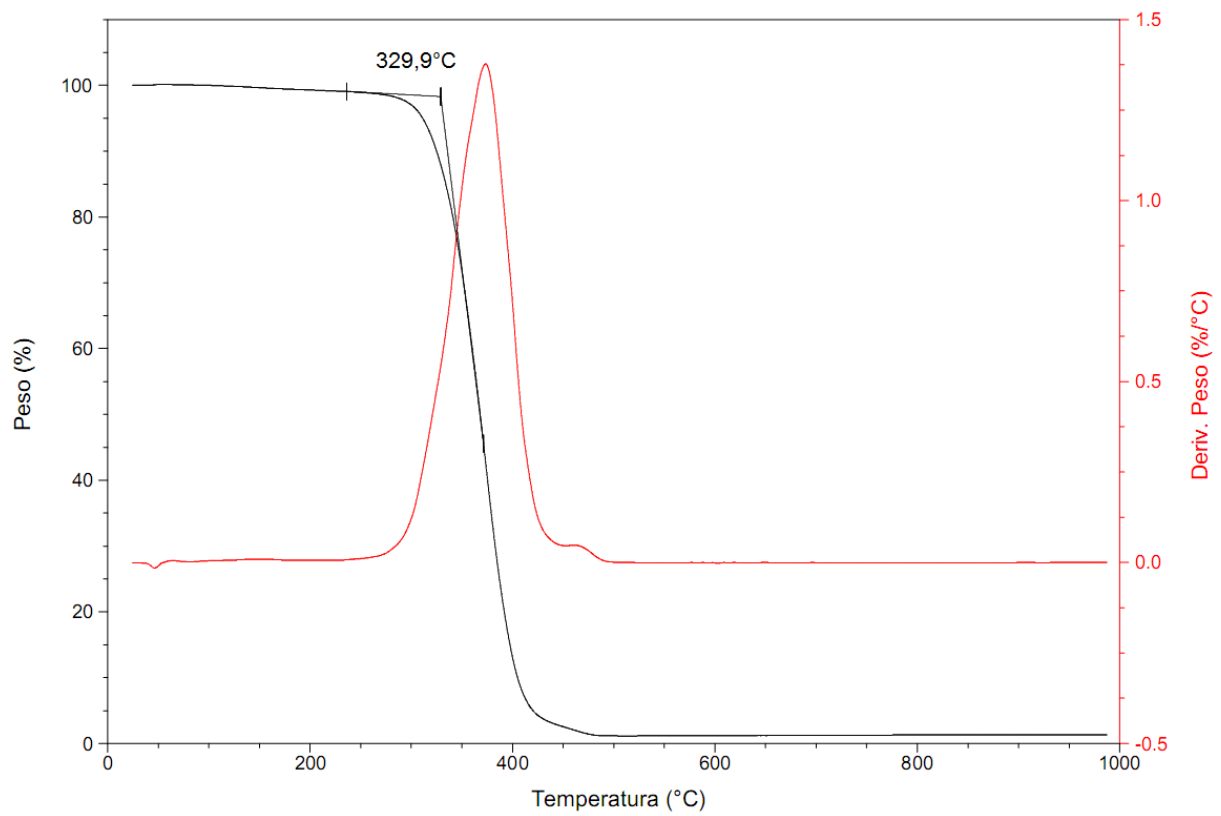


Figura 22. Análise por TGA do PU puro.

Figura 23. Análise por TGA do nanocompósito PU/0,5% TiO₂.

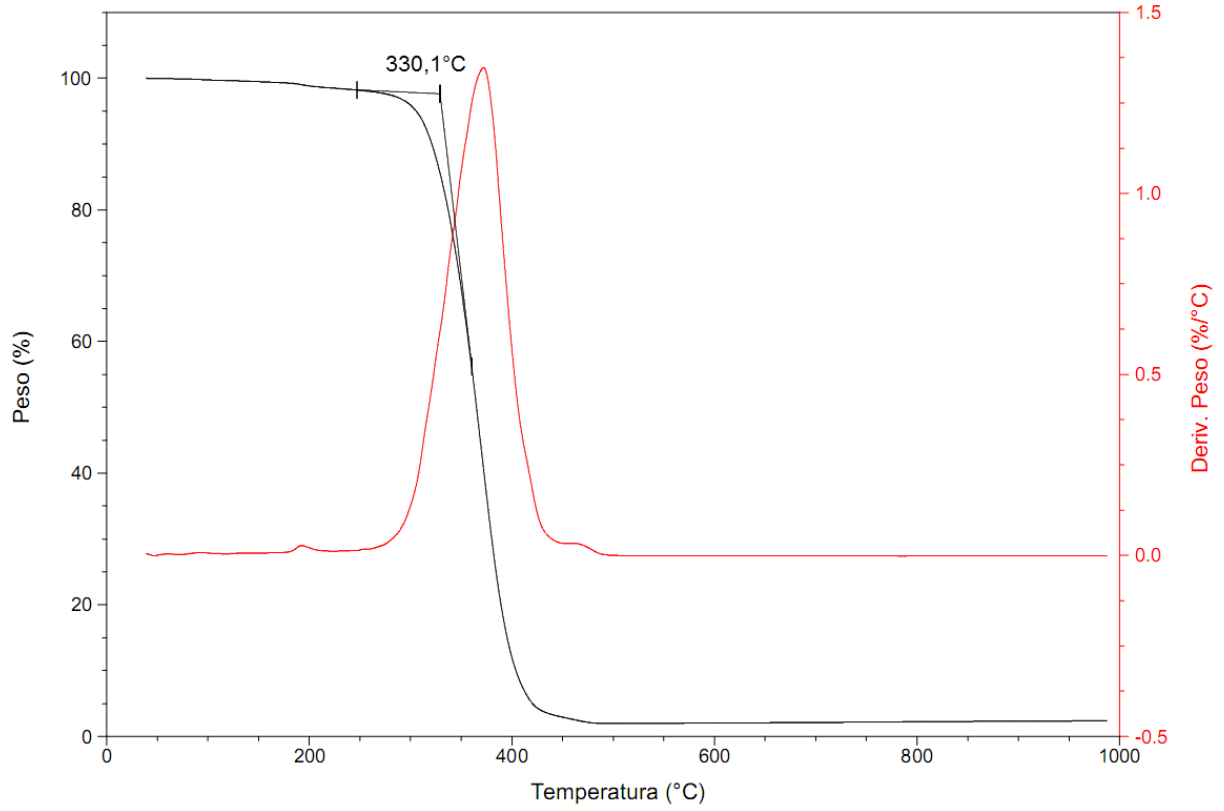


Figura 24. Análise por TGA do nanocompósito PU/1,0% TiO₂.

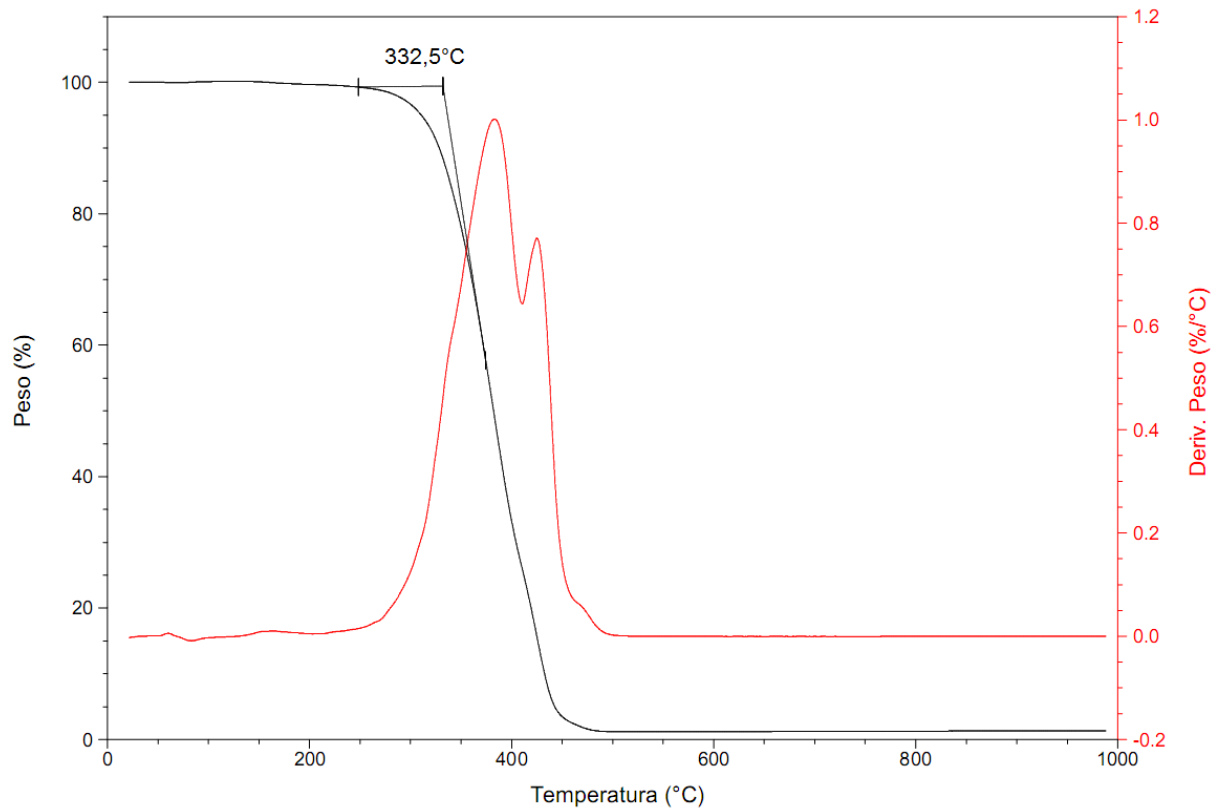


Figura 25. Análise por TGA do nanocompósito PU/2,0% TiO₂.

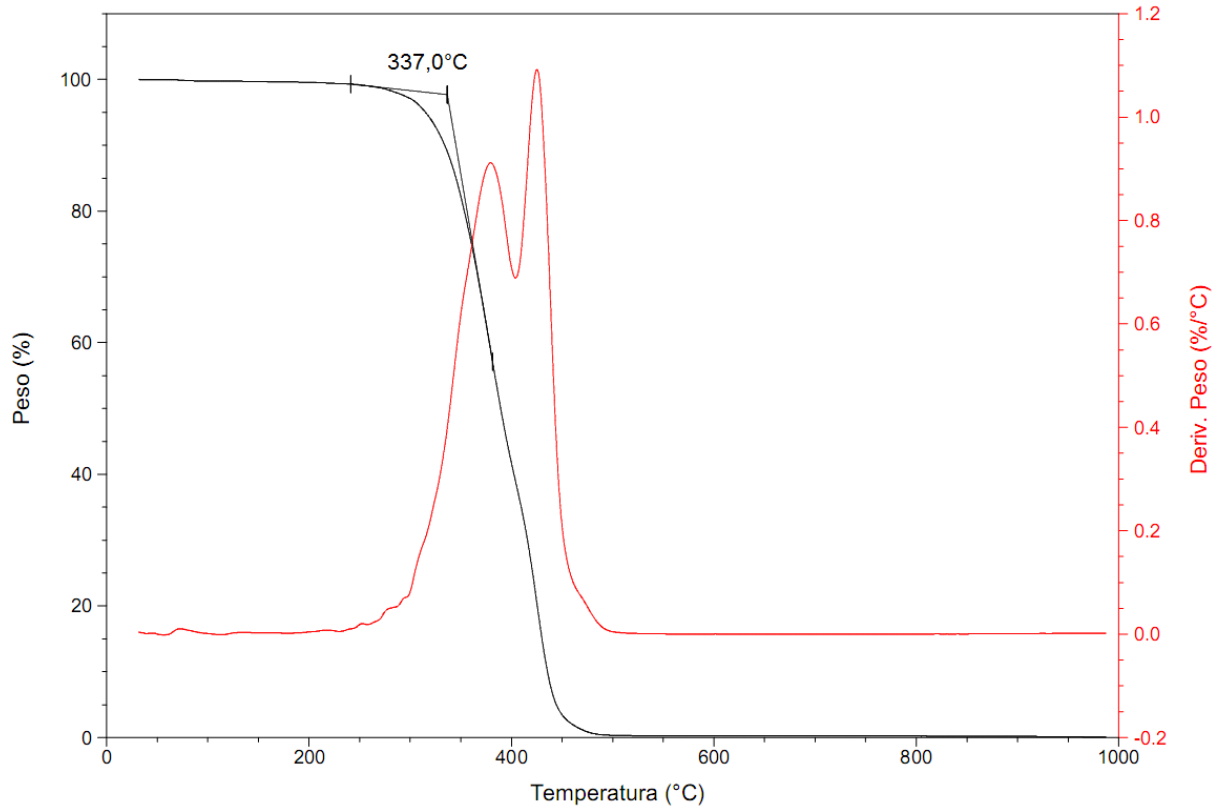


Figura 26. Análise por TGA do nanocompósito PU/3,0% TiO₂.

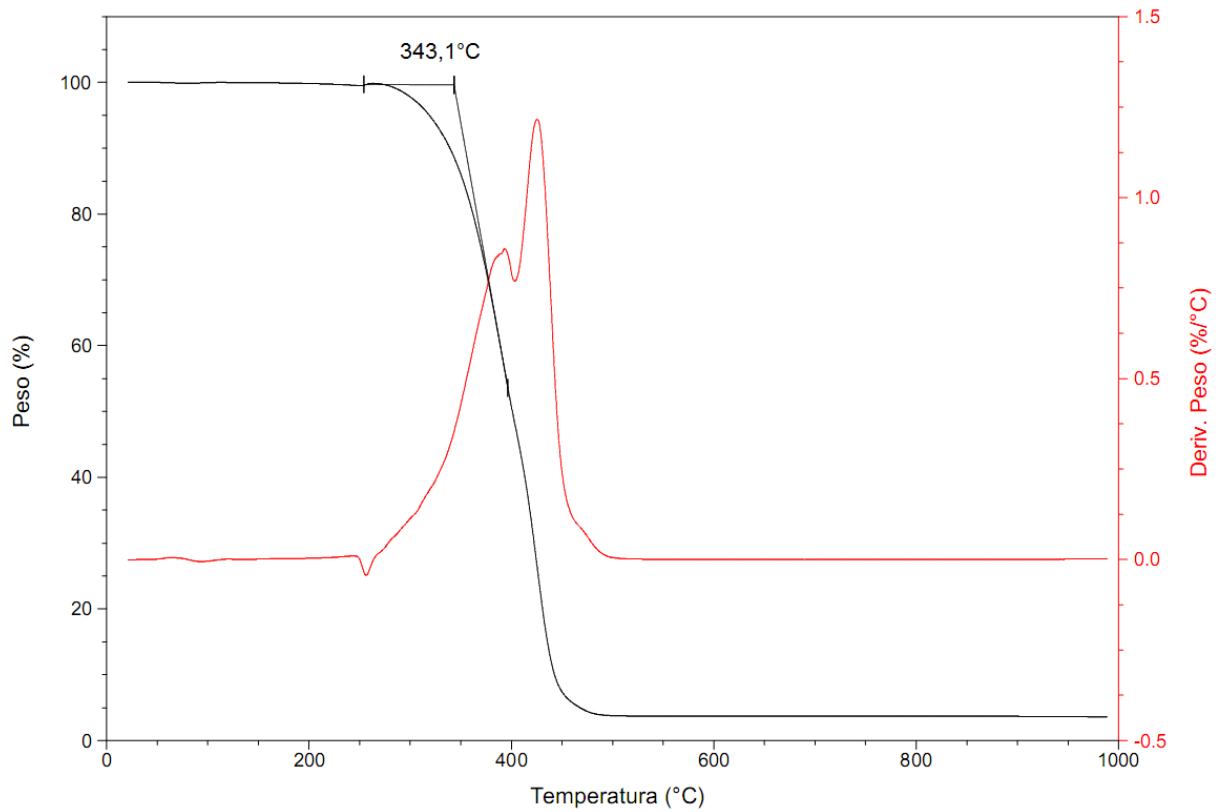
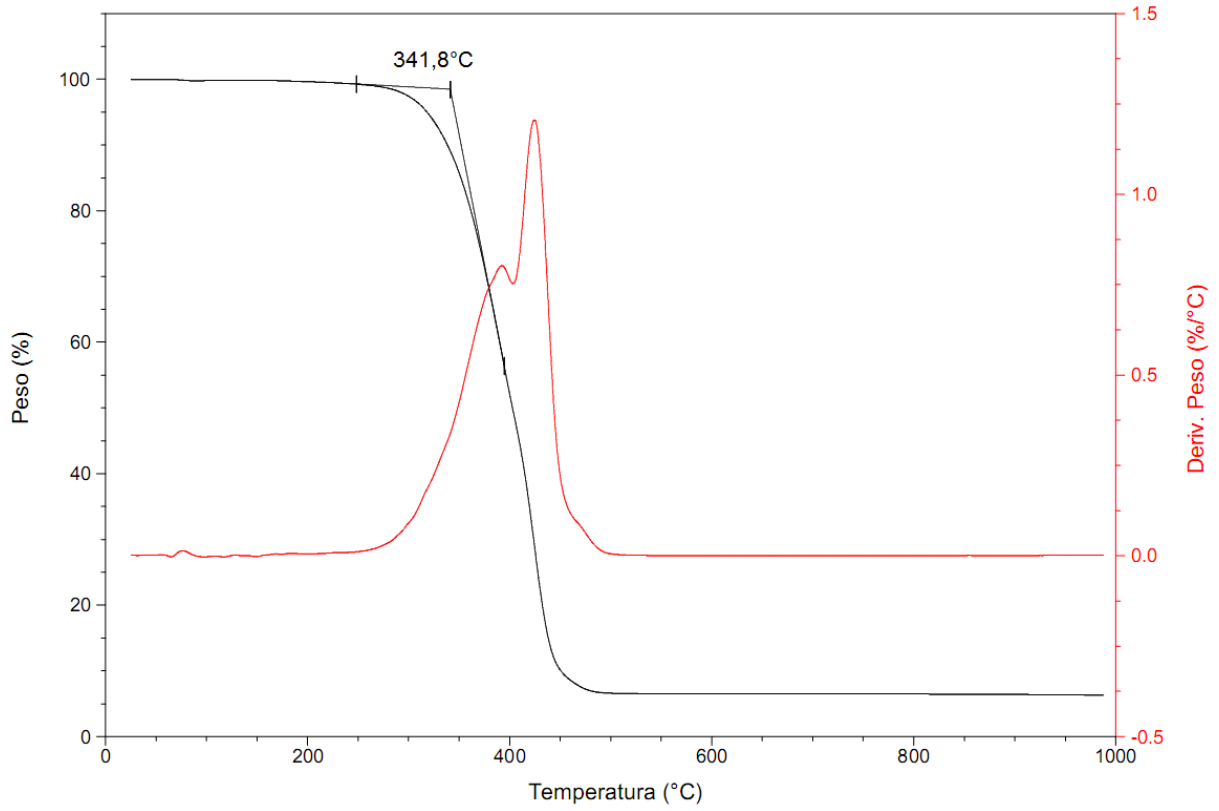
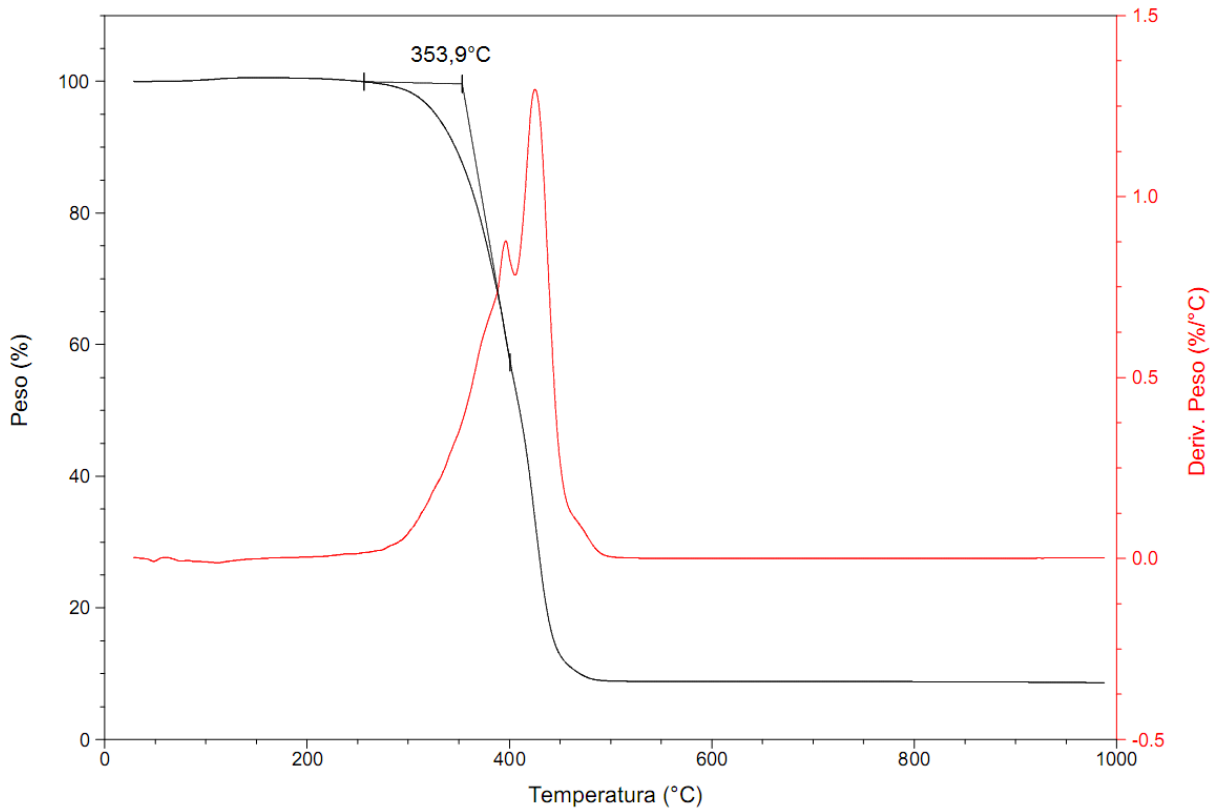


Figura 27. Análise por TGA do nanocompósito PU/5,0% TiO₂.

Figura 28. Análise por TGA do nanocompósito PU/7,0% TiO₂.Figura 29. Análise por TGA do nanocompósito PU/10,0% TiO₂.

5.1.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Os resultados dos ensaios de tensão-deformação obtidos podem ser visualizados na Figura 30. Os nanocompósitos preparados com 0,5 e 1,0% de TiO_2 apresentaram comportamento levemente inferior ao filme de PU puro, mas os materiais preparados com 2,0, 3,0 e 5,0% de TiO_2 apresentaram valores superiores de tensão para uma mesma deformação quando comparados ao PU puro. Os materiais com 7,0 e 10,0% de carga apresentaram comportamento muito inferior aos demais nanocompósitos (Figura 30), isso é devido ao aumento da interação carga/carga e não da interação PU/carga, tornando assim o material muito frágil.

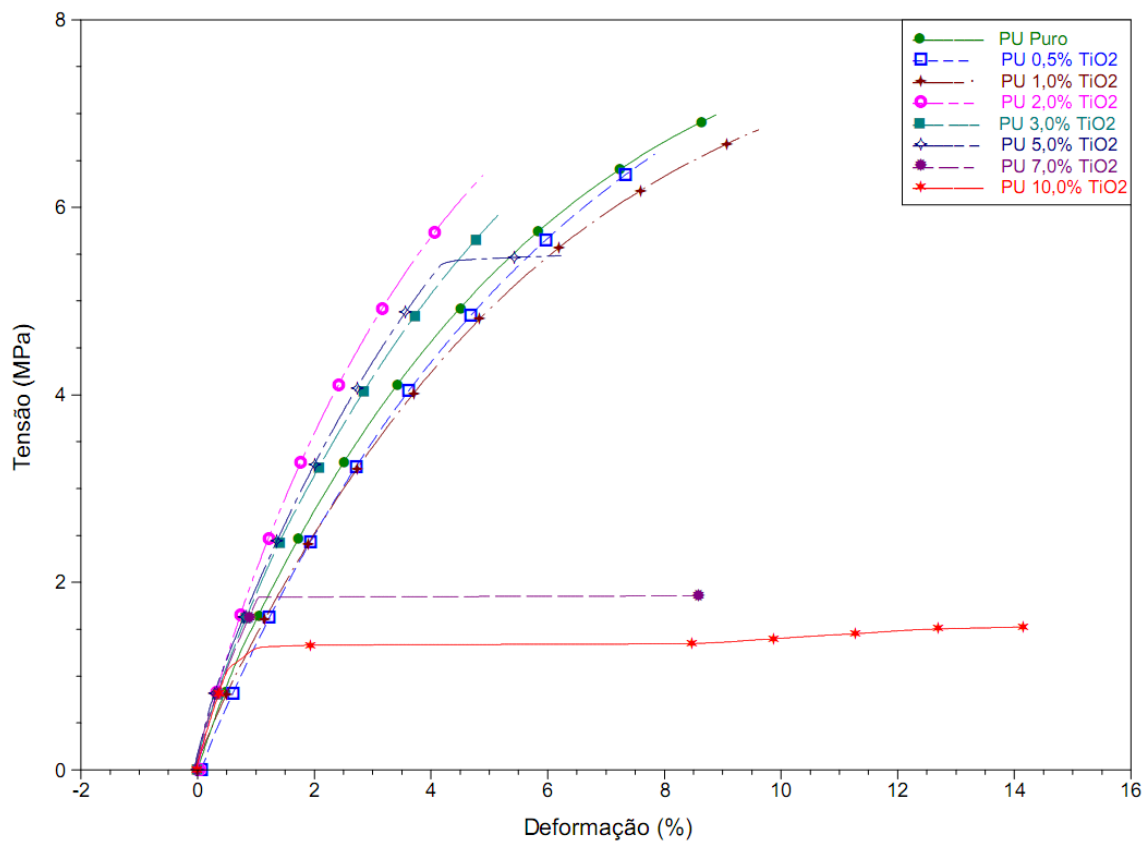


Figura 30. Curvas por DMA dos PUs formados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 % de TiO_2 .

O módulo de Young dos materiais foi calculado de acordo com a norma ASTM D638. Para isso foram feitas análises em triplicata de tensão-deformação. Foi então calculado o valor médio para os valores de módulo de Young de cada material e os respectivos desvios (Figura 31). Os nanocompósitos com 0,5 e 1,0% de TiO_2 apresentaram módulo de Young levemente inferiores ao valor do PU puro. Os

nanocompósitos com 2,0, 3,0 e 5,0% apresentaram valores superiores, sendo que o material com 2,0% de TiO_2 foi o que apresentou a maior resistência a deformação mecânica, atingindo um valor aproximadamente 30% maior de módulo de Young quando comparado ao polímero puro (Figura 31). Devido à alta fragilidade não foi calculado o módulo de Young dos materiais com 7,0 e 10,0% de carga. Isso significa que os materiais tiveram suas propriedades mecânicas maximizadas até a adição de 5,0% de reforço. Quando adicionada maior quantidade de TiO_2 , acontece a formação de focos de aglomeração, que resulta em um aumento significativo das interações carga/carga tornando o material frágil.

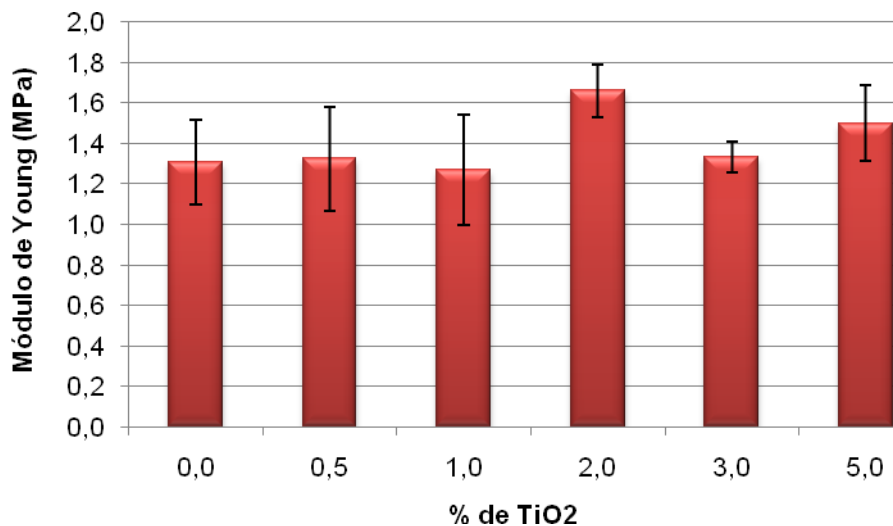


Figura 31. Valores de módulo de Young para os nanocompósitos sintetizados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0% de TiO_2 .

Sabzi *et al.* (2009) e Mirabedini *et al.* (2011) afirmam ter alcançado valores 49 e 40% superiores de módulo de Young nos nanocompósitos sintetizados em comparação com o polímero puro. Ambos usaram TiO_2 previamente tratado e prepararam os nanocompósitos por mistura utilizando um solvente. Neste trabalho foi alcançado um aumento de aproximadamente 30% no módulo de Young do nanocompósito com 2,0% de TiO_2 em relação ao PU puro sem a necessidade de qualquer tratamento prévio na carga e utilizando a técnica de polimerização *in situ*.

Os ensaios de deformação-recuperação (*creep-recovery*) por DMA mostraram que na medida em que foi adicionado mais carga na matriz o percentual de recuperação, após a deformação, diminuiu gradualmente (Figura 32).

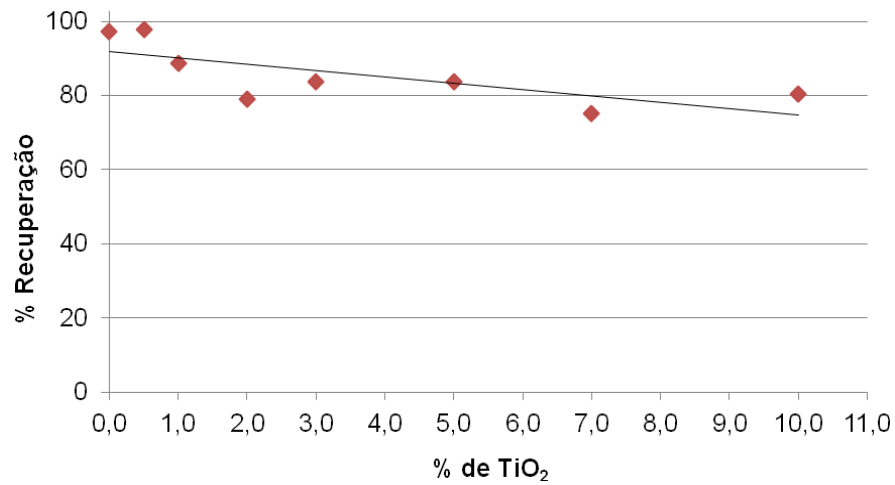


Figura 32. Análise por DMA dos materiais sintetizados.

O polímero adere-se a superfície da carga que age restringindo o movimento das cadeias do polímero, causando uma redução na elasticidade do material tornando-o assim rígido e conseqüentemente menos elastomérico quando comparado ao polímero puro. O nanocompósito com 7,0% de TiO₂ foi o que apresentou menor recuperação (75%) quando comparado ao polímero puro que recuperou 97% da deformação sofrida (Figura 33).

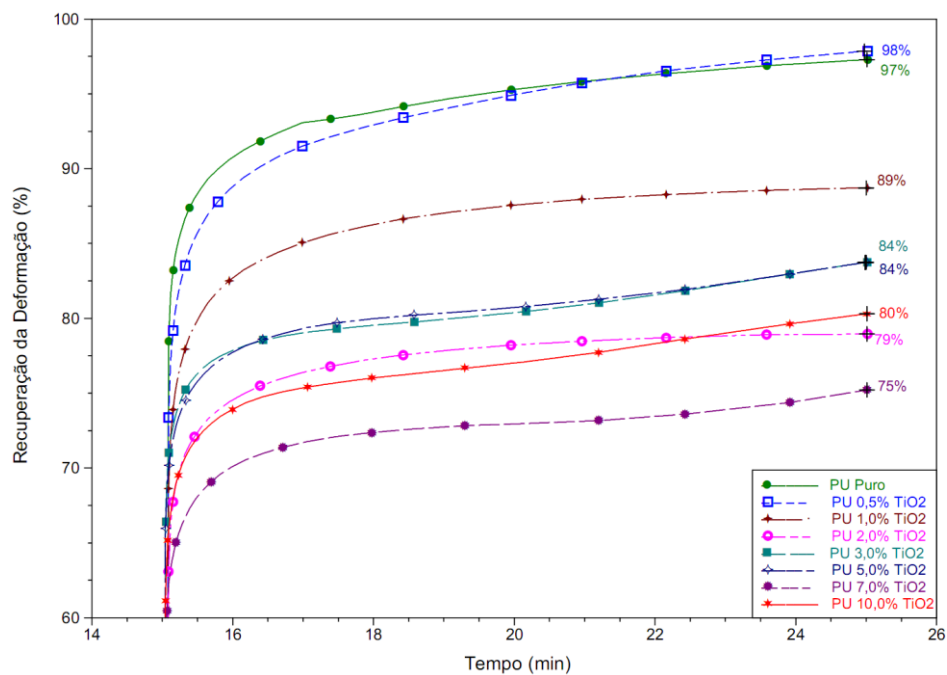


Figura 33. Curvas do ensaio de deformação-recuperação por DMA dos PUs formados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 % de TiO₂.

A análise por DMA apresenta sensibilidade de aproximadamente três ordens de grandeza superior à de uma técnica de análise térmica convencional como, por exemplo, o DSC (Paiva *et al.*, 2006). Então foi adotado como T_g o pico máximo da $\text{Tan } \delta$ (Figura 34), sendo que o material que apresentou menor T_g foi o polímero puro (aproximadamente -44°C), e o maior valor de T_g foi obtido com a adição de 5,0 e 10,0% de TiO_2 (aproximadamente -40°C para ambos os materiais) (Figura 35). O aumento no valor da T_g indica que houve uma diminuição na mobilidade das cadeias poliméricas devido à ação da carga.

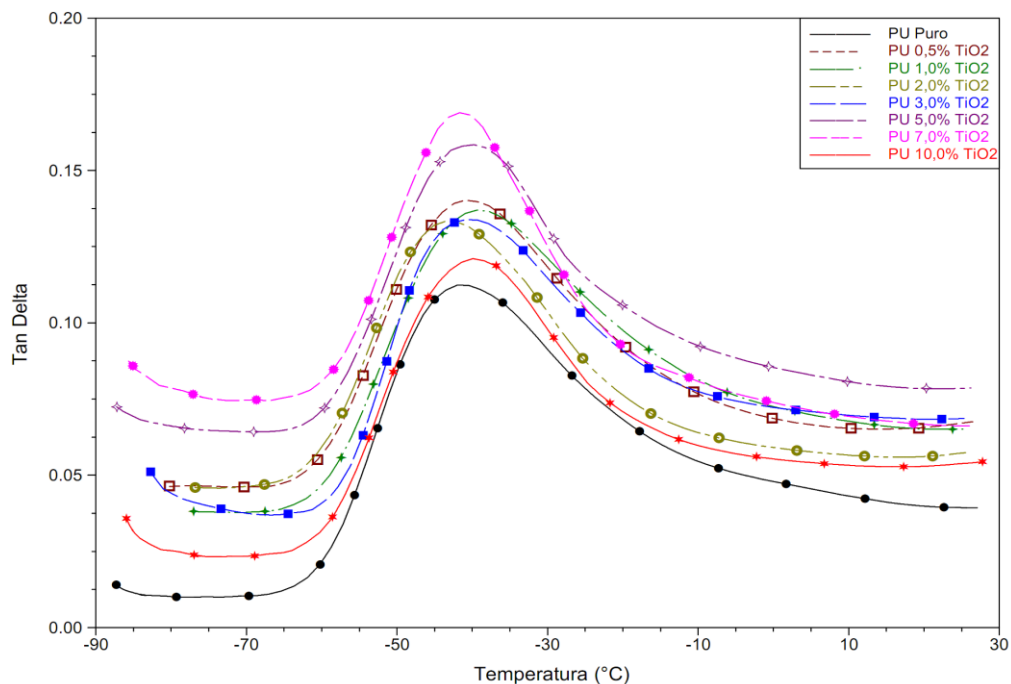


Figura 34. Curvas por DMA da T_g dos nanocompósitos sintetizados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 % de TiO_2 .

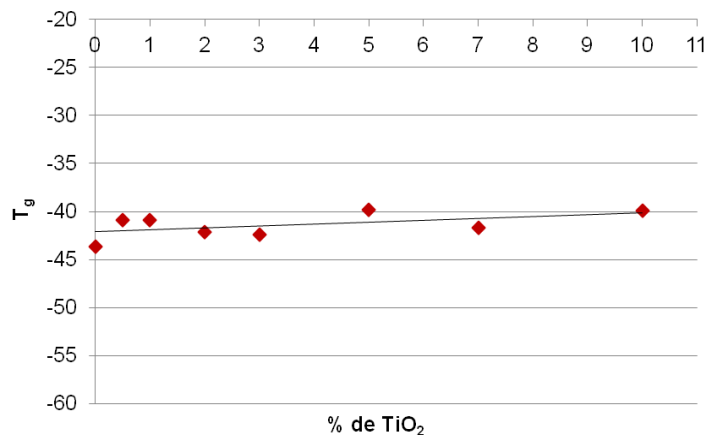


Figura 35. Valores de T_g obtidos por DMA dos nanocompósitos com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 % de TiO_2 .

A Figura 36 mostra a variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura. Há um declínio à medida que aumenta a temperatura. A temperatura que inicia esse declínio do módulo de armazenamento corresponde a T_g dos materiais.

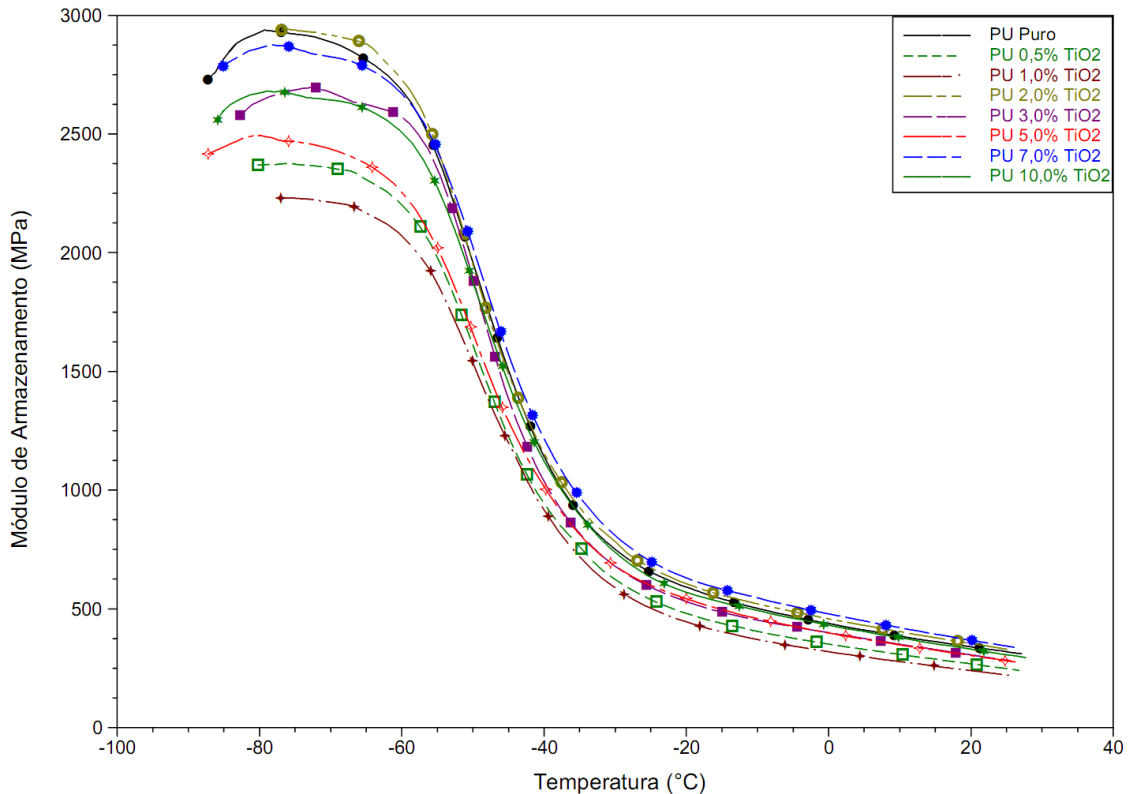


Figura 36. Curvas por DMA do módulo de armazenamento dos nanocompósitos sintetizados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 % de TiO₂.

Um leve aumento no módulo de armazenamento acontece na temperatura de 0°C (região borrachosa) para os materiais com 2% TiO₂ (457,3 MPa) e 7% de TiO₂ (477,2 MPa) em comparação ao PU puro (436,6 MPa). Na temperatura de -65°C (região vítrea) o nanocompósito com 2% de TiO₂ (2890 MPa) apresentou um valor levemente superior de módulo de armazenamento em relação ao PU puro (2826 MPa) (Figura 36). Esta é uma vantagem de um nanocompósito que será capaz de manter o módulo elevado mesmo em temperatura acima de T_g (região borrachosa). Geralmente, a adição de pigmentos e cargas inorgânicas em polímeros aumenta o módulo de armazenamento na região borrachosa e não na região vítrea (Sabzi *et al.* 2009).

5.1.5. Microscopia Eletrônica da Varredura (MEV)

Através de análise por MEV (Figura 37) utilizando-se o programa “*Image Tool*” foram feitas as medições para o tamanho médio de partícula do TiO₂ utilizado. As partículas apresentam diâmetro médio de 164 nm, com um desvio de 33 nm, como pode ser visto na Figura 38.

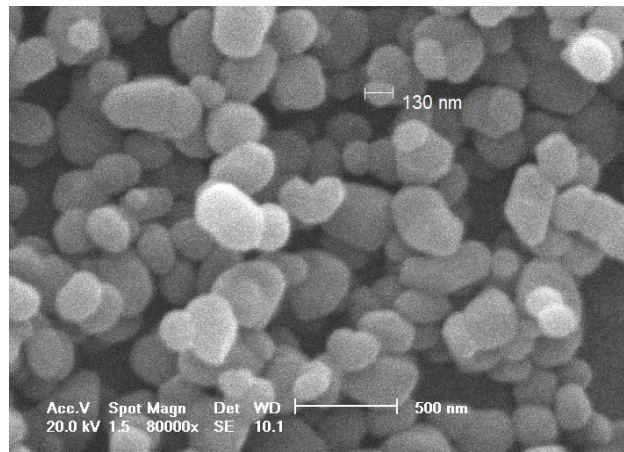


Figura 37. Micrografia no modo SE com ampliação de 80000x do TiO₂ comercial.

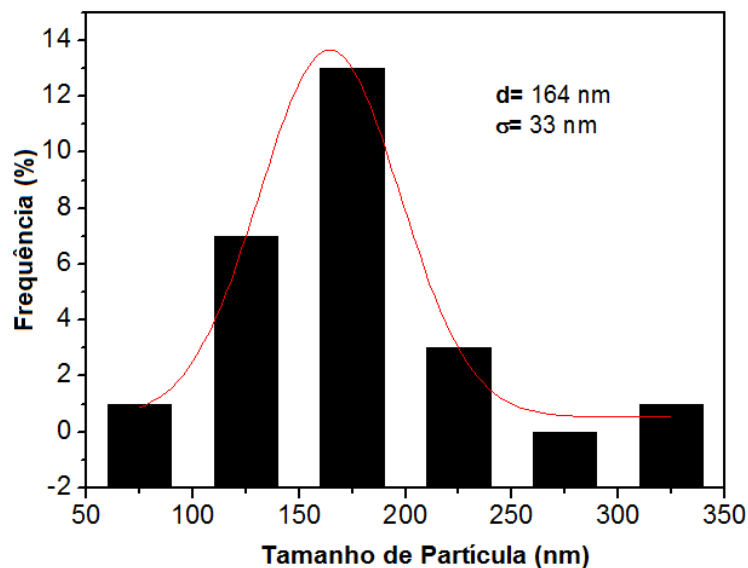


Figura 38. Curva Gaussiana do tamanho médio das partículas de TiO₂.

Utilizou-se também esta técnica para verificar o tamanho e a dispersão das cargas na matriz polimérica. As imagens foram capturadas no modo BSE (elétrons retroespalhados). O mecanismo de contraste deste modo de funcionamento (BSE) em função do número atômico médio do material funciona com muita eficiência para

os nanocompósitos sintetizados quando comparado com imagens no modo SE. Pois torna possível verificar a presença e as dimensões aproximadas da carga (TiO_2) dentro do polímero desde que a análise seja feita em um filme suficientemente fino (Figura 39).

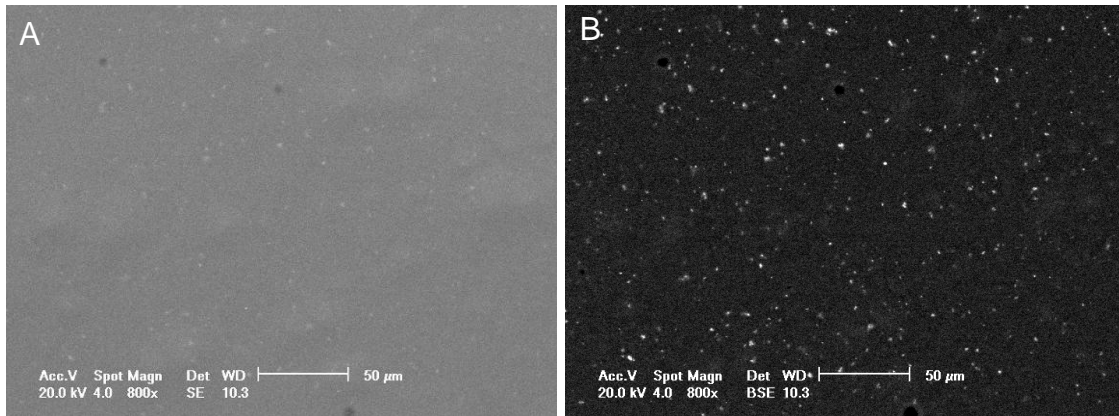


Figura 39. Micrografias com ampliação de 800x: A) 1,0% de TiO_2 no modo SE e B) 1,0% de TiO_2 no modo BSE.

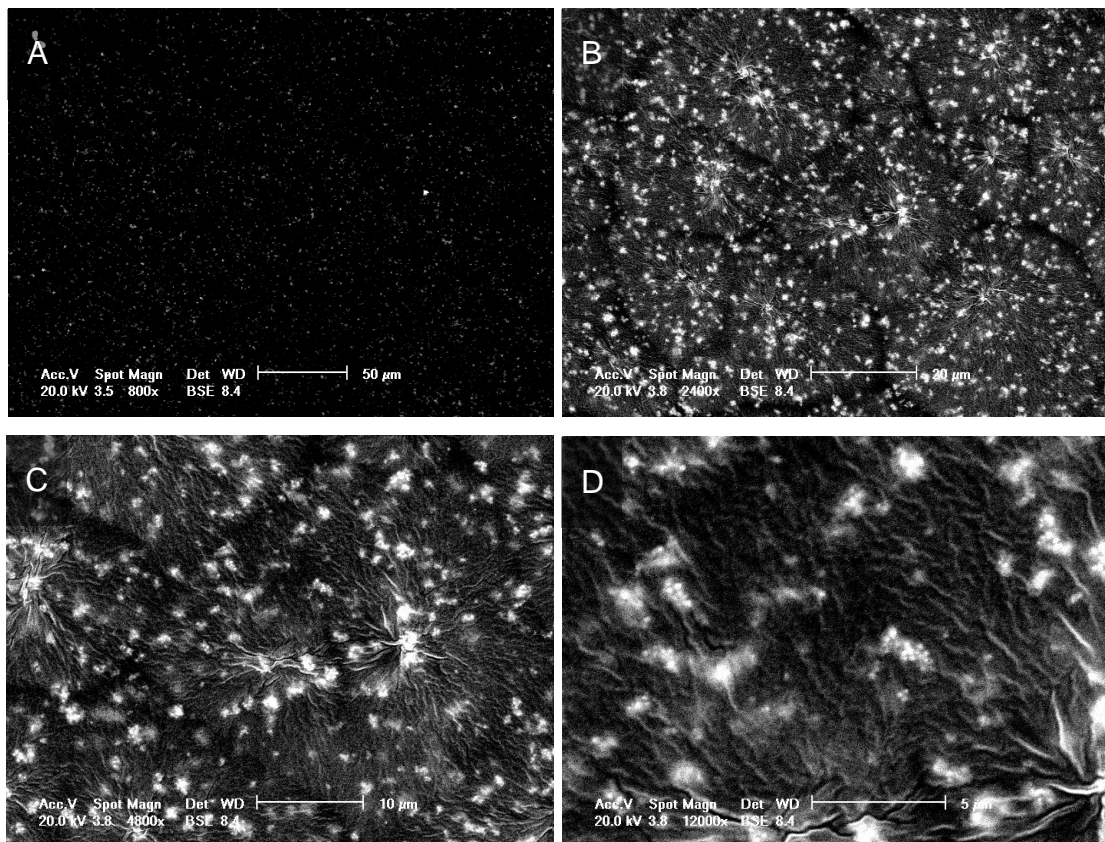


Figura 40. Micrografias no modo BSE do nanocompósito com 5,0% de TiO_2 com ampliações de: A) 800x, B) 2400x, C) 4800x e D) 12000x.

Analisando a Figura 40, nota-se uma distribuição relativamente uniforme da carga. Importante para a maximização das propriedades mecânicas ao longo de toda a matriz polimérica e não apenas pontualmente. Na Figura 41 é possível visualizar pequenas aglomerações de TiO_2 , e é possível ver também que algumas dessas aglomerações são compostas por partículas menores com diâmetros em escala nanométrica.

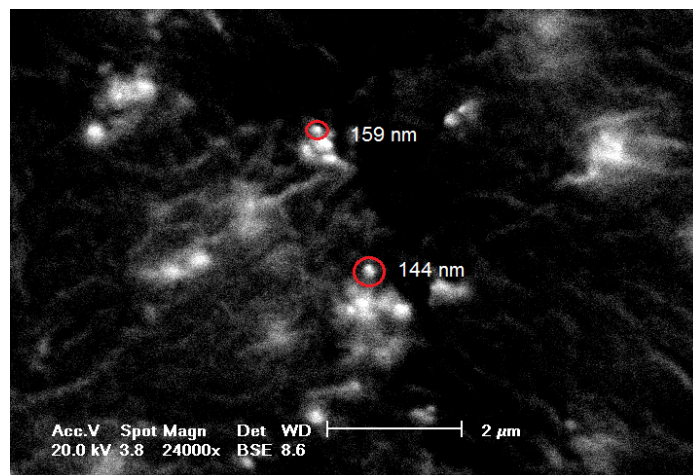


Figura 41. Micrografias no modo BSE do nanocompósito com 7,0% de TiO_2 com ampliação de 2400x.

As análises por MEV mostraram que houve a formação alguns focos de aglomeração de cargas. Estes locais podem ser considerados como pontos de fragilidade do material. Foi possível visualizar que a dispersão foi eficiente (Figura 40) apresentando poucos focos de aglomeração, e que se atingiu o objetivo de dispersar cargas na matriz polimérica com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica.

5.1.6. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A análise por GPC mostrou que ao adicionar TiO_2 nos compósitos a massa molar numérica média (M_n) e a massa molar ponderal média (M_w) tenderam a diminuir, atingindo os valores de massa mais baixos para os nanocompósitos com 7,0 e 10,0% de TiO_2 . Isso pode ser devido à presença de grupos OH na superfície da carga (como foi visto nas análises por infravermelho). As hidroxilas do TiO_2 competem com as hidroxilas do PCL diol, diminuindo o rendimento da

polimerização, fazendo com que as cadeias poliméricas fiquem menores quando comparadas as do polímero puro (Figura 42).

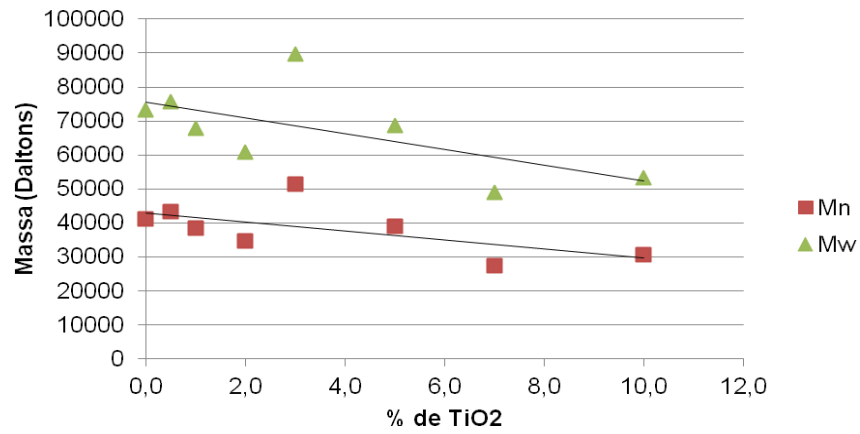


Figura 42. Análise por GPC dos materiais sintetizados.

6. CONCLUSÕES

Por FTIR se observou uma alteração na região entre 700 e 550 cm^{-1} (pico característico do TiO_2) no espectro do compósito, mostrando a incorporação do TiO_2 no PU. Da mesma forma foi observado o desaparecimento das bandas referentes aos grupos hidroxila presentes na superfície do TiO_2 . Também se evidenciou a reatividade entre o HDI e o TiO_2 comercial.

Pela análise por DSC, não se observou aumento significativo nos valores de T_g , T_c e T_m dos materiais sintetizados com adição de TiO_2 em relação ao polímero puro. A T_g dos nanocompósitos não apresentou variação significativa nos seus valores obtidos por DSC. Os nanocompósitos com 2, 5 e 7% de TiO_2 apresentaram uma maior T_c indicando uma tendência a aumento nas suas velocidades de cristalização. Pela análise do segundo ciclo de aquecimento, se observou uma tendência a aumento na T_m do material com adição de 1% de TiO_2 em relação ao polímero puro. Essa variação na temperatura de fusão indica um leve aumento na resistência térmica devido à interação PU/ TiO_2 . Os materiais com 0,5, 2, 3, 5, 7 e 10% de TiO_2 não apresentaram variação significativa nas suas temperaturas de fusão.

O estudo por TGA mostrou um aumento significativo nas temperaturas de degradação dos nanocompósitos, demonstrando que a resistência térmica aumentou relativamente à quantidade de carga adicionada. Foi atingido um aumento de aproximadamente 30°C na temperatura de degradação do material com 10% de carga.

Nas análises por DMA, o material que apresentou menor T_g foi o polímero puro e o maior valor de T_g foi obtido com a adição de 5,0 e 10,0% de TiO_2 . O aumento no valor da T_g indica que houve uma diminuição na mobilidade das cadeias

poliméricas devido à ação da carga. Essa diminuição pode ser visualizada também pelos resultados do ensaio de deformação-recuperação, que mostraram que na medida em que se aumentou a quantidade de carga adicionada, diminuiu também o percentual de recuperação após sofrer uma deformação. Por DMA se concluiu também que houve um leve aumento no módulo de armazenamento na região borrachosa (acima da T_g) quando comparada com a da região vítrea (abaixo da T_g).

Os ensaios de tensão-deformação mostraram que o material com adição de 2% de TiO_2 apresentou uma melhoria no seu módulo de Young, indicando um aumento na sua resistência a deformação mecânica passando de 1,3 MPa (PU puro) para 1,7 MPa (PU/2% TiO_2). Observou-se, também, que os nanocompósitos com 1,0, 2,0, 3,0 e 5,0% de TiO_2 tiveram a sua resistência relativa à deformação na zona elástica aumentada, o que não aconteceu com os materiais com 0,5, 7,0 e 10,0% de TiO_2 . Os nanocompósitos com 7,0 e 10,0% de TiO_2 apresentaram comportamento mecânico muito inferiores aos demais materiais.

As análises por MEV mostraram que mesmo acontecendo alguns focos de aglomeração, foi possível alcançar uma dispersão eficiente para nanocompósitos sem haver a necessidade de qualquer tratamento no TiO_2 .

Pela análise dos resultados obtidos, os materiais que apresentaram melhor desempenho termo-mecânico foram os polímeros com 2,0, 3,0 e 5,0% de TiO_2 . Apesar de apresentar uma temperatura de degradação inferior aos materiais com quantidades superiores de carga, as adições de 2,0, 3,0 e 5,0% mostraram-se as mais eficientes nos ensaios de tração.

Com base nos resultados obtidos concluiu-se que os nanocompósitos sintetizados por polimerização *in situ* apresentaram, de forma geral, propriedades térmicas (temperatura de degradação) e mecânicas superiores ao polímero puro. Ressalta-se, ainda, a não necessidade de qualquer tratamento prévio na carga comercial utilizada, o que leva a uma redução no custo do processo.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A principal proposta para trabalhos futuros é o estudo experimental da síntese e da caracterização de nanocompósitos de poliuretano preparados via reações de polimerização *in situ* utilizando o TiO_2 funcionalizado como reforço, a fim de se aumentar a afinidade entre a matriz e a carga visando assim melhorar as propriedades físico-químicas destes materiais em relação às propriedades do polímero virgem e do nanocompósito PU/ TiO_2 comercial.

A possibilidade de ligação entre o HDI e o TiO_2 é algo promissor, pois ao funcionalizar a carga se aumenta a afinidade da mesma com a matriz. A funcionalização de materiais inorgânicos para a aplicação em nanocompósitos de matriz polimérica é uma prática muito recente. Ainda assim, a funcionalização de dióxido de titânio com o HDI para obtenção de um nanocompósito polimérico é algo que não se encontra na literatura atual.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AYRES E.; Oréface R. L. Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila: Influência da argila na morfologia e propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 17, p. 339-345, 2007.

BAVYKIN D. V.; Friedrich J. M.; Walsh F. C.; Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**. v. 18, p. 2807–2824, 2006.

BERTA M. *et al.* Effect of chemical structure on combustion and thermal behaviour of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 1179-1191, 2006.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5^a ed. Rio de Janeiro. LTC, 2002, 591p.

CASSU S. N.; Felisberti M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**. v. 28, p. 255-263, 2005.

CHAN-CHAN L.H. *et al.* Degradation studies on segmented polyurethanes prepared with HMDI, PCL and different chain extenders. **Acta Biomaterialia**. v. 6, p. 2035–2044, 2010.

CHATTOPADHYAY D.K.; Raju K.V.S.N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**. v. 32, p. 352–418, 2007.

CHATTOPADHYAY D.K.; Webster D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**. v. 34, p. 1068–1133, 2009.

CHE X. C.; Jin Y. Z.; Lee Y. S. Preparation of nano-TiO₂/polyurethane emulsions via in situ RAFT polymerization. **Progress in Organic Coatings**. v. 69, p. 534–538, 2010.

CHEN J. *et al.* Preparation and properties of optically active polyurethane/TiO₂ nanocomposites derived from optically pure 1,1'-binaphthyl. **European Polymer Journal**. v. 43, p. 4151–4159, 2007a.

CHEN J. *et al.* Synthesis, characterization and infrared emissivity study of polyurethane/TiO₂ nanocomposites. **Applied Surface Science**. v. 253, p. 9154-9158, 2007b.

CHEN X. D. *et al.* Roles of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in photooxidation of polyurethane. **Polymer Testing**. v. 26, p. 202–208, 2007.

CHEN Y. *et al.* Membrane formation temperature-dependent gas transport through thermo-sensitive polyurethane containing in situ-generated TiO₂ nanoparticles. **Polymer**. v. 52, p. 1856-1867, 2011.

COUTINHO F. M. B. *et al.* Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretanos à base de copolímeros em bloco de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico). **Química Nova**. v. 31, p. 1437-1443, 2008.

DŽUNUZOVIĆ E. *et al.* Thermal properties of PS/TiO₂ nanocomposites obtained by *in situ* bulk radical polymerization of styrene. **Materials Letters**. v. 63, p. 908–910, 2009.

ESTEVES A. C. C.; Timmons A. B.; Trindade T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**. v. 27, p. 798-806, 2004.

GAO X. *et al.* Synthesis and characterization of well-dispersed polyurethane/CaCO₃ nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 371, p.1-7, 2010.

IMAI Y. *et al.* Transparent poly(bisphenol A carbonate)-based nanocomposites with high refractive index nanoparticles. **European Polymer Journal**. v. 45, p. 630–638, 2009.

JIANG X. *et al.* Cotton fabric coated with nano TiO₂-acrylate copolymer for photocatalytic self-cleaning by in-situ suspension polymerization. **Applied Surface Science**. v. 257, p. 8451–8456, 2011.

KASANEN J.; Suvanto M.; Pakkanen T. T. UV stability of polyurethane binding agent on multilayer photocatalytic TiO₂ coating. **Polymer Testing**. v. 30, p. 381–389, 2011.

KAWASUMI M. The Discovery of Polymer-Clay Hybrids. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**. v. 42, 819–824, 2004.

KHALIL M.; Saeed S.; Ahmad Z. Mechanical and Thermal Properties of Polyimide/Silica Hybrids with Imide-Modified Silica Network Structures. **Journal of Applied Polymer Science** v. 107, p. 1257–1268, 2008.

LIAW W. C.; Chen K. P. Preparation and characterization of poly(imide siloxane) (PIS)/titania(TiO₂) hybrid nanocomposites by sol–gel processes. **European Polymer Journal**. v. 43, p. 2265–2278, 2007.

LIMA, Viviane de. **Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos**. Porto Alegre, 2007. 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

LIN Y. *et al.* The toughening mechanism of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Polymer**. v. 51, p. 3277-3284, 2010.

LU Y. *et al.* Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources. **Carbohydrate Polymers**. v. 61, p. 174–182, 2005.

MAHMOUDIAN M.R.; Basirun W.J.; Alias Y. Synthesis of polypyrrole/Ni-doped TiO₂ nanocomposites (NCs) as a protective pigment in organic coating. **Progress in Organic Coatings**. v. 71, p. 56–64, 2011.

MALÍKOVÁ M. *et al.* Assessing the progress of degradation in polyurethanes by chemiluminescence. I. Unstabilised polyurethane films. **Polymer Degradation and Stability**. v. 95, p. 2367-2375, 2010.

MIHAILOVIC D. *et al.* Functionalization of polyester fabrics with alginates and TiO₂ nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**. v. 79, p. 526–532, 2010.

MIRABEDINI S. M. *et al.* Weathering performance of the polyurethane nanocomposite coatings containing silane treated TiO₂ nanoparticles. **Applied Surface Science**. v. 257, p. 4196–4203, 2011.

OLIVEIRA, Vitória Mariana Silva De. **Síntese e Caracterização de Dispersões Aquosas de Poliuretano**. Porto Alegre, 2008. 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

PAIVA J. M. F. *et al.* Avaliação da temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos reparados de uso aeronáutico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 16, p. 79-87, 2006.

PATRA N. *et al.* Improvement of thermal stability of poly(methyl methacrylate) by incorporation of colloidal TiO₂ nanorods. **Polymer Degradation and Stability**. v.96, p. 1377-1381, 2011.

PAVLIDOUA S.; Papaspyrides C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**. v.33, p. 1119–1198, 2008.

PFAENDNER R. Nanocomposites: Industrial opportunity or challenge? **Polymer Degradation and Stability**. v. 95, p. 369-373, 2010.

RAY S. S. *et al.* Polylactide-Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material. **Nano Letters**. v. 2, p. 1093-1096, 2002.

REDDY K. M.; Manorama S. V.; Reddy A. R. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**. v. 78, p. 239–245, 2002.

REIJNDERS L. The release of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles from nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. v. 94, p. 873–876, 2009.

REYES-CORONADO D. *et al.* Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**. v. 19, 10 p., 2008.

ROGERS, M. E.; Long, T. E. (Ed.). **Synthetic Methods in Step-Growth Polymers**. United States of America: John Wiley & Sons, 2003. p. 197-258.

SABZI M. *et al.* Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. **Progress in Organic Coatings**. v. 65, p. 222–228, 2009.

SALAHUDDIN N. *et al.* Synthesis and characterization of polyurethane/organo-montmorillonite nanocomposites. **Applied Clay Science**. v. 47, p. 242–248, 2010.

SHI Y. *et al.* The tribological behavior of nanometer and micrometer TiO₂ particle-filled polytetrafluoroethylene/polyimide. **Materials and Design**. v. 32, p. 964–970, 2011.

SILVA, Liliane Cardoso Alcantara. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos à base de polihidroxialcanoato/atapulgita**. São Cristóvão, 2010. 70p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de

Sergipe, Brasil.

SONG M. *et al.* Blends of TiO₂ nanoparticles and poly(*N*-isopropylacrylamide)-*co*-polystyrene nanofibers as a means to promote the biorecognition of an anticancer drug. **Talanta**. v. 75, p. 1035–1040, 2008.

The Merck Index New Jersey: Merck & CO., Inc, 1989.

THOMAS, P. S. *et al.* Polystyrene/calcium phosphate nanocomposites: Dynamic mechanical and differential scanning calorimetric studies. **Composites Science and Technology**. v. 68, p. 3220–3229, 2008.

VILAR, Walter. **Química e tecnologia de poliuretanos**. Disponível em: <www.Poliuretanos.com.br> Acesso em: novembro 2010.

VLADIMIROV V. *et al.* Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties. **Composites Science and Technology**. v. 66, p. 2935–2944, 2006.

WASCHBURGER, Márcia Regina. **Compósito de Propileno com Nanocarga**. Porto Alegre. 2006. 90p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

XIAN G.; Walter R.; Hauptert F. Friction and wear of epoxy/TiO₂ nanocomposites: Influence of additional short carbon fibers, Aramid and PTFE particles. **Composites Science and Technology**. v. 66, p. 3199–3209, 2006.

XIONG J. *et al.* Thermal and mechanical properties of polyurethane/montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier. **Polymer Degradation and Stability**. v. 86, p. 549-555, 2004.

YANG K. *et al.* Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites. **Materials Letters**. v. 60, p. 805–809, 2006.

ZHANG L.; Liu P.; Su Z. Preparation of PANI-TiO₂ nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 2213-2219, 2006.

ZHANG S. W. *et al.* Facile synthesis of waterborne UV-curable polyurethane/silica nanocomposites and morphology, physical properties of its nanostructured films. **Progress in Organic Coatings**. v. 70, p. 1-8, 2011.

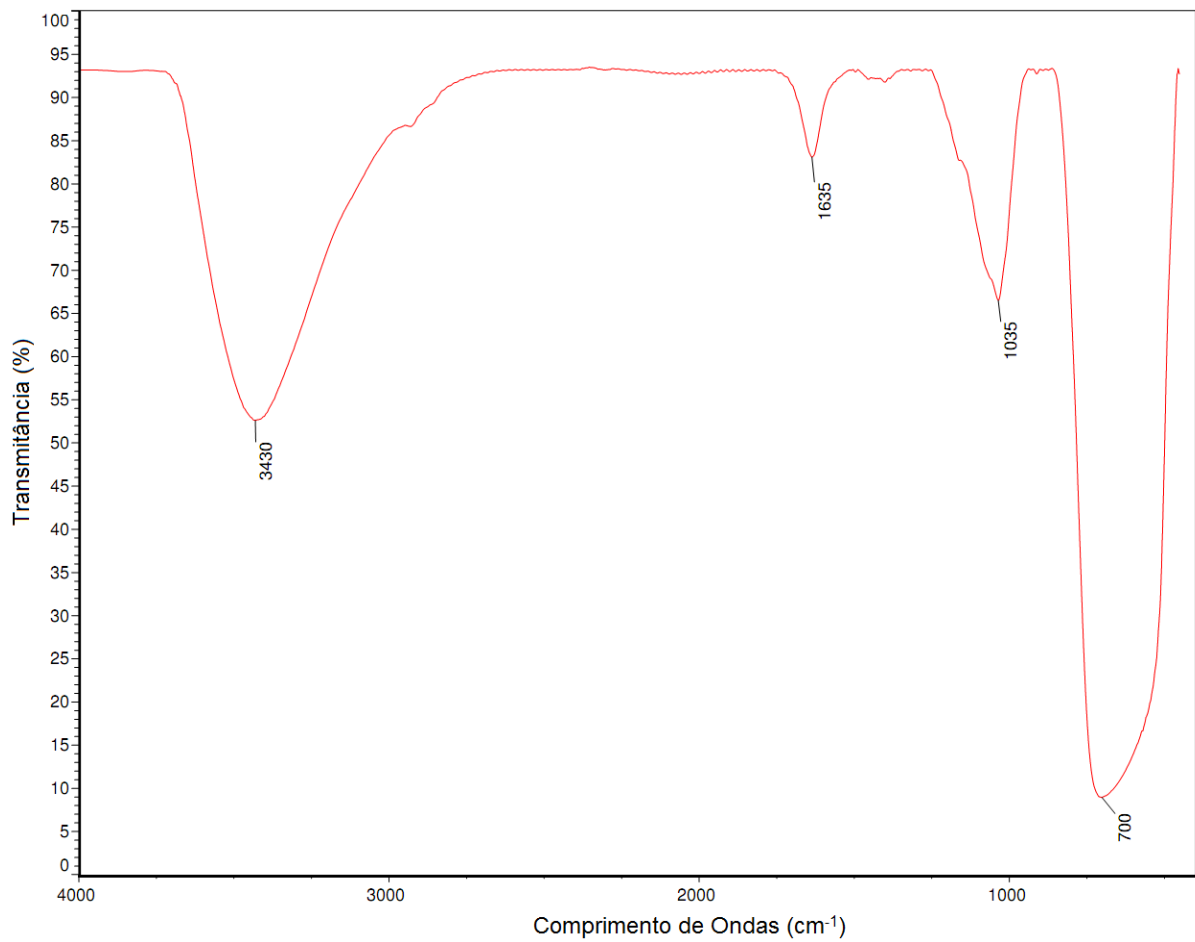
ZHU J. *et al.* Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. **Chemistry of Materials**. v. 13, p. 4649-4654, 2001.

ZIA K. M.; Bhatti H. N.; Bhatti I. A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. **Reactive & Functional Polymers**. v. 67, p. 675–692, 2007.

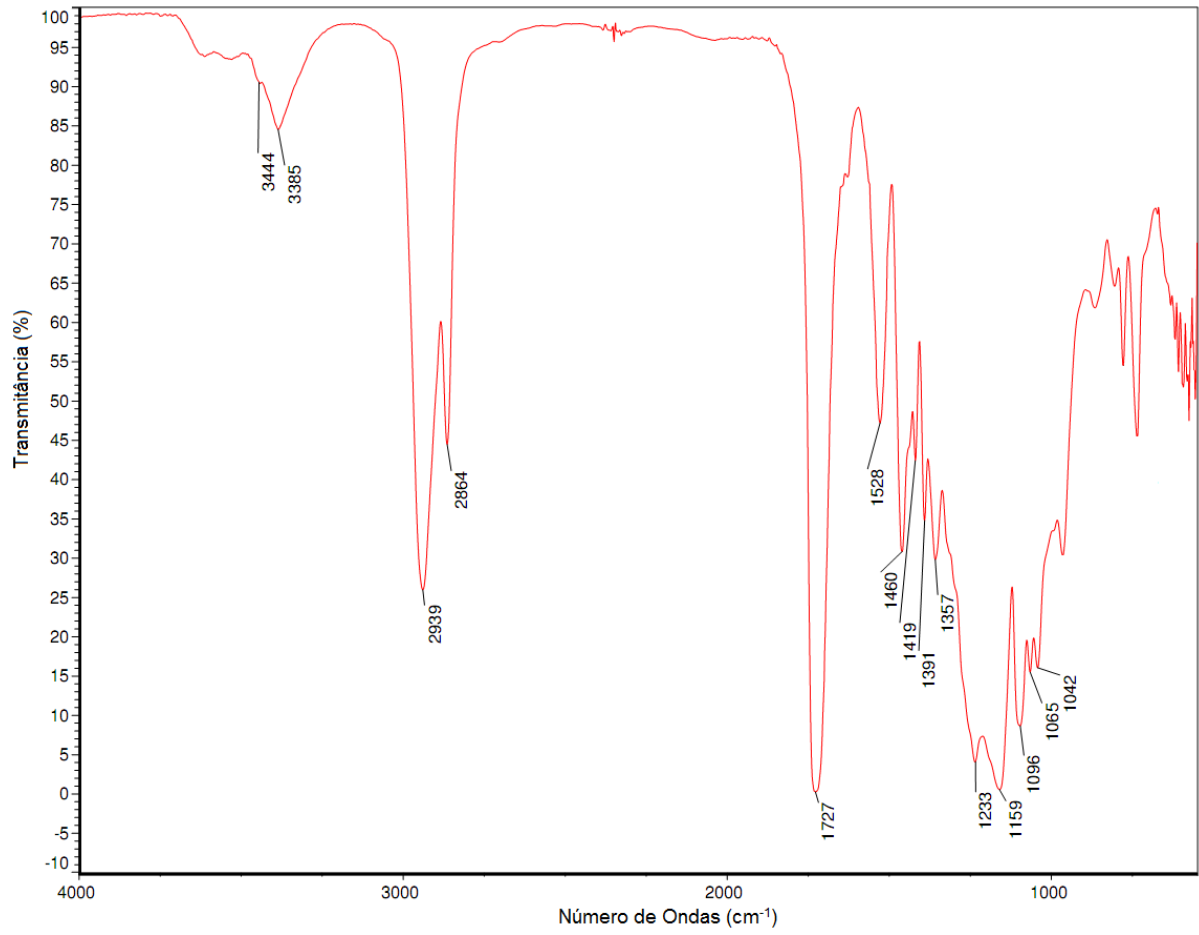
ANEXOS

Espectros de Infravermelho

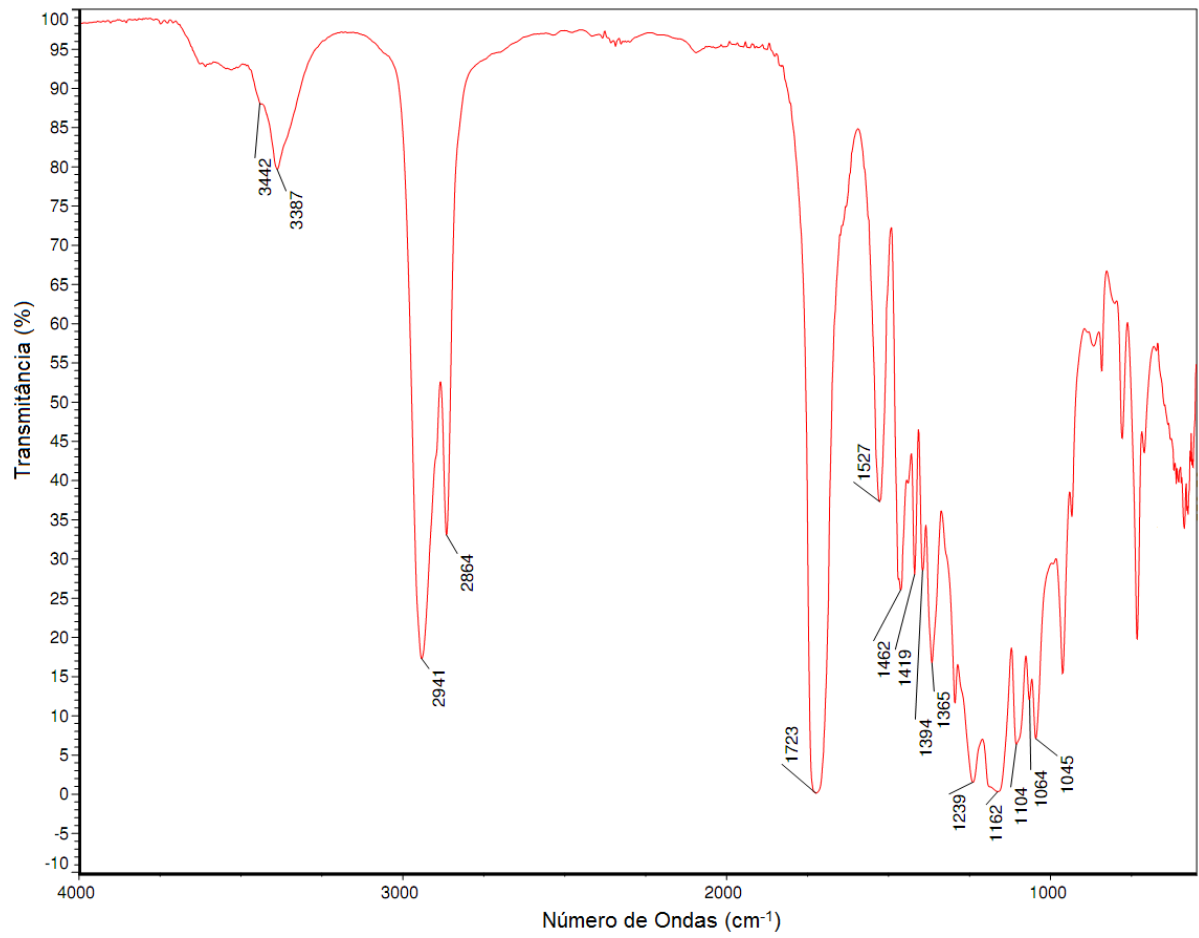
TiO₂ comercial



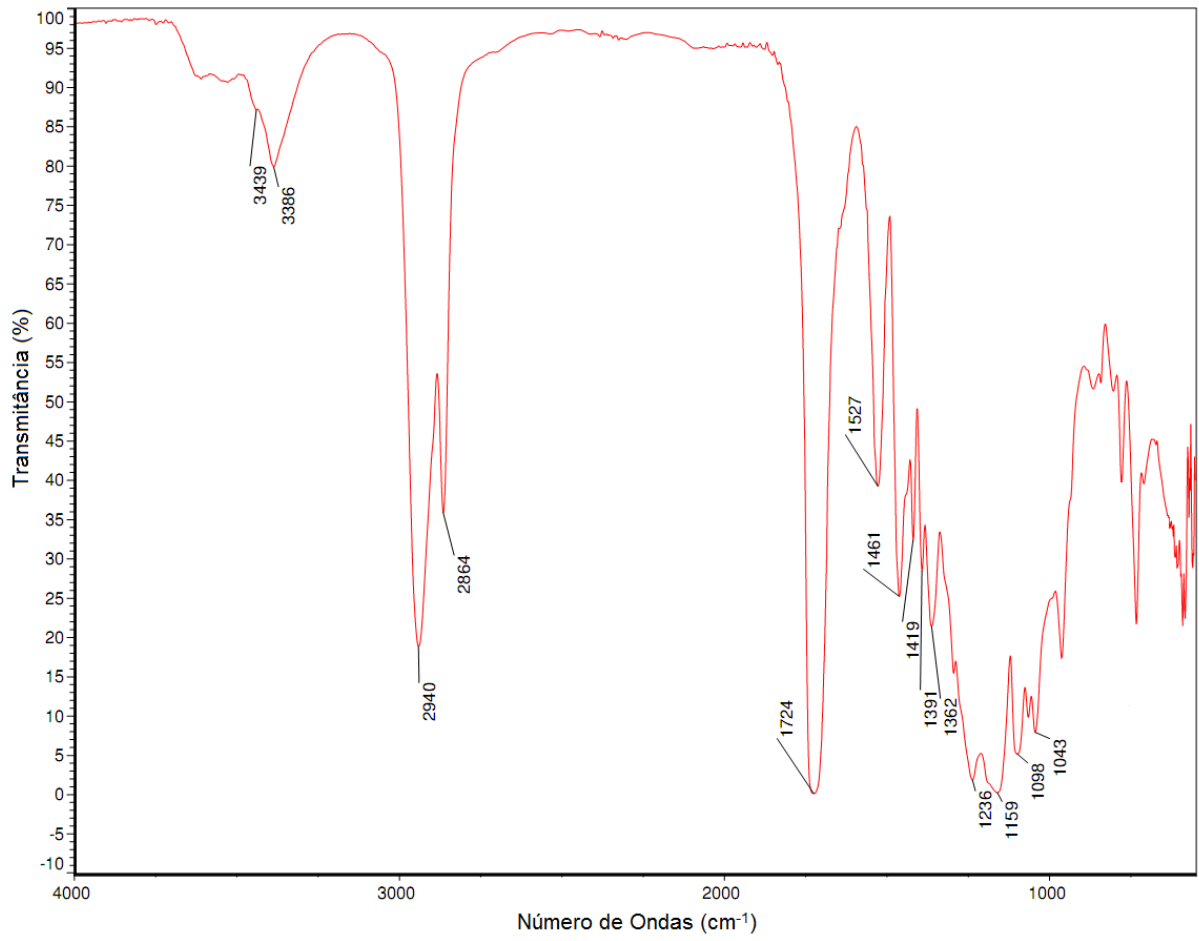
PU Puro



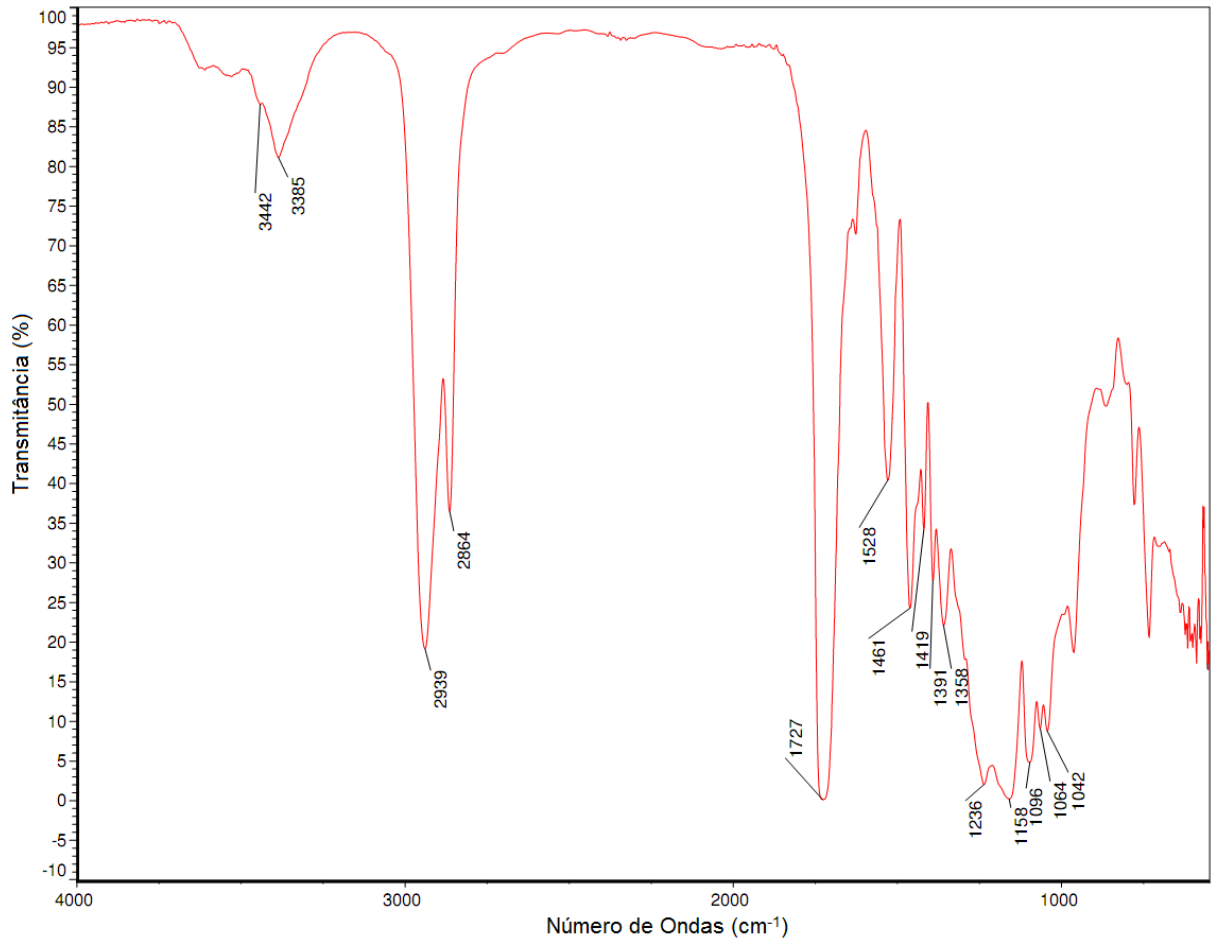
PU com 0,5% de TiO₂



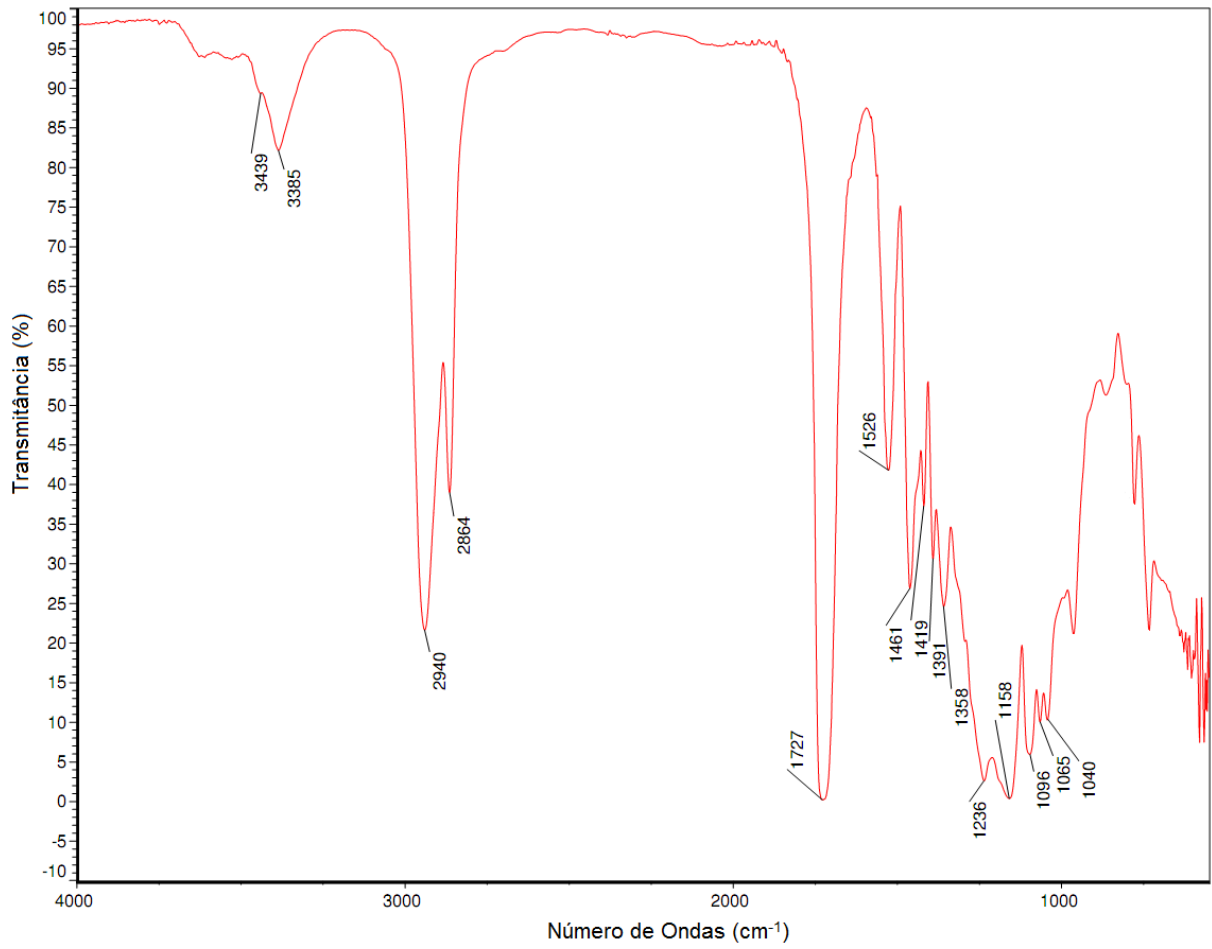
PU com 1,0% de TiO₂

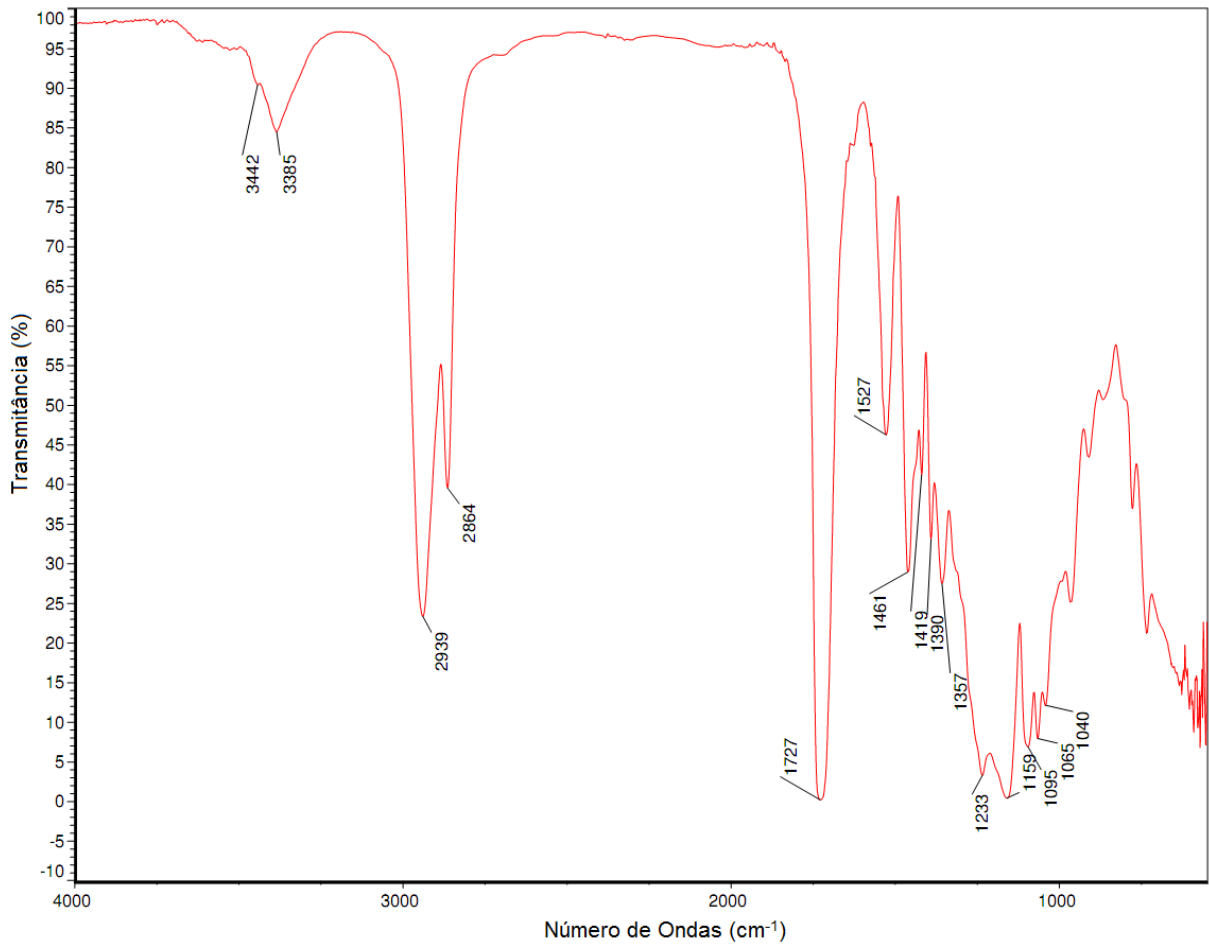


PU com 2,0% de TiO₂

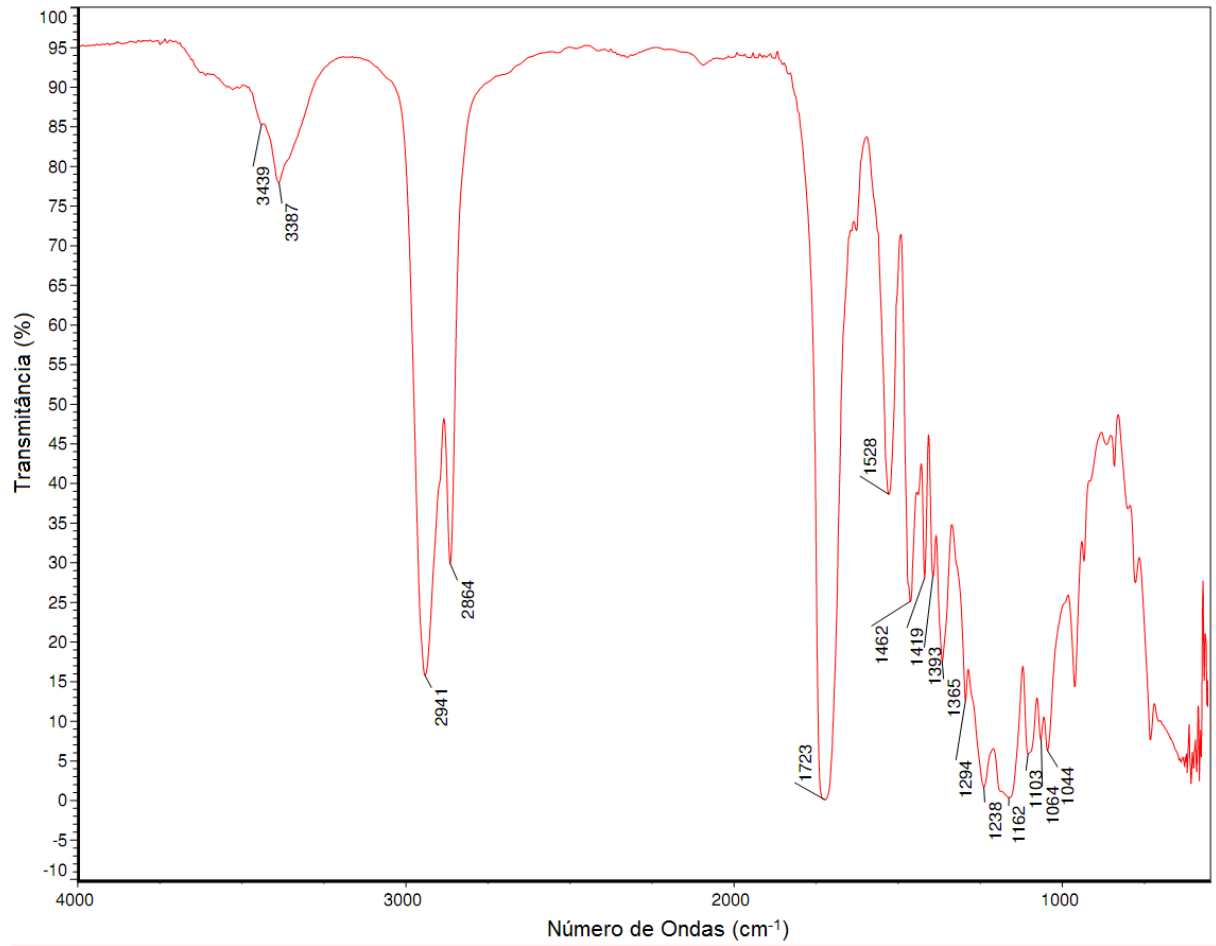


PU com 3% de TiO_2



PU com 5% de TiO₂

PU com 7% de TiO₂



PU com 10% TiO₂