



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**PARTÍCULAS MINERAIS SILICO-METÁLICAS (SSMMP) COMO  
NANOCARGA: COMPARANDO O EFEITO DE DIFERENTES  
TRATAMENTOS HIDROTÉRMICOS NAS PROPRIEDADES DE  
NANOCOMPÓSITOS PU/SSMMP**

**GUILHERME THOMAS GEREVINI DIAS**

QUÍMICO INDUSTRIAL

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

**Porto Alegre**

**Janeiro, 2015**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**PARTÍCULAS MINERAIS SILICO-METÁLICAS (SSMMP) COMO  
NANOCARGA: COMPARANDO O EFEITO DE DIFERENTES  
TRATAMENTOS HIDROTÉRMICOS NAS PROPRIEDADES DE  
NANOCOMPÓSITOS PU/SSMMP**

**GUILHERME THOMAS GEREVINI DIAS**

QUÍMICO INDUSTRIAL

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). SANDRA EINLOFT

CO-ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). CARLOS CARONE

Dissertação de Mestrado realizada 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, 2015**

*Sábio é aquele que conhece os  
limites da própria ignorância.*

*(Sócrates)*



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**PARTÍCULAS MINERAIS SILICO-METÁLICAS (SSMMP)  
COMO NANOCARGA: COMPARANDO O EFEITO DE  
DIFERENTES TRATAMENTOS HIDROTÉRMICOS NAS  
PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS PU/SSMMP**

**CANDIDATO: GUILHERME THOMAS GEREVINI DIAS**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

**DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA**

**DR. CARLOS LEONARDO PANDOLFO CARONE - CO-ORIENTADOR**

**BANCA EXAMINADORA**

**DR. FABRÍCIO CELSO - DO ICET - FEEVALE**

**DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA/FENG - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900  
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
www.pucrs.br/feng

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a meus pais que sempre me apoiaram independente de minhas escolhas e a todos que sempre estiveram e estarão ao meu lado.

## **AGRADECIMENTOS**

A todos que fizeram parte deste trabalho.

A professora Sandra Einloft pela orientação, colaboração e apoio para realização deste trabalho.

Ao professor Carlos Carone pela orientação, apoio e incentivo durante o processo de desenvolvimento do trabalho.

A colega de Mestrado Manoela pela ajuda e apoio durante todo o desenvolvimento do trabalho.

A bolsista do PET-Química Suelen pela ajuda na síntese dos materiais e pela disposição e empenho ao longo do trabalho.

A todos do Laboratório de Organometálicos e Resinas. Em especial ao Wesley, Leonardo, Evandro, Rafael Duczinski, Franciele, Marisol, Evandro, Cristiane, Emanuelli, Aline, Juliana, Fabiana Gonçalves, Fabiana Pilar, Julia e Gustavo e todos os outros que conviveram juntos no LOR.

As professoras Jeane Dullius e Rosane Ligabue por todo suporte desde os trabalhos de iniciação científica.

Ao professor e amigo Vladimir Lavayen apesar do pouco tempo de convivência sempre disposto a ajudar com os trabalhos.

As secretarias da FAQUI (Luciana, Neiva e Nilza) e as do PGETEMA (Cláudia e Viviane).

Ao pessoal do Almoxarifado (Beto, Luciane, Paulo, Marcus e Fernando) que sempre ajudou me dando as primeiras oportunidades de trabalho.

Ao vidreiro Nelson Goes, sempre ajudando e auxiliando com os equipamentos necessários para o desenvolvimento dos trabalhos.

A FAPERGS pela concessão da bolsa sem a qual nada poderia ter sido desenvolvido.

A FAQUI e PGETEMA pela estrutura.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>5</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>6</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS.....</b>	<b>9</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>11</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>12</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	15
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
3.1. Poliuretanos.....	16
3.2. Nanocompósitos Poliméricos .....	18
3.3. Silicatos Lamelares .....	21
3.4. Talco e sua aplicação em nanocompósitos .....	24
<b>4. MATERIAIS E RESULTADOS: ARTIGO.....</b>	<b>28</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>52</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>55</b>
<b>7. ANEXO A .....</b>	<b>61</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1 Reação de formação do poliuretano utilizado para formar os nanocompósitos.
- Figura 3.2 Mercado mundial de PU por aplicação e indústria consumidora (BNDES, 2014).
- Figura 3.3 Métodos de preparação dos nanocompósitos: I) mistura simples dos componentes (extrusão), II) preparação de nanopartículas por mistura física (em solvente) e III) Polimerização da matriz *in situ*.
- Figura 3.4 Representação esquemática dos diferentes graus de dispersão dos compósitos obtidos com silicatos lamelares.
- Figura 3.5 (a) Representações esquemáticas das folhas tetraédrica e octaédrica; (b) representação esquemática da estrutura da caulinita (1:1).
- Figura 3.6 Representação da estrutura de um silicato lamelar 2:1.
- Figura 3.7 Estrutura tridimensional a partir de uma camada de talco.
- Figura 3.8 Relação área superficial/volume para diversas geometrias de nanocarga.



## LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

PU	Poliuretano
°C/min	grau Celsius/ minuto
°C	grau Celsius
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês, Differential Scanning Calorimetry)
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
IP	Índice de polidispersão
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel (do inglês, Gel Permeation Chromatography)
HD	Hexanodiol
M <sub>n</sub>	Massa molar numérica média
M <sub>w</sub>	Massa molar ponderal média
mg	miligramas
mm	milímetro
min	minutos
mL	mililitros
N <sub>2</sub>	Gás Nitrogênio
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio
nm	nanômetros
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês, Thermogravimetric Analysis)
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
ΔH <sub>c</sub>	Entalpia de cristalização
ΔH <sub>m</sub>	Entalpia de fusão
λ	Comprimento de onda
Mg	Magnésio
O	Oxigênio
MEK	Metiletilcetona (do inglês, Metyletilketone)
OH	Hidroxila

MMT	Montmorilonita
Al	Alumínio
Fe	Ferro
Li	Lítio
µm	micrometros
PLA	Poli (ácido láctico)
PP	Poli(propileno)
DRX	Difração de Raio-X
TEM	Microscopia de Transmissão Eletrônica (do inglês, Transmission Electronic Microscopy)
PA6	Nylon-6,6
PCL	Policaprolactona diol
DBTDL	Dibutillaurato de Estanho
HDI	Hexametileno diisocianato
NCO	Grupo isocianato
PTFE	Politetrafluoroetileno
h	horas

## RESUMO

DIAS,Guilherme. **Partículas minerais silico-metálicas- SSMMP como nanocarga: comparando o efeito de diferentes tratamentos hidrotérmicos nas propriedades de nanocompósitos PU/SSMMP**. Porto Alegre, 2015. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O desenvolvimento de novos materiais com propriedades distintas se faz necessário nos dias atuais e os nanocompósitos poliméricos se destacam nesta demanda do mercado. Os poliuretanos, por terem uma versatilidade quanto a processos de síntese e composição, são objeto de estudo em diversos segmentos industriais. Um dos métodos para melhorar as propriedades do poliuretano é a adição de cargas inorgânicas. Neste trabalho foram estudadas a interação e incorporação de partículas minerais silico-metálicas sintéticas com diferentes tratamentos hidrotérmicos (7h e 24h) na matriz polimérica, comparando a influência do tamanho, distribuição e área superficial nas propriedades dos nanocompósitos de poliuretano. Foram sintetizados nanocompósitos PU/SSMMP (7h e 24h) com quantidades definidas de 0,5%, 1%, 2%, 3% e 5% em relação à massa do polímero puro. Para a caracterização dos materiais foram utilizadas as técnicas de Análise de Difração de Raios-X (DRX), Análise da Área Superficial Específica (BET), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Análise Dinâmico-Mecânica (DMTA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As análises de DRX indicaram que as cargas minerais silico-metálicas esfoliaram/dispersaram na matriz de poliuretano. As altas áreas superficiais dos SSMMP tiveram influência sobre a cristalização, e também nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos. Ambos PU/SSMMP(7h e 24h) apresentaram um aumento nas propriedades mecânicas, apesar de os nanocompósitos PU/SSMMP 7h apresentarem um Módulo de Young maior que os PU/SSMMP 24h. Os testes de creep-recovery mostraram que os SSMMP (7h e 24h) restringem o movimento das cadeias do PU. Os resultados mostraram a importância da síntese controlada dos SSMMP para a obtenção de novos materiais com propriedades desejadas.

Palavras-Chaves: Nanocompósitos, Poliuretano, Talcos, Polimerização *in situ*.

## ABSTRACT

DIAS, Guilherme. **Synthetic silico-metallic mineral particles- SSMMP as nanofillers: comparing the effect of different hydrothermal treatments on the PU/SSMMP nanocomposites properties.** Porto Alegre, 2015. Dissertation. Graduate Program in Engineering and Materials Technology, Catholic University of RIO GRANDE DO SUL.

The development of new materials with distinct properties is needed today; nanocomposites represent a new group of materials that stand out in this current market demand. Polyurethanes for having versatility as the processes of synthesis and composition are an object of study in various industrial segments. One method to improve the properties of the polyurethane is the addition of inorganic fillers. Thus, this work aims to study the interaction and incorporation of silico-metallic mineral synthetic particles with different hydrothermal treatments (7h and 24h), comparing the influence of the size, distribution and surface area on the properties of polyurethane nanocomposites. PU nanocomposite / SSMMP (7h and 24h) with defined amounts of 0.5%, 1%, 2%, 3% and 5% by weight relative to the pure polymer were synthesized. Technical Analysis of X-Ray Diffraction (XRD) Analysis of Specific Surface Area (BET) spectroscopy, Fourier Transform Infrared (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric analysis (TGA), Gel Permeation Chromatography (GPC), Dynamic-Mechanical Analysis (DMTA) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used to characterize materials. The XRD analysis showed that the synthetic silico-metallic mineral fillers exfoliated/well dispersed in the polyurethane matrix. The high surface area of SSMMP influenced the crystallization, and also on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. Both PU/SSMMP (7h and 24h) showed an increase in mechanical properties, although the PU/SSMMP 7h nanocomposites have a Young's modulus higher than PU / SSMMP 24h. The creep- recovery tests showed that the SSMMP (7h and 24h) restricted the movement of PU chains. The results showed the importance of controlled synthesis of SSMMP for obtaining new materials with desired properties.

Key-words: Polyurethane, Nanocomposite, Talc, *in situ* Polymerization

## 1. INTRODUÇÃO

Poliuretanos (PU's) são materiais multifuncionais, que estão entre os mais 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, até a sua utilização em dispositivos médicos, calçados, revestimentos, adesivos, selantes e para pisos e interiores de automóveis (Malíková *et.al.*, 2010). Os poliuretanos são polímeros cujas propriedades podem ser facilmente adaptadas, alterando-se sua estrutura nos segmentos “flexível” e “rígido”. Para melhorar ainda mais o desempenho destes materiais, um método comum é a incorporação de cargas ao polímero, como as partículas inorgânicas.

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, estabilidade térmica, além de outras propriedades (Esteves *et al.*, 2004). Para isso, é necessária uma boa dispersão destas cargas, principalmente, levando-se em consideração o método de preparação de nanocompósitos. Eles podem ser produzidos por mistura física em solução, por extrusão e por polimerização *in situ*. Contudo, misturas físicas entre polímeros orgânicos e nanopartículas inorgânicas podem levar a separação em duas fases distintas, resultando em baixas propriedades mecânicas. Além disso, a aglomeração das nanopartículas tende a reduzir estas propriedades. Um caminho para minimizar estes inconvenientes na inserção das cargas inorgânicas na matriz polimérica é a síntese destes compósitos através da polimerização *in situ* (Jiang *et al.*,2006).

Xinmin *et al.*(2003) relataram que o desempenho do compósito resultante está intimamente relacionado com a forma, tamanho, aspecto, área superficial específica e entre as cargas inorgânicas mais utilizadas estão o talco, mica, SiO<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>.

O talco é um mineral composto de silicato de magnésio hidratado organizado em três camadas lamelares. Devido as suas propriedades como baixa dureza, ser quimicamente inerte, alta área superficial, leveza, hidrofobicidade, entre outras, este material vem sendo utilizado como carga em várias áreas da indústria como: indústria do papel, farmacêutica, polímeros, lubrificantes, tintas, cerâmicos e cosméticos (Mehrjerdi *et al.*, 2013). A estrutura do talco natural apresenta algumas substituições catiônicas, elementos como Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> podem estar presentes na estrutura do talco natural através de substituições isomórficas, resultando numa falta de homogeneidade na estrutura química, na fase cristalina e na distribuição de tamanhos (Dumas *et al.*,2013). Uma maneira de resolver este problema é a produção de partículas minerais silico-metálicas sintéticas (SSMMP) com uma composição química bem definida e de elevada pureza, além da possibilidade de controle da cristalinidade, tamanho de partícula e a espessura das lamelas (Dumas *et al.*, 2013 Yousfi *et al.*, 2013). Por exemplo, variando a temperatura de reação hidrotérmica em algumas dezenas de graus, o tamanho médio de partícula pode variar por várias centenas de nanômetros (Yousfi *et al.*, 2013).

Devido a estes fatores, este trabalho visa à síntese e caracterização de nanocompósitos poliméricos de poliuretano utilizando diferentes quantidades de partículas minerais silico-metálicas sintéticas (SSMMP) com diferentes tratamentos hidrotérmicos como cargas inorgânicas através da polimerização *in situ*.

## 2. OBJETIVOS

O trabalho que segue tem como propósito o estudo de uma rota de obtenção de nanocompósitos de poliuretanos por polimerização *in situ* usando como cargas inorgânicas as partículas minerais silico-metálicas sintéticas (SSMMP) sintetizadas com diferentes tratamentos hidrotérmicos fornecidas pelo Prof.Dr. François Martin da Université Paul Sabartier de Toulouse – França.

### 2.1. Objetivos Específicos

- \* Avaliar a influência das partículas minerais silico-metálicas obtidas em diferentes tempos de síntese (7h e 24h) na estrutura dos nanocompósitos PU/SSMMP (7h e 24h).

- \* Avaliar a interação entre as SSMMP e o PU através das propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas dos nanocompósitos.

- \* Em função dos resultados obtidos deste estudo estabelecer qual a proporção polímero/carga que foi mais eficiente.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Poliuretanos

Os poliuretanos termoplásticos são copolímeros lineares constituídos de segmentos rígidos e flexíveis alternados. O segmento rígido pode ser composto de moléculas de diisocianato e de extensores de cadeia (isto é, um diol ou uma diamina de baixo peso molecular), enquanto que o segmento flexível é formado a partir de uma cadeia longa de diol (Fig.3.1) (Demetrio da Silva, 2012).

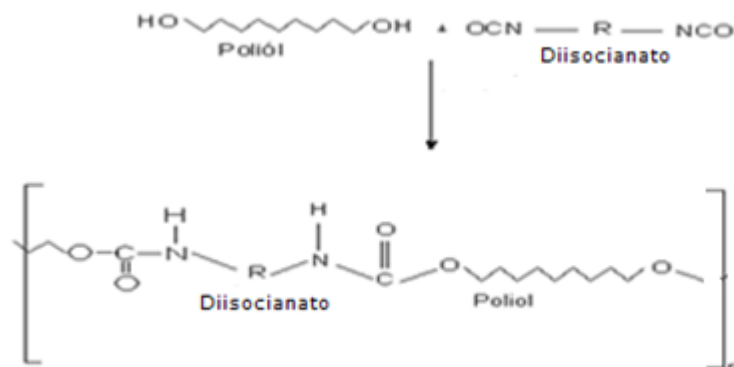


Figura 3.1. Reação de formação do poliuretano utilizado para formar os nanocompósitos. (adaptado de Demetrio da Silva, 2012).

Desde os anos 40 os elastômeros de PU estão disponíveis no mercado. O mercado para PU's, iniciado nos anos 1930, teve um crescimento de 10 milhões de toneladas em 2000, para um consumo mundial da ordem de 13,6 milhões de toneladas em 2005, chegando a 16 milhões de toneladas, em 2010 (Vilar, 2010).



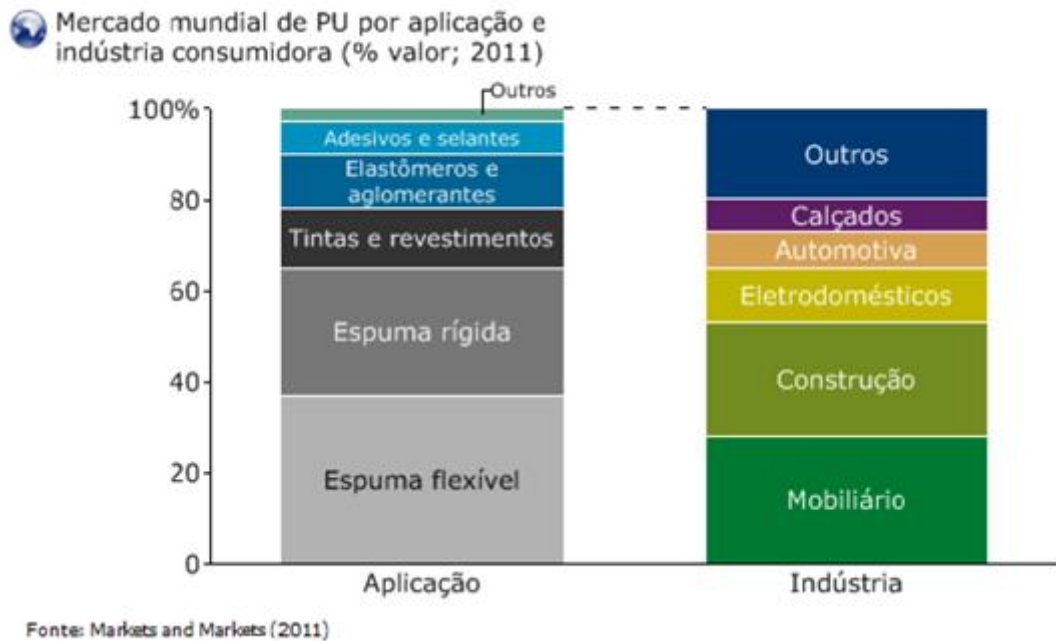


Figura 3.2. Mercado mundial de PU por aplicação e indústria consumidora (BNDES, 2014).

É importante no desenvolvimento de um poliuretano aumentar a resistência à deformação mecânica, sem afetar a propriedade de alongamento até a ruptura. Desde o pioneirismo de Otto Bayer, as propriedades do poliuretano podem ser modificadas pela variação da estrutura da cadeia polimérica, utilizando-se diferentes tipos de isocianatos e polióis, ou por dispersão das cargas inorgânicas e orgânicas no interior da matriz poliuretânica. Uma ampla variedade de materiais de reforço, incluindo argilas e outros tipos de silicatos, foi aplicada em formulações de poliuretano para reduzir os custos e para reforçar a matriz (Zilg *et al.*, 1999).

A literatura relata que a adição de uma porcentagem muito baixa ( $\leq 10\%$  em massa) de silicatos lamelares em uma matriz de poliuretano pode levar a uma melhora significativa em muitas propriedades, tais como resistência à tração, módulo e alongamento, resistência ao rasgo, rigidez, resistência a chamas, propriedade de barreira a gases, permeabilidade ao vapor de água, absorção de água, condutividade iônica, propriedades elétricas, estabilidade térmica, biodegradabilidade e propriedades de liberação controlada de drogas. Todas estas capacidades agregam valor a este material para uma enorme variedade de aplicações potenciais, tais como em automóveis, militar, aeroespacial,

eletroeletrônicos, embalagens de alimentos, biotecnologia e áreas biomédicas (Barick e Tripathy, 2011).

### 3.2. Nanocompósitos Poliméricos

Os nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais formados por substâncias inorgânicas e/ou orgânicas com dimensões nanométricas, tais como argila e outros minerais, que são finamente dispersos dentro de uma matriz polimérica (Alexandre e Dubois, 2000). Estes materiais são polímeros (termoplásticos, termorrígidos ou elastômeros) que foram reforçados com pequenas quantidades de nanopartículas (Tjong, 2006). A área superficial das nanopartículas promove alterações nas propriedades da mesma. Estas alterações estão relacionadas com a interação química específica entre as cargas e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, notadamente no seu comportamento térmico e/ou mecânico.

Além disso, foram descritas, também, alterações na cristalização destas matrizes (Gacitua, 2005). Contudo, as partículas adicionadas tendem a aglomerar, levando ao aparecimento de pontos de fragilidade no material formado. Para isto, se faz necessária uma boa dispersão destas cargas, principalmente, levando-se em consideração o método de preparação dos nanocompósitos. Na figura 3.3, estão demonstrados os três possíveis métodos de preparação destes materiais: por mistura física em solução, por extrusão e por polimerização *in situ*. Um caminho para resolver este problema é a síntese destes compósitos através da polimerização *in situ* (Jiang *et al.*, 2006).

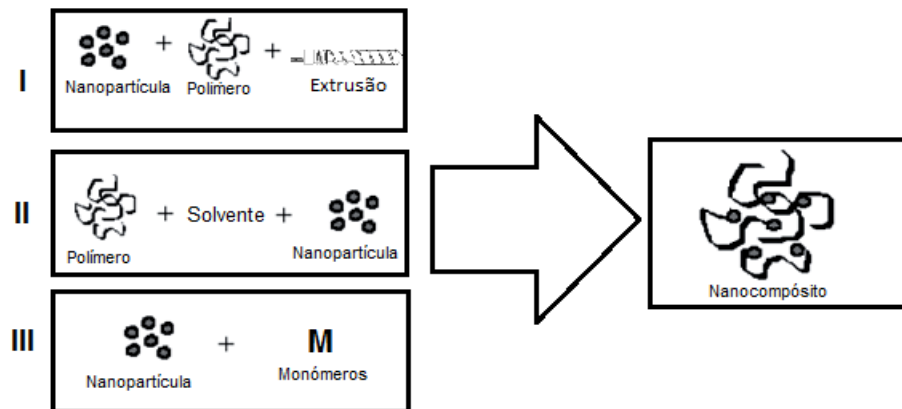


Figura 3.3. Métodos de preparação dos nanocompósitos: I) mistura simples dos componentes (extrusão), II) preparação de nanopartículas por mistura física (em solvente) e III) Polimerização da matriz *in situ*. (Moreira Dos Santos,2013).

Nanocompósitos poliméricos de silicatos lamelares são materiais híbridos constituídos de uma fase orgânica (polímero) e uma fase inorgânica (silicato). A escolha do silicato é determinante para o grau de dispersão dos mesmos nos nanocompósitos. Dentre os silicatos em camadas ou lamelares, conhecidos como filossilicatos, destacam-se a mica, o talco, a montmorilonita (MMT), a vermiculita, a hectorita, a saponita, etc. (Zanetti *et al.*,2000), sendo que a MMT, hectorita, saponita os mais utilizados. Eles têm dois tipos de estrutura: tetraedro-substituído e octaedro-substituído. No caso dos tetraédricos substituídos a carga negativa está situada na superfície das lamelas, e por isso, as matrizes poliméricas podem reagir mais facilmente com estes do que com os materiais octaedricamente substituídos (Sinha Ray e Okamoto, 2003).

Duas características particulares dos silicatos lamelares são levadas em consideração quando se pensa na adição dos mesmos em matrizes poliméricas:

- a possibilidade das partículas serem dispersas em camadas individuais (esfoliação);
- a capacidade de ajustar a sua química de superfície por meio de reações de troca iônica com cátions orgânicos e inorgânicos;

Dependendo da força das interações interfaciais entre a matriz polimérica e o silicato lamelar, três diferentes tipos de nanocompósitos são termodinamicamente possíveis (Figura 3.4):

- Nanocompósitos intercalados: em nanocompósitos intercalados, as cadeias poliméricas simples são intercaladas entre as camadas de silicato com sua alternância regular de galerias e lamelas. A distância entre as camadas e, conseqüentemente, o espaço ocupado pelo polímero é tipicamente da ordem de alguns nanômetros.

- Nanocompósitos floculados: conceitualmente são iguais aos nanocompósitos intercalados. No entanto, devido às interações entre as pontas hidroxiladas dos silicatos lamelares, formam-se floculações.

- Nanocompósitos esfoliados: como o seu nome sugere, o silicato é totalmente esfoliado e disperso na matriz de polímero. A sua estrutura ordenada é perdida e a distância entre as lamelas é da ordem do raio de giro do polímero. Normalmente, o teor de carga em um nanocompósito esfoliado é muito menor do que a de um nanocompósito intercalado (Sinha Ray e Okamoto, 2003).



Figura 3.4. Representação esquemática dos diferentes graus de dispersão dos compósitos obtidos com silicatos lamelares (adaptado de Sinha Ray e Okamoto, 2003).

Pode-se dizer que os nanocompósitos intercalados exibem miscibilidade limitada, enquanto um nanocompósito esfoliado é totalmente miscível. A representação ilustra diferentes situações, porém estas estruturas híbridas podem coexistir na matriz polimérica.

Nanocompósitos poliméricos de silicatos lamelares podem ser preparados de várias maneiras, dentre elas estão:

- Polimerização *in situ*
- Intercalação por solução (ou mistura física)

A polimerização *in situ* de monômeros junto com moléculas de reforço tem sido utilizada para sintetizar polímeros estereoespecíficos. O monômero é absorvido numa molécula que contém espaços interplanares (canais ou outras cavidades) e, em seguida, polimerizado. O polímero assim obtido é chamado de "intercalado" se confinado entre as camadas, ou "bloqueado" se confinado entre as cavidades. Os compostos de reforço são os silicatos lamelares, naturais ou modificados de acordo com o tipo de monômero (Zilg *et al.*,1999).

A intercalação do polímero em solução com o silicato lamelar (Fischer *et al.*,1999) é um processo em duas fases em que o polímero é solubilizado em um solvente apropriado, e depois é misturado com o silicato que está solubilizado no mesmo solvente. O inconveniente deste método é a necessidade de um solvente adequado para ambos componentes do nanocompósito. Também foi mostrado que a intercalação ocorre apenas para certos pares de polímero/solvente ou de monômero/solvente. A aplicação deste método em escala industrial pode ser inviável, devido, especialmente, aos altos custos associados com o próprio solvente, sua disposição e seu impacto ambiental.

### **3.3. Silicatos Lamelares**

Silicatos lamelares em escala nanométrica, quando incorporados nas matrizes poliméricas é possível verificar melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, entre outros. Mesmo que os mecanismos por trás destas melhorias não estejam bem compreendidos neste momento, é evidente que as propriedades destes materiais estão relacionadas com modificações na dinâmica molecular do polímero e na cristalinidade (Finnigan *et al.* 2004). Uma vasta gama de polímeros, tais como poliamidas ( Yousfi *et al.*,2013), policaprolactona (Dabrowski *et al.*,2000), polipropileno (Liu and Wu,2001) , poli (metacrilato de metila) (Salahuddin and

Shehata,2001), policarbonato(Huang *et al.*,2000), quitosana (Lagarón and Fendler,2009), polibutadieno (Nugay *et al.*,1997), resina epóxi(Kornmann *et al.*,2001) e poliuretanos (PU)( Maji *et al.*,2010) foram combinadas com silicatos lamelares para formar nanocompósitos (Verma *et al.*,2012).

Os silicatos lamelares utilizados na síntese de nanocompósitos podem ser minerais naturais ou sintéticos, que consistem em camadas muito finas, as quais estão normalmente ligadas entre si por contra-íons. Sua estrutura básica é constituída de folhas tetraédricas em que o silício é rodeado por quatro átomos de oxigênio, e folhas octaédricas em que um metal, como o alumínio, é cercado por oito átomos de oxigênio. Portanto, em estruturas 1:1 em camadas (por exemplo, a caulinita) uma folha tetraédrica é ligada a uma folha octaédrica, em que os átomos de oxigênio são compartilhados (Pavlidou e Papasrydes, 2008), como é mostrado na Figura 3.5.

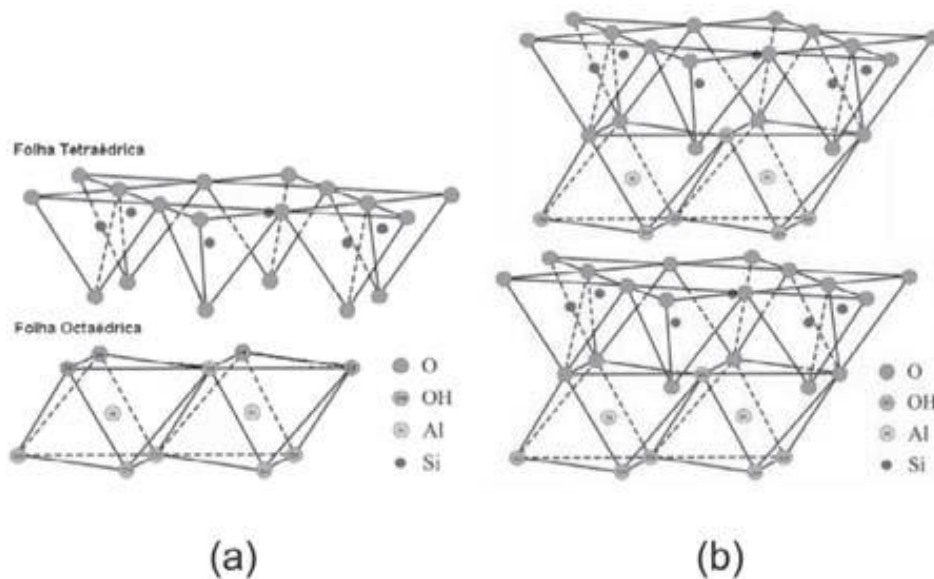


Figura 3.5. (a) Representações esquemáticas das folhas tetraédrica e octaédrica; (b) representação esquemática da estrutura da caulinita (1:1) (Coelho *et al.*,2007).

Porém, a estrutura cristalina dos silicatos lamelares 2:1 (ou 2:1 filossilicatos), consiste em camadas bidimensionais, onde a folha octaédrica central que contém o metal (Mg,Al,etc.) está ligada com os dois tetraedros de sílica, de modo que os íons

de oxigênio da folha octaédrica também pertencem as folhas tetraédricas , tal como mostrado na Figura 3.6.

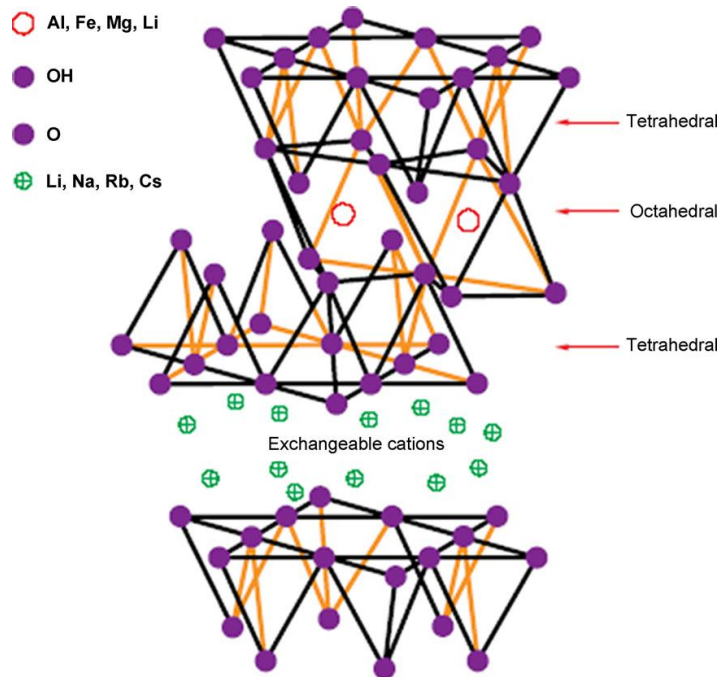


Figura 3.6. Representação da estrutura de um silicato lamelar 2:1 (Mittal,2009).

A espessura da lamela é de cerca de 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 300 Å a vários micrometros, podendo ser maior, dependendo das partículas do silicato, da sua fonte e do método de preparação (por exemplo, argilas preparadas por moagem têm tipicamente dimensões de plaquetas laterais de cerca de 0,1- 1.0µm). Por conseguinte, a relação de aspecto entre essas camadas (relação comprimento/espessura) é particularmente elevada, com valores maiores do que 1000. Essas lamelas ficam organizadas como se estivessem empilhadas, apresentando um *gap* causado por forças de van der Waals chamado de região intercalar ou galeria. Substituições isomórficas no interior das lamelas (por exemplo,  $Al^{3+}$  substituído por  $Mg^{2+}$  ou por  $Fe^{2+}$ , ou  $Mg^{2+}$  substituído por  $Li^+$ ) geram cargas negativas que são compensadas por cátions de metais alcalinos ou alcalino-terrosos situados na região intercalar ou na galeria. A ocorrência de substituições isomórficas de íons de carga distinta na rede faz com que as camadas 1:1 e 2:1 não estejam eletricamente neutras. Assim, o excesso de carga é neutralizado por vários tipos de espécies interlamelares como cátions individuais, cátions hidratados e grupos de hidróxidos. Quando as lamelas são eletricamente neutras, a região interlamelar se

encontra vazia e as lamelas adjacentes são mantidas através de interações fracas, do tipo van der Waals (Airoldi e Fonseca, 2003). À medida que as forças que mantêm as lamelas empilhadas em conjunto são relativamente fracas, a intercalação de moléculas pequenas entre as camadas é fácil (Alexandre e Dubois, 2000). Por exemplo, pode ocorrer a substituição de  $\text{Al}^{3+}$  para  $\text{Si}^{4+}$  em sítios tetraédricos e substituição de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  em sítios octaédricos. De acordo com a quantidade de carga na camada, os minerais são classificados em minerais de argila de alta carga (mica, cloritas), minerais de argila de baixa carga (esmectitas, vermiculitas) e minerais de argila de carga zero (talco, pirofilita) (Jia e Song, 2014).

### 3.4. Talco e sua aplicação em nanocompósitos

Dentre as muitas cargas inorgânicas que estão sendo testadas devido ao interesse industrial, destacam-se os talcos. O mineral talco é um filossilicato de magnésio hidratado com fórmula estrutural, do mineral talco puro,  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$  ou  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , correspondente à composição química teórica de: 31,7%  $\text{MgO}$ , 63% de  $\text{SiO}_2$  e 4,8% de  $\text{H}_2\text{O}$ . As suas principais propriedades que o habilitam para uso industrial são a alta resistência a variações térmicas, leveza, baixo teor de umidade, alto poder de absorção de óleo e graxa, baixa condutividade térmica e elétrica e quimicamente inerte (Campos, 2001).

O talco tem como sua estrutura primária uma folha de hidróxido de magnésio octaédrica ( $\text{Mg}_{12}\text{O}_{12}\text{H}_4$ ) intercalada entre duas folhas tetraédricas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), que formam camadas de talco sobrepostas indefinidamente, a Figura 3.7 representa a estrutura ideal de um filossilicato 2:1. O tamanho de uma lamela individual (alguns milésimos das lamelas elementares) pode variar de 1 a mais de 100  $\mu\text{m}$ , dependendo das condições de formação do talco. A carga das lamelas é zero ou muito pequena, pois não há íons presentes entre as camadas (Castillo *et al.*, 2012).



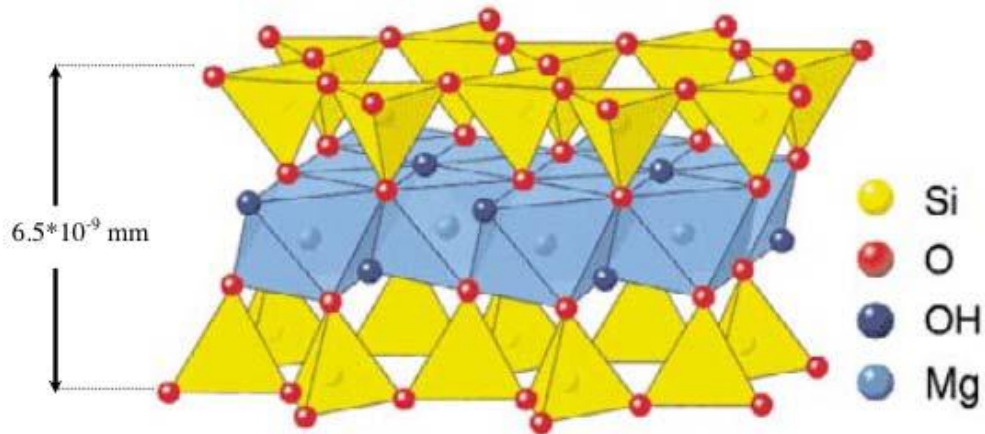


Figura 3.7. Estrutura tridimensional a partir de uma camada de talco (Lefebvre,2010).

Uma coordenação tetraédrica de silício é mostrada com quatro átomos de oxigênio e um átomo de silício no centro. Na estrutura da unidade octaédrica, íons metálicos têm ligantes com oxigênio e grupos hidroxila. Estes íons metálicos podem ser Li, Al, Fe ou Mg no silicato natural.

O talco é considerado um bom reforço para matrizes poliméricas, porque é um mineral lamelar com uma elevada relação de aspecto, representado na Figura 3.8, (comprimento / espessura  $\approx 20:1$ ). Isto é uma consequência de sua natureza lamelar, com dimensões micrométricas no comprimento e na largura e com a espessura em escala nanométrica (Castillo *et. al.*, 2011).

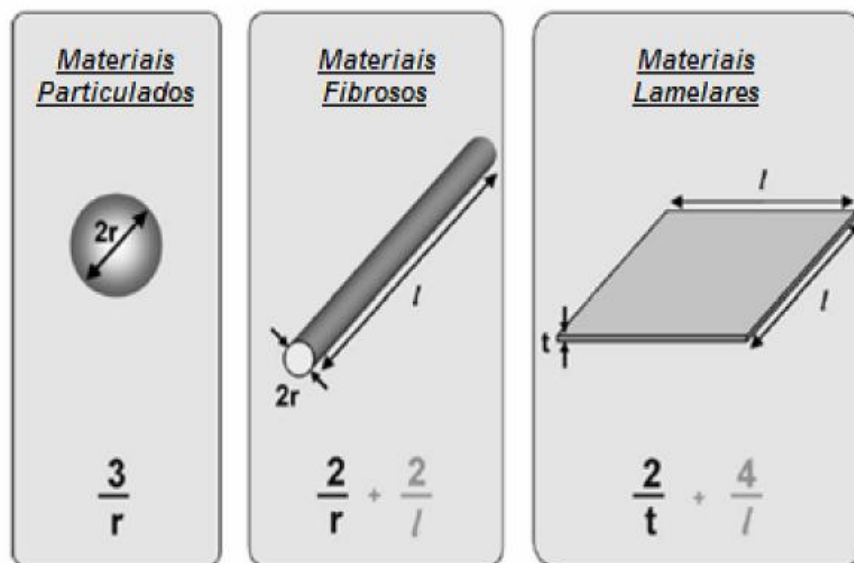


Figura 3.8. Relação área superficial/volume para variadas geometrias de nanocarga (Moraes, 2007)

Além disso, uma estrutura cristalina induzida tem sido relatada, sugerindo que as partículas de talco atuam como um agente de nucleação na cristalização do polímero. Também tem se utilizado esse tipo de carga para melhorar as propriedades de barreira dos polímeros, devido a sua estrutura lamelar, o alinhamento e/ou sobreposição das lamelas, aumenta significativamente a distância de difusão, dificultando a passagem de gases e líquidos nestes materiais. O talco é quimicamente inerte e hidrofóbico, o que é importante quando o compósito é utilizado como embalagem e entra em contato com alimentos, que muitas vezes incluem ácidos e óleos de aroma / sabor, etc. Estes ingredientes precisam ficar dentro do alimento e não devem migrar através da embalagem (Castillo *et al.*,2013).

Existem diferentes estudos sobre a utilização de talcos comerciais que mostram que o talco natural tem boa compatibilidade como um material de reforço em polietileno, poliestireno, poli (cloreto de vinila) e compósitos de copolímeros poli (3- hidroxibutirato-co -3 - hidroxivalerato), para melhorar suas propriedades. Sobretudo, existem muitos estudos sobre o efeito de talco sobre as propriedades mecânicas, a termoestabilidade, cristalinidade e reologia de compósitos polipropileno / talco (Yu *et al.*,2012).

Segundo Yu e colaboradores (2012), o talco comercial age como agente de nucleação, e a incorporação do talco como carga não atuou nas melhorias aparentes na estabilidade térmica nos compósitos. O talco aumentou a rigidez e a resistência, esse efeito de reforço pode ser atribuído principalmente à boa adesão interfacial entre a matriz de PLA e a orientação das camadas de talco durante o processamento. Aglomerados apareceram em compósitos com maior quantidade de talco agindo como pontos de tensão ou pontos fracos, diminuindo a resistência mecânica do PLA / compósitos de talco.

Zhou e colaboradores (2005) reportaram que as partículas de talco natural utilizadas como reforço em polipropileno aumentaram o módulo elástico e a temperatura de decomposição, mas diminuíram a resistência mecânica e resistência à fadiga e não mostraram nenhum efeito sobre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão.

Bajsic e colaboradores (2012) mostraram que o efeito do teor de talco natural sobre a Tg e Tm foi insignificante, enquanto que a Tc aumenta com o teor de talco, mostrando que o talco atua como um agente de nucleação.

Os resultados de DSC e TGA mostraram melhores propriedades térmicas para as blendas PU/PP com talco quando comparadas com misturas sem carga. A resistência à tração e o módulo de Young aumentaram devido à presença do talco como agente de nucleação eficaz, que está de acordo com o maior grau de cristalinidade.

Yousfi e colaboradores (2013) fizeram uma comparação entre um talco comercial e um talco sintético, relatando que a incorporação das nanopartículas do talco sintético em polipropileno e poliamida-6 (PA6) resultou em melhores propriedades térmicas e mecânicas dos materiais, dependendo do equilíbrio hidrofílico/hidrofóbico entre as partículas e a matriz termoplástica investigada. No caso dos sistemas de polipropileno contendo talco natural e sintético, a adição de talco sintético leva a uma pequena melhoria no módulo de elasticidade e induz uma melhoria significativa da estabilidade térmica da matriz polimérica. Como as interações entre a matriz de polipropileno e o talco sintético são mais fortes quando o talco foi funcionalizado com organossilanos, as propriedades mecânicas e térmicas são, conseqüentemente, afetadas por este tratamento de superfície. Foi relatado também que o maior aumento de resistência mecânica é obtido na presença do talco natural altamente nucleante, mas a melhor ductilidade é alcançada na presença do talco sintético. A melhoria mais significativa das propriedades de resistência foi medida no caso dos nanocompósitos de PA6 com talco sintético onde as camadas de talco foram homogêneas e dispersas e esfoliadas nos compósitos demonstrados nos resultados de DRX e TEM.

Yousfi e colaboradores (2014) também fizeram uma análise dos efeitos do talco natural comparado ao talco sintético em blendas poliméricas PP/PA-6. O talco natural, se mostrou um agente de nucleação, como observado a partir de um aumento na temperatura de cristalização e na cinética de cristalização. Já para o nanotalco sintético esse aumento na cinética de cristalização é menor. O grau de cristalinidade aumentou de 27,7% para as blendas poliméricas sem o nanotalco sintético para 42,1% para as blendas com o nanotalco sintético. Também foi relatado um aumento significativo nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos PP/PA-6/ talco sintético.

Com base nestes estudos, o trabalho tem como proposta estudar a síntese e a interação entre a matriz polimérica de poliuretano e os SSMMP (7h e 24h).

#### 4. MATERIAIS E RESULTADOS: ARTIGO

**Synthetic silico-metallic mineral particles- SSMMP as nanofillers: comparing the effect of different hydrothermal treatments on the PU/SSMMP nanocomposites properties**

*Guilherme Dias<sup>1</sup>, Manoela Argenton Prado<sup>1</sup>, Carlos Carone<sup>1</sup>, Rosane Ligabue<sup>1,2</sup>, Angela Dumas<sup>3</sup>, François Martin<sup>3</sup>, Christophe Le Roux<sup>3</sup>, Pierre Micoud<sup>3</sup>, Sandra Einloft<sup>1,2\*</sup>*

1- Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA)  
- Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). Porto Alegre, Brazil.

2- Faculdade de Química (FAQUI) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). Porto Alegre, Brazil.

3- ERT 1074 Géomatériaux – GET UMR 5563 CNRS - Université de Toulouse – Toulouse, France.

Correspondence to: Sandra Einloft (E-mail: [einloft@pucrs.br](mailto:einloft@pucrs.br))

## ABSTRACT

Two new synthetic silico-metallic mineral particles like TOT-TOT swelling interstratified (SSMMP) produced with distinct hydrothermal processes (talc 7h/315°C and talc 24h/205°C) were used to synthesize polyurethane nanocomposites by *in situ* polymerization technique. These fillers were added in a range of 0.5% to 5% wt. related to the mass of the pure polymer. The dispersion and interaction between the fillers and the polymeric matrix were evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The X-ray analysis also indicated that the synthetic SSMMP are exfoliated into the polymer matrix. The high surface area of the synthetic SSMMP was significant for the increasing in the crystallinity, thermal and mechanical properties of the nanocomposites. In the case of Young modulus, PU/SSMMP 7h nanocomposites presented highest values than PU/SSMMP 24h nanocomposites, but both SSMMP exhibited an increase in the mechanical strength. The creep-recovery test showed that both SSMMP behave as a mechanical restraint of the polyurethane chains. The results evidenced the importance of the SSMMP syntheses conditions in order to obtain nanocomposites with desired properties.

## INTRODUCTION

Polyurethanes represent extraordinarily versatile polymeric materials which can be tailored to meet the highly diversified demands of modern technologies. These materials can be used in the industry of coatings, adhesives, reaction injection molding, fibers, foams, rubbers, thermoplastic elastomers and composites [1]. This is a class of polymers whose properties can be easily adapted by changing the structures and the ratio between the soft and hard segments. To improve the performance of the polyurethane, a common method is to incorporate fillers into the polymer, such as inorganic particles. It is reported that the performance of the resulting composite is closely related to the shape, size and other morphology properties of the fillers. The most commonly used fillers are talc, mica,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  [2].

The incorporation of inorganic fillers in polymers originates materials with higher mechanical strength and thermal stability [3]. For this, a good dispersion of these fillers is necessary, mainly taking into consideration the method of preparing the nanocomposite. They can be produced by physical mixing in solution, extruded and by *in situ* polymerization. However, physical mixtures between organic polymers and inorganic nanoparticles could lead to separation into two phases, resulting in poor mechanical and optical properties. One way to solve the problems of the insertion of inorganic fillers in the polymer matrix is the synthesis of such composite by the *in situ* polymerization method [4].

The size and nature of surface area (large areas and functional groups) may modify the properties when the particles are dispersed in polymeric matrices. These changes are related to the chemical interaction between the filler and the polymer. This kind of interaction can influence the molecular dynamics of the polymer resulting in significant changes in their physical properties, in particular in their thermal and/or mechanical behavior and also in the crystallization of these matrices [5].

Talc, a layered magnesium silicate mineral with the ideal formula  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , is used as filler in composite materials to reduce their production costs and to improve their physical and chemical properties. Talc also can be used in

a large number of industrial applications (papers, paints, ceramics, cosmetics and polymers) for its mechanical and barrier properties, for example [6]. The particle size has become more evident for talc applications because natural talc particles cannot be ground homogeneously below 3  $\mu\text{m}$  without destroying its structure and amorphizing it [7].

Natural talc structure presents some cationic substitutions, elements such as iron, manganese, and nickel among others can be present into the natural natural structure by isomorphic substitution of  $\text{Mg}^{2+}$  by  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , resulting in an inhomogeneity in the chemical structure, crystalline phase, and size distribution [6,7,8]. One way to solve this problem is the production of synthetic SSMMP with a well-defined chemical composition and high purity, besides the possibility of the control of the crystallinity, the particle size and the layer thickness [7,8]. For example, by varying of a few tens of degrees the temperature of hydrothermal reaction, the average particle size can vary by several hundreds of nanometers [8].

Natural talc is difficult to disperse in water and considered to be hydrophobic and more compatible with polymer matrix, it has been widely used as an effective filler in polymer, such as polyethylene [9], polyamide [8,10], polylactide [11], polyurethane [12], PU/PP blends [13,14], poly(lactic acid) [15,16] composites, to improve their properties. Especially, there are many researches on the effect of talc on the mechanical properties, thermostability, crystallizability and rheology of polypropylene/ talc composites [8, 17-26]. Yousfi *et al.* reported the use of new synthetic talc as nanofillers reinforcement for polypropylene and polyamide 6 systems [8] and polypropylene/polyamide 6 blends [27].

This work aims to study an *in situ* polymerization route to obtain PU nanocomposites using synthetic silico-metallic mineral particles like TOT-TOT swelling interstratified (SSMMP) produced with different hydrothermal treatment conditions named SSMMP 24 hours/205 °C (SSMMP 24h) and SSMMP 7 hours/315 °C (SSMMP 7h).

## EXPERIMENTAL

### Materials

To synthesize nanocomposites, it was used polycaprolactone diol (PCL) MM: 2,000 g/mol supplied by Aldrich and hexamethylene diisocyanate (HDI) by Merck in a molar ratio of NCO/OH 1:1. Dibutyltin dilaurate (DBTDL) by Miracema-Nuodex Ind. was used as catalyst (0.1% relative to the mass of reagents) and methyl ethyl ketone (MEK) by Merck used as solvent (approximately 100 mL). The synthetic SSMMP powders with different time and temperature of synthesis (24 hours/205°C and 7 hours/315°C) were synthesized according to the literature [6], and were added as filler in proportions of 0.5%, 1%, 2%, 3%, 5 wt. % relative to pure polymer.

### *In situ* polymerization

The SSMMP samples were dispersed in methyl ethyl ketone in an ultrasound bath for 60 minutes. The reactions were performed in a glass reactor of 500 mL with five inputs, in which a mechanical stirring, a thermocouple for temperature control (40°C) reflux system, and an addition funnel were coupled. The reactants were added at the beginning of the reactions which were carried out in one step and conducted under N<sub>2</sub> atmosphere. The system was kept at reflux for a reaction time of 2 hours 30 minutes.

### Characterization

The nitrogen adsorption-desorption isotherms were determined at 77 K, using a volumetric method; with a Quantachrome Autosorb-1 apparatus (GET Laboratory, University of Toulouse). The isotherms were recorded in the 0.05-0.3 relative pressure range and high purity nitrogen was used. Samples were outgassed for 15h at 120°C under vacuum before analysis. Surface areas were calculated using à Brunauer-Emmett-Teller (BET) method [28]. The XRD patterns were recorded on an INEL CPS 120 powder diffractometer with CoK $\alpha$ 1+2 radiations between 0.334 and 127.206°2 $\theta$  with a step size of 0.032 (GET, University of Toulouse). The reactions were followed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-PerkinElmer FTIR spectrometer model Spectrum100) to ascertain the structural properties of the



nanocomposites. Analyses to determine the number average molecular weight ( $M_n$ ), weight average molecular weight ( $M_w$ ) and molecular weight distribution were obtained by Gel permeation chromatography (GPC) using a liquid chromatograph (Waters Instruments) equipped with an isocratic pump-1515 (eluant: tetrahydrofuran, flow: 1mL/min) and refractive index detector-2414 (35°C) with Styragel column set (40°C). Differential scanning calorimetry (DSC) (TA Instruments model Q20 equipment) was used to measure the material's melting temperature ( $T_m$ ) and crystallization temperature ( $T_c$ ). The DSC analyses were performed in two heating cycles. The materials were also analyzed by thermogravimetric analysis in a SDT equipment (TA Instruments Model Q600) and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) (TA Instruments Model Q800 equipment) for thermo-mechanical tests. Stress/strain tests and creep-recovery tests were carried out, at 25°C, with rectangular shape films measuring thickness close to 0.15 mm, length 12 mm, and a width of approximately 7.0 mm. The Young moduli of the materials were determined according to ASTM D638. The analyses were carried out in triplicate. For assessment of the distribution and uniformity of the fillers in the polymer matrix the scanning electron microscopy (SEM) mode secondary electrons (SE) aided by X-ray spectrometry for scattered energy was used. All samples were prepared in the form of films with a thickness of 0.10 mm approximately.

## RESULTS AND DISCUSSION

In order to describe the characteristics of the two synthetic SSMMP samples used to obtain the PU/SSMMP nanocomposites, BET and XRD analyses were performed aiming to measure the specific surface area and to evaluate the structure of the synthetic SSMMP 24h and SSMMP 7h, respectively.

Table 1 shows BET measurements for the synthetic SSMMP obtained by the two different process conditions. The results corroborate the literature data evidencing that for synthetic SSMMP the BET values are much higher than the value of natural talc (maximum around  $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) [7, 8].

Table 1. Specific surface area of the synthetic SSMMP.

<b>SSMMP</b>	<b><math>S_{\text{BET}}(\text{m}^2\text{g}^{-1})</math></b>
<b>SSMMP 24 hours</b>	220
<b>SSMMP 7 hours</b>	329

Aiming to evaluate the crystalline structure of the different SSMMP used, the X-ray diffraction analysis was performed on both SSMMP 24h and SSMMP 7h. For example the diffractogram of SSMMP 7h is shown in Fig.1. It was observed that the characteristic diffraction peaks of SSMMP correspond to those found in the literature [7]. The X-ray  $d_{001}$ -spacing calculated for the SSMMP 24h of 1.17 nm and 1.02 nm for the SSMMP 7h is close to the value found in the literature [7]. The XRD pattern for SSMMP present broader and not intense peaks, indicating that the SSMMP are formed by coherent domains with a small number of layers [8], consequently, the crystal sizes of the SSMMP are smaller than those of natural talc which presents a XRD spectrum with well defined and intense peaks [6].

The crystal size coherency domain calculated from (001) peak broadening using Scherrer formula (1918), suggested by Dumas *et al.* [7] was 20 nm (seventeen layers) for SSMMP 24h and 12 nm (twelve layers) for SSMMP 7h.

The XRD was also used to evaluate the structure of the nanocomposites, as it can be seen in Fig.1, for the nanocomposites filled with SSMMP 7 h. According to literature [29] when there is an extensive layer separation associated with a delamination of the silicate layers precursor in the polymer matrix, it can be notice the disappearance of the characteristic X-ray diffraction peak associated to the fillers. As can be seen in the region of  $d=4-5\text{\AA}$  and  $d= 9-11\text{\AA}$  in Fig. 1 the peaks attributed to the SSMMP disappeared in the nanocomposites spectra indicating that the filler was well dispersed and/or exfoliated (stevensitic sheet) into the polymer matrix. Yousfi *et al.* [27] presented similar results for PP/PA6 blends filled with synthetic talc. Also, the diffraction peak associated with the crystalline phase of PU changes when the amount of SSMMP increased as found in literature [30]. Similar results were found for SSMMP 24h nanocomposites.

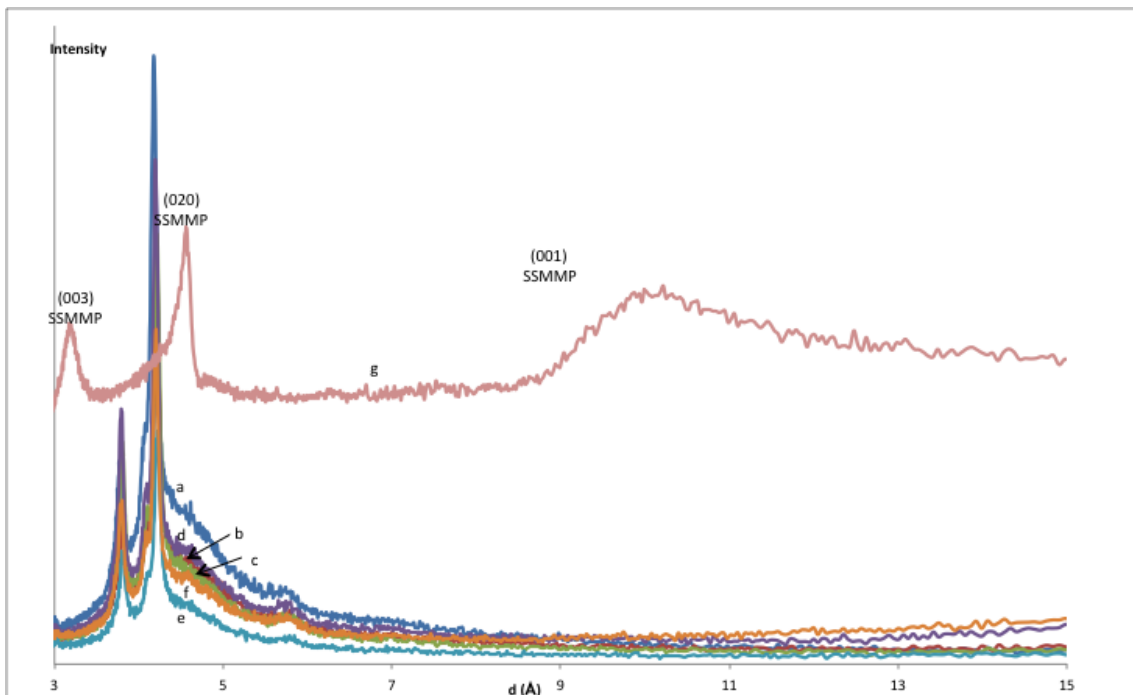


Fig.1 X-ray diffractogram patterns a) PU pure, b) PU/SSMMP 7h 0.5%wt., c)PU/SSMMP 7h/1%wt., d) PU/SSMMP 7h/2%wt., e) PU/SSMMP 7h/3%wt. and f) PU/SSMMP 7h/5%wt. and g) SSMMP 7h.

The pure PU, the SSMMP (7h and 24 h) and the nanocomposites were characterized by infrared spectroscopy. The assignments of the bands of the SSMMP were performed in relation to the values of characteristic vibrations for the groups existing in the materials according to literature [31-33].

Fig.2 shows the FTIR spectra of the SSMMP 7h pure, the PU pure and the nanocomposite PU/ SSMMP 7h 3%wt. The pure SSMMP 24h and the nanocomposites obtained with this filler presented similar spectra. In Fig. 2 for the spectrum of pristine SSMMP 7h it is possible to visualize the presence of a band at  $3,679\text{ cm}^{-1}$  corresponding to O-H stretching associated with the Mg-OH species. The bands at  $1,000\text{ cm}^{-1}$  and  $990\text{ cm}^{-1}$  are from the stretching vibrations of Si-O-Si [31, 32].

For the spectra of the pure PU and for the nanocomposite PU/ SSMMP 7h 3%wt. it is possible to see a band in the region of  $3,393\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the NH groups of the urethane bonds. The wave numbers of  $2,946$  and  $2,865\text{ cm}^{-1}$  are assigned to different vibrational modes of the  $\text{CH}_2$  group. The band at  $1,732\text{ cm}^{-1}$  is characteristic of the C=O group of the urethane bond. The region of  $1,531\text{ cm}^{-1}$  shows characteristic bands for CN and NH bonds of the urethane groups. The CO-O group can be identified by the presence of a band in  $1,243\text{ cm}^{-1}$  and  $1,172\text{ cm}^{-1}$ . A band in the region of  $735\text{ cm}^{-1}$  corresponds to other vibrational modes of the  $\text{CH}_2$  group [34].

Fig.2 also shows the appearance of a band around  $1000\text{ cm}^{-1}$  on the FTIR spectrum of the nanocomposite PU/ SSMMP 7h 3%wt. that can be related with the incorporation of the SSMMP into the polymer matrix.

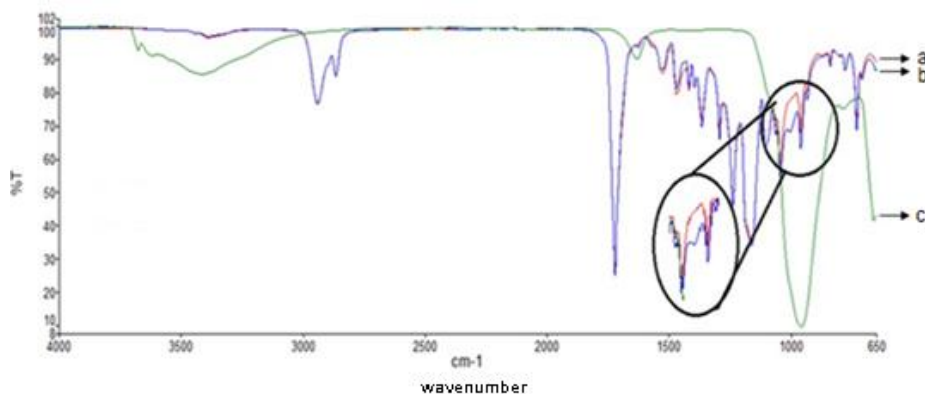


Fig.2 Overlay IR spectra of the samples: a) PU pure; b) PU/ SSMMP 7h 3%wt. and c) SSMMP 7h pure.

As shown in Table 2 the GPC results shows that when the amount of SSMMP has increased into the polymeric matrix the numeric average molecular weight (Mn) and weight average molecular weight (Mw) presented a tendency to decreased.

Table 2. Results obtained by GPC analysis for the synthesized materials with SSMMP 24 h and SSMMP 7 h.

Samples	Mn (gmol <sup>-1</sup> )	Mw (gmol <sup>-1</sup> )	IP
PU Pure	48,334	81,492	1.7
PU/SSMMP 24h 0.5%	32,209	48,409	1.5
PU/SSMMP 24h 1%	31,859	48,052	1.5
PU/SSMMP 24h 2%	24,412	42,278	1.7
PU/SSMMP 24h 3%	30,717	45,423	1.5
PU/SSMMP 7h 0.5%	36,605	53,563	1.5
PU/SSMMP 7h 1%	33,792	53,261	1.6
PU/SSMMP 7h 2%	28,032	46,739	1.7
PU/SSMMP 7h 3%	22,365	35,987	1.6
PU/SSMMP 7h 5%	32,078	53,194	1.7

The SSMMP presents OH groups on the surface edges with the presence of Mg-OH and also Si-OH (as seen in the infrared analysis) [31-33]. These hydroxyl groups of the SSMMP compete with the hydroxyl groups of the PCL diol, resulting in the lowering the polymerization degree, and consequently smaller polymer chains when compared to the pure polymer, this behavior was also observed for PU / TiO<sub>2</sub> nanocomposites [34,35].

The TGA analysis showed a significant increase in the onset temperature of the nanocomposites evidencing that the thermal resistance increased with the increase in the amount of filler added (Fig.3). The degradation temperature of the pure polyurethane was the lowest, with a value of 301°C, and the degradation temperature for the two different cases the nanocomposites with 3%wt. of SSMMP (7 h and 24 h) was the highest, with values of 340°C and 337°C respectively. The increase in the surface area led to an increase on the  $T_{\text{onset}}$  temperature, for example for PU/Ni-talc nanocomposites with specific surface area of 135 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> had a  $T_{\text{onset}}$  of ~324 °C and a PU/ natural talc composite had almost the same value that for pristine PU [36]. These results corroborates with the work of Yousfi *et al.* [27], indicating the exfoliation of the synthetic talc as a probable reason for the augmentation on the thermal stability of the nanocomposites.

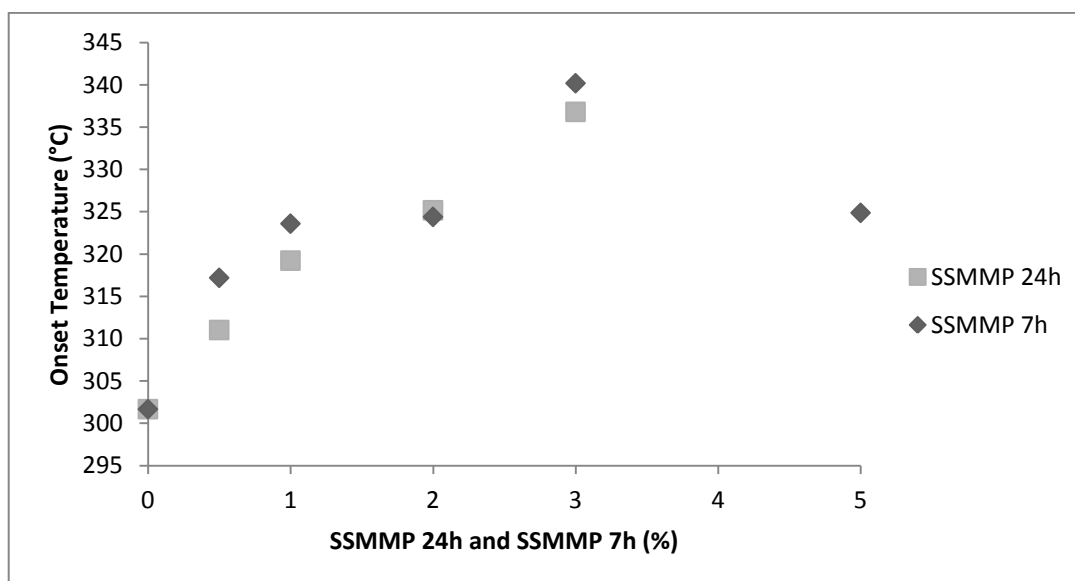


Fig. 3 Onset degradation temperature in function of SSMMP content (w%) (24 h and 7 h) in the nanocomposites.

Analyzing the DTG curves ( $\%/^{\circ}\text{C}$ ) (Fig.4 and Fig.5), it can be seen an increase of a second peak related to the increase of the SSMMP content. This behavior is probably due to the formation of a network structure by the surface hydroxyl groups of the nanofiller through hydrogen bonding with the polymeric chain hard segments as described in the literature [10]. Indeed, the amount of hydroxyl groups present at the SSMMP layer edges increases with the specific surface area increase [7].

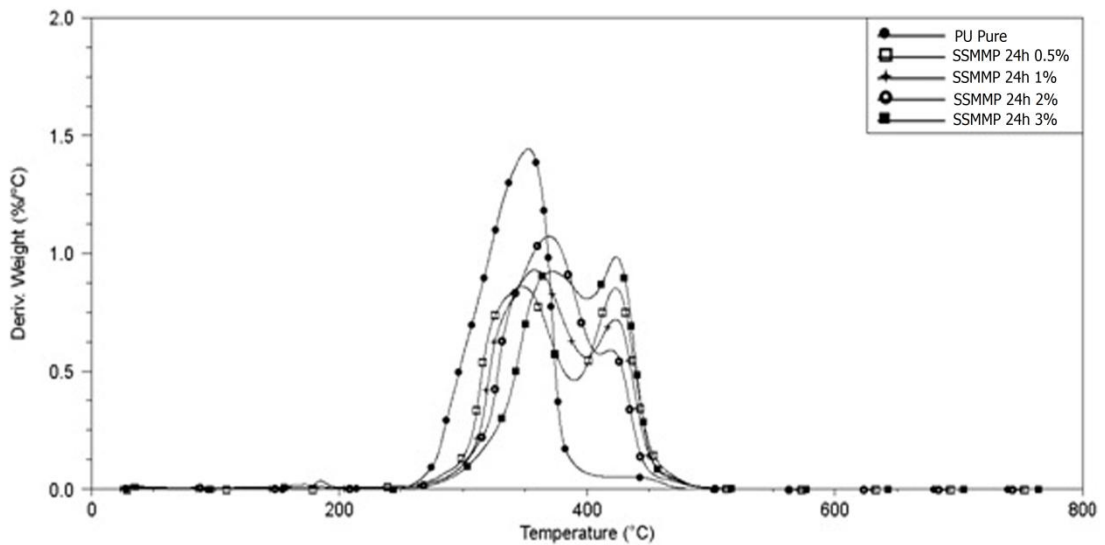


Fig.4 DTGA curves ( $\%/^{\circ}\text{C}$ ) versus temperature of the PU and the nanocomposites of PU/SSMMP 24 h [0.5%wt; 1%wt; 2%wt; 3 %wt]

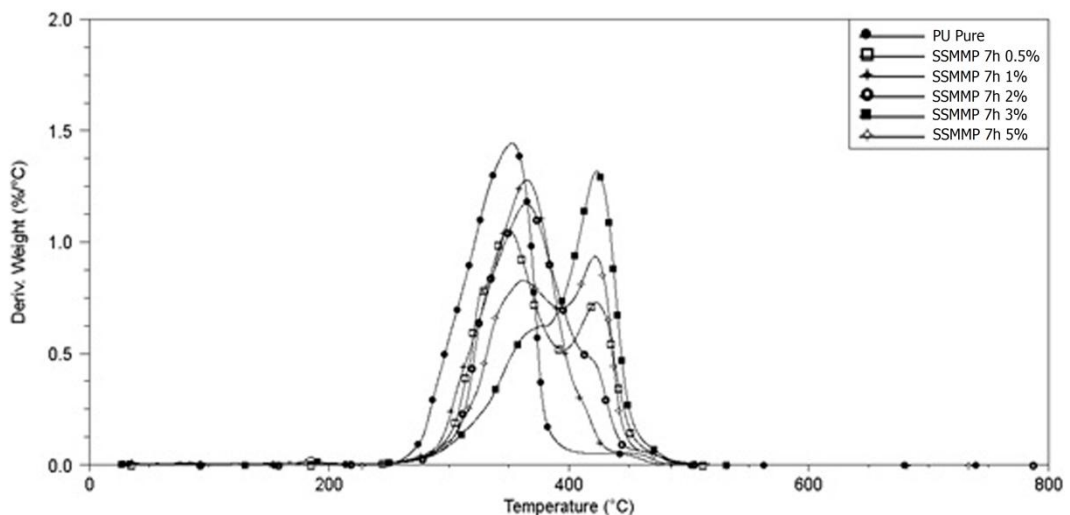


Fig.5 DTGA curves ( $\%/^{\circ}\text{C}$ ) versus temperature of the PU and the nanocomposites of PU/SSMMP 7 h (0.5%wt; 1%wt; 2%wt; 3%wt; 5 %wt).

As it can be seen in Fig.6, the crystallization temperatures ( $T_c$ ) of the PU/SSMMP nanocomposites had increased significantly, suggesting that the SSMMP acts as a nucleating agent [13,14,18]. This significant increase on the crystallization temperature of the nanocomposites can be associated with the high surface area of the SSMMP. Wang *et al.* notice that the significant increase of the crystallization temperature is explained by a nucleating effect of the talc particles, which generally leads to numerous but small spherulites [18]. The natural talc composites presented a  $T_c$  similar to pure PU [36]. Besides the high ordered structure of the natural talc, its low specific surface area, (specific surface area of  $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) [6,8], when compared to SSMMP must be the responsible by the suppression of the improvement of the composites PU/talc crystallization temperature. The melting temperatures values do not presents an important change as the  $T_c$  values but present a tendency to increase with the increasing of the filler content for the nanocomposites obtained by *in situ* polymerization using SSMMP, as observed for nanocomposites PU/Ni-talc [36]. Moreover, Bajsic *et al.* [13] described that the increase of the talc amount can decrease crystallization. This behavior could be related to the agglomeration of talc, which cannot act as a nucleating agent and may restrict and prevent crystal growth [13]. This behavior was observed for the samples PU/SSMMP 5%wt. when compared to the nanocomposites with smaller filler content.

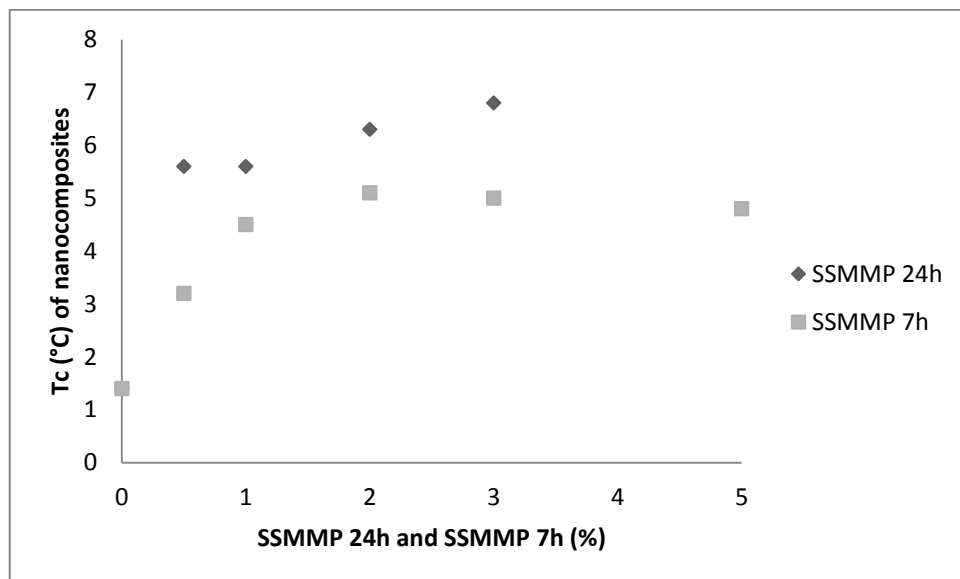


Fig.6 Crystallization temperature for nanocomposites obtained with SSMMP 24h and SSMMP 7h.



The results of stress–strain tests can be seen in Fig.7. The nanocomposites with 0.5, 1, 2, 3 and 5%wt. of the two different SSMMP samples had higher values of stress to small deformations when compared to pure PU. With the filler content augmentation the materials became more fragile, probably by the increase of the crosslinks formed between the nanoparticles and the polymer matrix. The material with 5 %wt. of filler probably presents agglomeration of the filler, which was the responsible for the deleterious effect on polymer reinforcement confirmed in many studies [21,25,26]. The sample with 5%wt. of SSMMP 24h was extremely fragile being impossible to evaluate the mechanical properties.

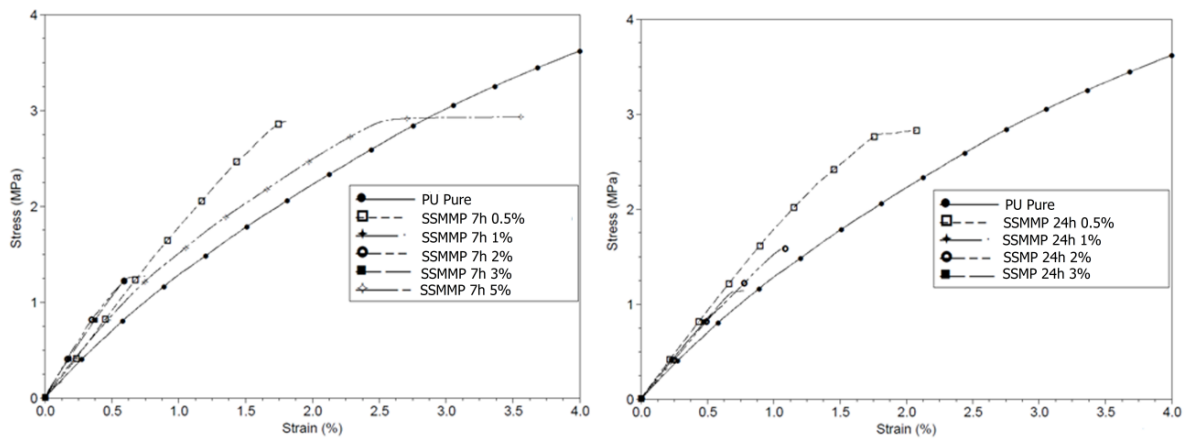


Fig.7 Stress x Strain, by DMA, a) PU/SSMMP 24h nanocomposites and PU/SSMMP 7h nanocomposites (0.5%wt; 1%wt; 2%wt; 3%wt; 5 %wt.).

Fig.8 presents the Young's moduli for pure PU and for the nanocomposites. It can be highlighted that the nanocomposites filled with 0.5% SSMMP 24h presented a Young's moduli practically the same as the pure PU, suggesting that the elastic behavior was not affected by filler incorporation. The nanocomposites with 1%, 2% and 3% of SSMMP 24h presented a slight increase of the Young's moduli. The nanocomposites filled with SSMMP 7h presented a significant increase when compared with the nanocomposites filled with SSMMP 24h and the material with 3 % of SSMMP 7h presented a Young's moduli about 60% higher compared to the pure polymer (Fig.8), suggesting that the increase of the Young's moduli can be associated to the uniform distribution of the SSMMP fillers which presents high aspect ratio (length/thickness ratio of filler particle), and are frequently associated to

an increase in the stiffness [19]. The surface area and the shape play an important role in these properties. For example, a PU/TiO<sub>2</sub> nanocomposite had a maximum increase of 30% on the Young's Modulus related to pristine PU [34]. Yousfi *et al.* [27] also related a significant increase of 39.4% on the Young's Modulus in PP/PA6 blends filled with synthetic talc (1880 MPa for the PP/PA6 blends and 2620 MPa with synthetic talc) and our group [36] noticed an maximum increment to the sample of 1%wt synthetic talc-Ni, which presented an increase of 5.7% when compared to pure PU.

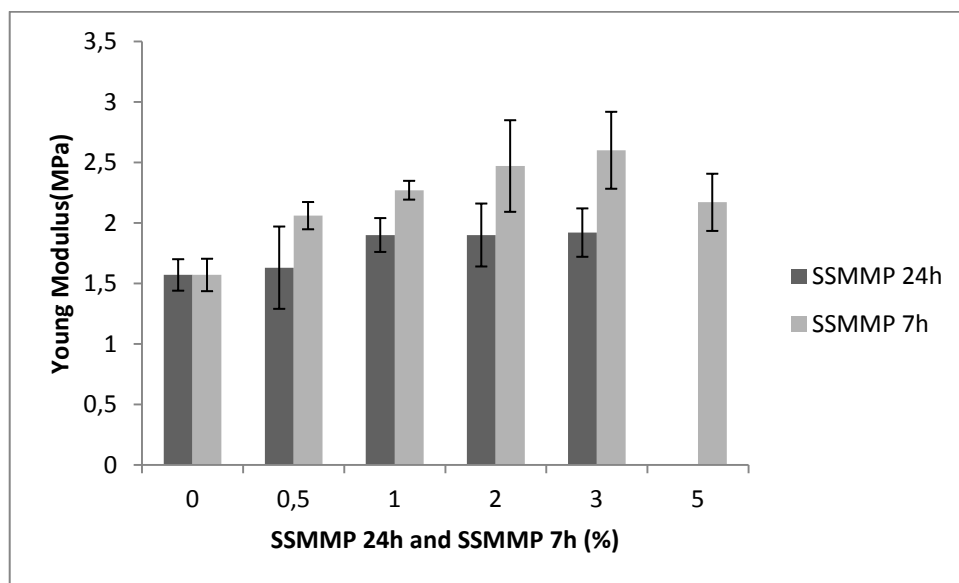


Fig.8 Young's modulus values for nanocomposites synthesized with 0, 0.5, 1, 2, 3, and 5 %wt of SSMMP 24 h and SSMMP 7 h.

Due to the film fragility, the Young's moduli of the material with 5% of SSMMP 24h were not measured. It can be seen from Fig.9 that the materials have mechanical properties maximized by the SSMMP addition until 3% of reinforcement; and a decrease when 5% of SSMMP was added probably because the matrix continuity is replaced by filler-filler contact, as noticed by Leong *et al.* [21].

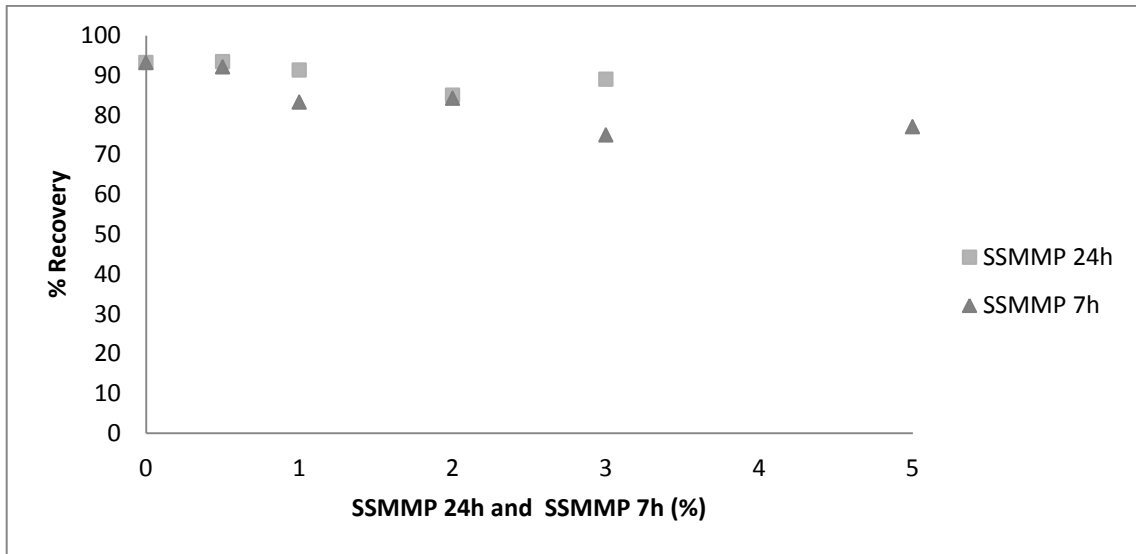


Fig. 9 Creep-recovery testes performed by DMTA for the synthesized materials (SSMMP 24h and SSMMP 7h).

The creep-recovery tests (Fig.9) showed that the increase of filler in the polymeric matrix leads to a gradual decrease on the recovery percent after deformation.

The interaction between the polymer and the filler could restrict the movement of the polymer chains resulting in a reduction in the elastic behavior of the material making it more rigid and thus less flexible when compared to pure polymer. The nanocomposites with 3 % of SSMMP 7 h and 2% of SSMMP 24 h showed the lowest recoveries, respectively (75 and 85 %), when compared to pure polymer that recovered 93 % of the deformation. This behavior can be associated to the platy nature of the SSMMP. When the amount of SSMMP is increased higher crystal-like morphologies were created, so the filler could restrict the mobility and deformability of the matrix by the introduction of a mechanical restraint [19,20].

The Fig. 10 shows that the filler is well dispersed and uniformly distributed in the polymer matrix. This behavior is favorable to prevent any kind of defects on the materials and also prevent the creation of stress-concentration sites that could start from agglomerated particles, as related in literature [22]. The uniform dispersion of nanoparticles promotes a very large matrix/filler interfacial area, which changes the molecular mobility and for consequence the thermal and mechanical properties of the system [37] as corroborated by our results.

A comparative analysis between the surfaces of SSMMP 24h and SSMMP 7h with different percentages (0.5 and 3%) is presented in Fig. 10 evidencing that the increase of the filler content in the polymer matrix favors the formation of nucleation sites. The different crystallites sizes are probably contributing to the distinct thermal and mechanical properties obtained for the nanocomposites.

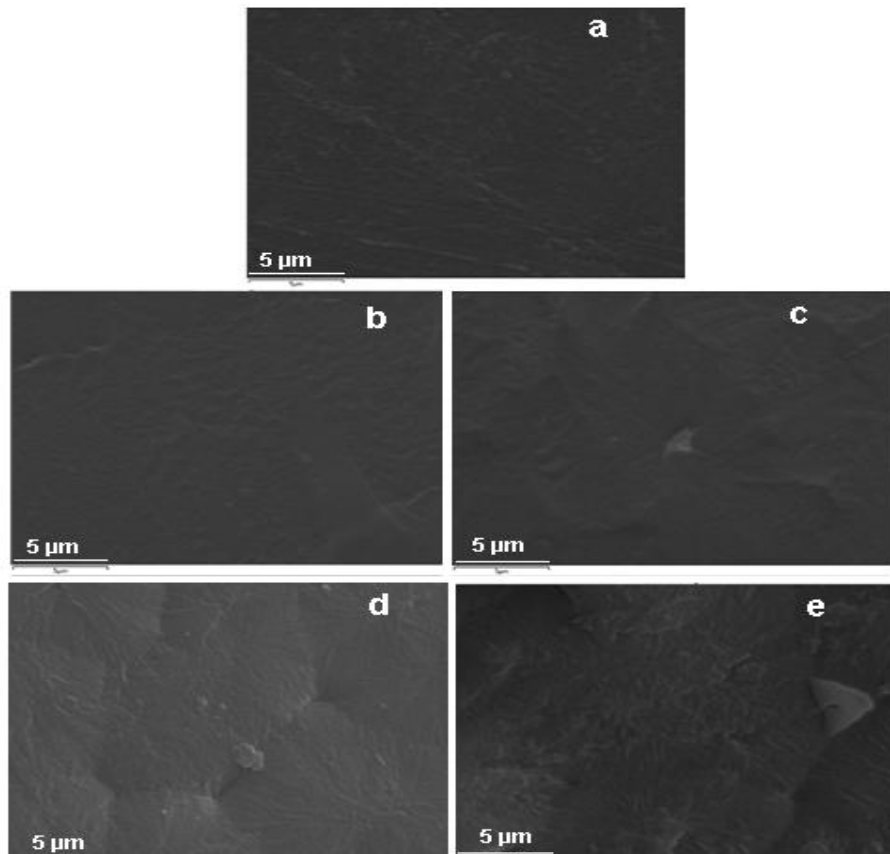


Fig.10 Micrographs, mode SE, of the materials at magnification of 10,000x; a)PU Pure, b) PU/SSMMP 24h 0.5%, c)PU/SSMMP 7h 0.5%, d)PU/SSMMP 24h 3%, e)PU/SSMMP 7h 3% .

The SEM images for cryogenically fracture surface are shown in Figs.11 and 12. It can be seen in Fig.11a that for the pristine PU the crack growth was randomly distributed on the fracture surface; the cryo-fractured surface is planar and smooth and showed no important caves, voids or dimples. The PU nanocomposites presented a different morphology when compared to pristine PU with a rough fractured surface filled with several voids and cracks (see Figs 11 and 12). Similar results were found for PLA neat and with inorganic filler [38].

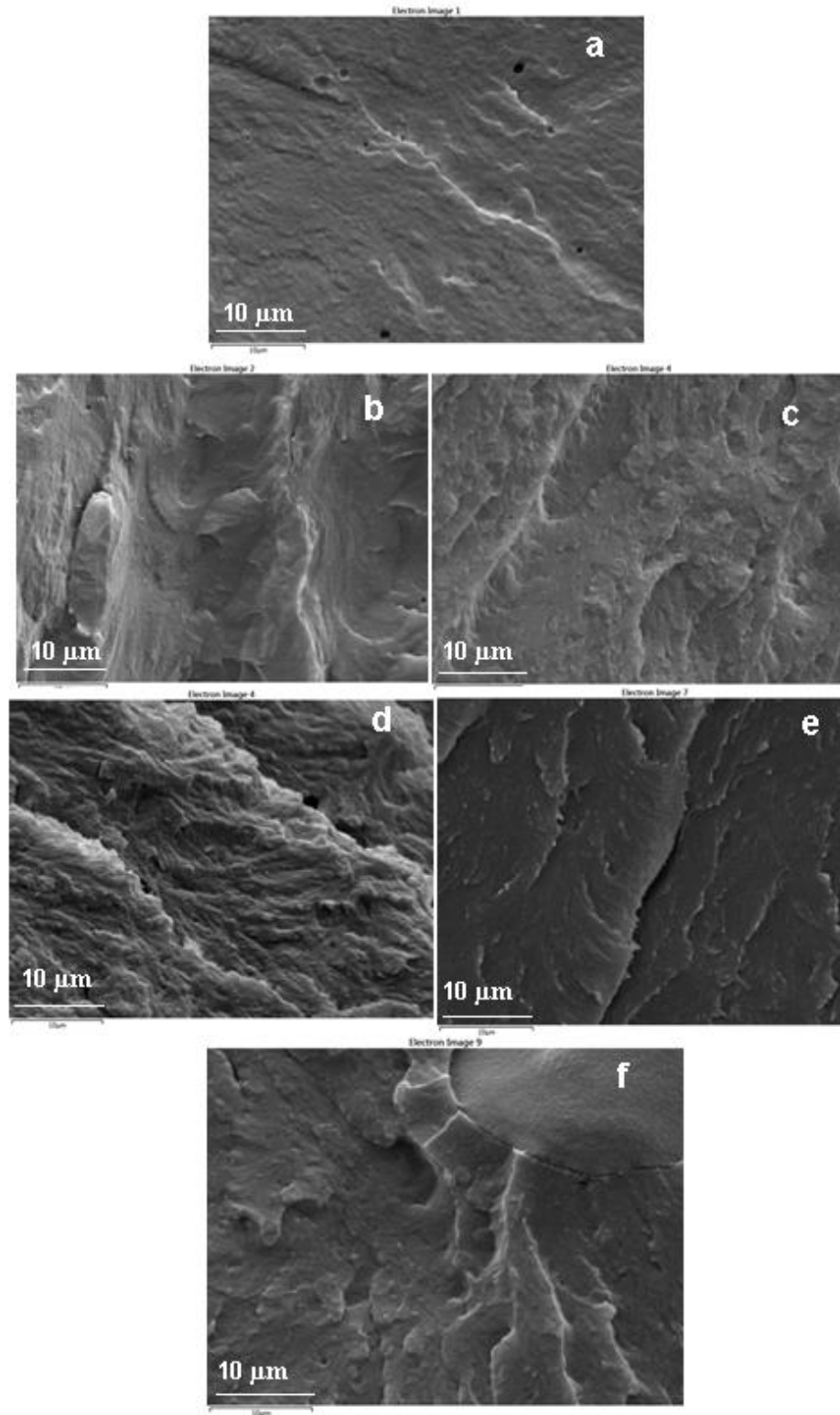


Fig.11 Micrographs from fractures, mode SE, of the materials at magnification of 5,000x; a)PU Pure, b) PU/SSMMP 7h 0.5%, c)PU/SSMMP 7h 1%, d)PU/SSMMP 7h 2%, e)PU/SSMMP 7h 3% and f) PU/SSMMP 7h 5%.

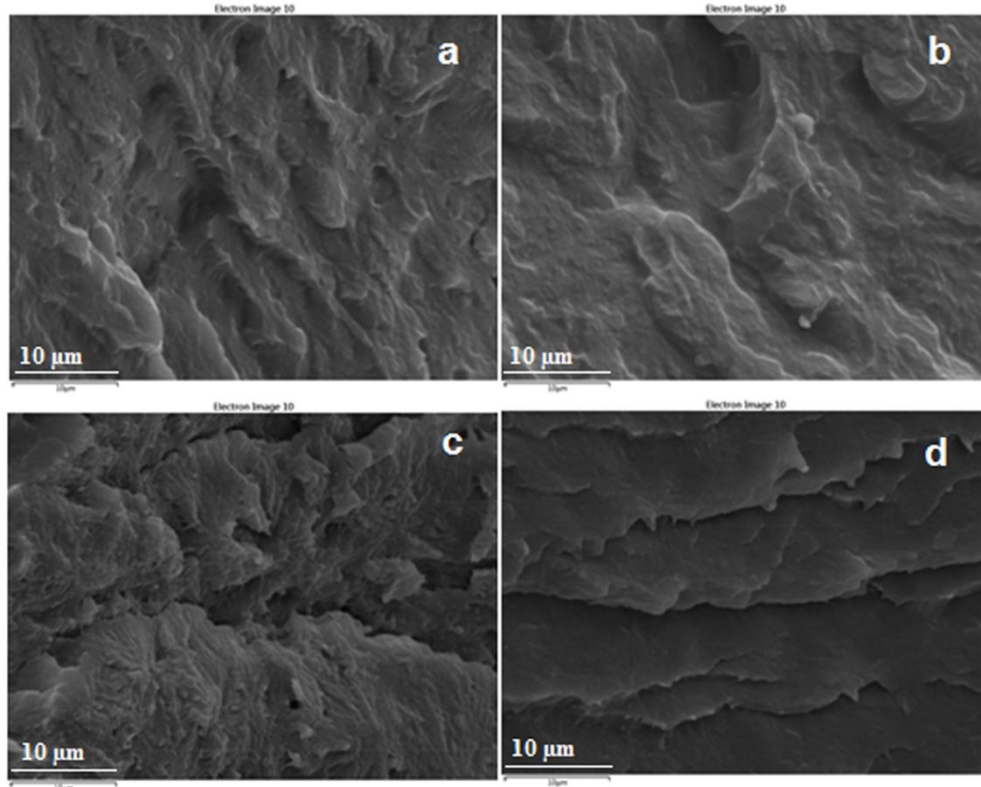


Fig.12 Micrographs from fractures, mode SE, of the materials at magnification of 5,000x; a) PU/SSMMP 24h 0.5%, b)PU/SSMMP 24h 1%, c)PU/ SSMMP 24h 2%, d)PU/ SSMMP 24h 3%.

For the PU/ SSMMP 7h and 24h nanocomposites (Figs. 11 and 12) can be seen the presence of voids or dimples which increases with the increasing of the SSMMP content on the polymer matrix. The cryo-fractured surfaces highlighted the good dispersion of the filler into the polymeric matrix leading to infer that the interfacial adhesion is good, this latter inducing the observed increase of the mechanical and thermal properties. As seen in Fig.11f, (PU/SSMMP 7h 5%wt. nanocomposite) it is possible to see agglomeration points. These points can be considered as weak points in the material contributing to the formation of imperfections in the matrix [16] and acting as stress concentration points or weak points, reducing the mechanical properties [25] as evidenced in our results. The fracture surface was very smooth near the agglomeration point, but at some distance away from this point, the fracture surface of the nanocomposite presented a large number of dimples probably resulting of the stress concentration caused by the agglomerated particles [22].

However, the dispersion of filler in all nanocomposites until 3%wt. of filler content showed that there was no severe agglomeration of particles, which agrees with the increasing on the mechanical properties.

## **CONCLUSIONS**

A series of nanocomposites polyurethane/SSMMP were prepared by *in situ* polymerization using new SSMMP with different syntheses process as filler and their properties were evaluated. The content of SSMMP can influence the thermal and mechanical properties as well as the morphology of the nanocomposites. The surface area of the SSMMP proved to interfere in the mechanical properties of the nanocomposites. The XRD analysis has indicated the exfoliation of the SSMMP filler into the polymeric matrix. The new SSMMP particles improved the thermal properties and increased the crystallization temperature unlike described in the literature for natural talc.

Our results corroborate the importance of the SSMMP syntheses conditions resulting in fillers with distinct characteristics such as different surface area and crystallinity making possible the design of nanocomposites with desired thermal and mechanical properties.

## **Acknowledgments**

The authors would like to thank FAPERGS for financial support. GD and MP thanks FAPERGS and CAPES for their master scholarship. SE and RL acknowledge CNPq for DT grant and CC CAPES for PNPd post-doc fellowship.

## REFERENCES

1. Zilg C, Thomann R, Mülhaupt R, Finter J (1999) Polyurethane nanocomposites containing laminated anisotropic nanoparticles derived from organophilic layered silicates. *Adv Mater* 11: 49-52
2. Zhang X, Xu R, Wu Z, Zhou C (2003). The synthesis and characterization of polyurethane/clay nanocomposites. *Polym Int* 52:790–794
3. Esteves ACC, Barros-Timmons A, Trindade T (2004) Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Quim Nova* 27:798-806
4. Jiang-Ping H, Hua-Ming L, Xia-Yu W, Yong G (2006) In situ preparation of poly (ethylene terephthalate) –SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Euro Polym J* 42:1128–1134
5. Gacitua WE, Ballerini AA, Zhang J (2005) Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. *Cienc y Tec* 7:159-178
6. Dumas A, Martin F, Le Roux C, Micoud P, Petit S, Ferrage E, Brendlé J, Grauby O, Greenhill-Hooper M (2013) Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Phys Chem Min* 40:361-373
7. Dumas A, Martin F, Ferrage E, Micoud P, Le Roux C, Petit S (2013) Synthetic talc advances: coming closer to nature, added value, and industrial requirements. *Appl Clay Sci* 85:8-18
8. Yousfi M, Livi S, Dumas A, Le Roux C, Crépin-Leblond J, GreenHill-Hooper M, Duchet-Rumeau J (2013) Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: thermal and mechanical properties. *J of Coll and Int Sci* 403:29-42
9. Mehrjerdi AK, Adl-Zarrabi B, Cho SW, Skrifvars M (2013) Mechanical and thermo-physical properties of high-density polyethylene modified with talc. *J Appl Polym Sci*.doi: 10.1002/APP.38945
10. Balamurugan GP and Maiti SN (2010) Effects of nanotalc inclusion on mechanical, microstructural, melt shear rheological, and crystallization



- behavior of polyamide 6-based binary and ternary nanocomposites. *Polym Eng and Sci*.doi 10.1002/pen.21724
11. Yu F, Liu T, Zhao X, Yu X, Lu A, Wang J (2012) Effects of talc on the mechanical and thermal properties of polylactide. *J of Appl Polym Sci* 125:E99–E109
  12. Zhao G, Wang T, Wang Q (2012) Studies on wettability, mechanical and tribological properties of the polyurethane composites filled with talc. *Appl Surf Sci* 258:3557– 3564
  13. Bajsic EG, Rek V, Pavic BO (2013) The influence of talc content on the thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane/polypropylene blends. *J of Elast and Plast*.doi: 10.1177/0095244312458602
  14. Bajsic EG, V Rek, Cosic I (2014) Preparation and characterization of talc filled thermoplastic polyurethane/polypropylene blends. *J of Polym* 2014:1-8
  15. Shakoor A and Thomas NL (2013). Talc as a nucleating agent and reinforcing filler in poly (lactic acid) composites. *Polym Eng and Sci*.doi:10.1002/pen
  16. Jain S, Misra M, Mohanty AK, Ghosh AK (2012) Thermal, mechanical and rheological behavior of poly (lactic acid)/talc composites. *J. Polym. Environ* 20:1027–1037
  17. Fiorentino B, Fulchiron R, Duchet-Rumeau J, Bounor-Regaré V, Majesté JC (2013) Controlled shear-induced molecular orientation and crystallization in polypropylene/talc microcomposites - effects of the talc nature. *Polymer* 54:2764-2775
  18. Wang K, Bahlouli N, Addiego F, Ahzi S, Rémond Y, Ruch D, Muller R (2013) Effect of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene/talc composites. *Polym Degr and Stab* 98:1275-1286
  19. Castillo LA, Barbosa SE, Capiati NJ (2013) Influence of talc morphology on the mechanical properties of talc filled polypropylene. *J. Polym. Res* 20:152
  20. Lapcik Jr L, Jindrova P, Lapcikova B, Tamblyn R, Greenwood R, Rowson N (2008) Effect of the talc filler content on the mechanical properties of polypropylene composites. *J of Appl Polym Sci* 110:2742–2747

21. Leong YW, Abu Bakar MB, Mohd Ishak ZA, Ariffin A, Pukansky B (2004) Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites. *J of Appl Polym Sci* 91:3315–3326
22. Zhou Y, Rangari V, Mahfuz H, Jeelani S, Mallick PK (2005) Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites. *Mat Sci and Eng A* 402:109–117
23. Castillo LA, Barbosa SE, Capiati NJ (2012) Influence of talc genesis and particle surface on the crystallization kinetics of polypropylene/talc composites. *J of Appl Polym Sci* 126:1763–1772
24. Zhou XP, Xie XL, Yu ZZ, Mai YW (2007) Intercalated structure of polypropylene/in situ polymerization-modified talc composites via melt compounding. *Polymer* 48:3555-3564
25. Abu Bakar MB, Leong YW, Ariffin A, Mohd.Ishak ZA (2007) Mechanical, flow, and morphological properties of talc- and kaolin-filled polypropylene hybrid composites. *J of Appl Polym Sci* 104:434–441
26. Leong YW, Mohd-Ishak ZA, Ariffin A (2004). Mechanical and thermal properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites. *J of Appl Polym Sci* 91:3327–3336
27. Yousfi M, Livi S, Dumas A, Crépin-Leblond J, GreenHill-Hooper M, Duchet-Rumeau J (2014) Compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends using new synthetic nanosized talc fillers: morphology, thermal and mechanical properties. *J of Appl Polym Sci*. doi: 10.1002/app.40453
28. Brunauer S., Emmett PH., Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* 60:309-319
29. Sinha Ray S and Okamoto M (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog Polym Sci* 28:1539–1641
30. Wang G, Ma G, Hou C, Guan T, Ling L, Wang B (2014) Preparation and properties of waterborne polyurethane/nanosilica composites: a diol as extender with triethoxysilane group. *J of Appl Polym Sci*.doi: 10.1002/APP.40526

31. Martin F et. al. (1999) The structural formula of talc from the trimouns deposit, Pyrenees, France. *The Canad Miner* 37:997-1006
32. Zhang M et. al. (2006) Dehydroxylation, proton migration, and structural changes in heated talc: An infrared spectroscopic study. *Am Miner* 91:816–825
33. Russell JD, Farmer VC, Velde B (1970) Replacement of OH by OD in layer silicates, and identification of the vibrations of these groups in infra-red spectra. *Miner Mag* 37:292
34. Demétrio da Silva V, Moreira dos Santos LM, Subda SM, Ligabue R, Seferin M, Carone CLP, Einloft S (2013) Synthesis and characterization of polyurethane/ titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization. *Polym Bull* 70:1819–1833
35. Polizos G, Tuncer E, Agapov AL, Stevens D, Sokolov AP, Kidder MK, Jacobs JD, Koerner H, Vaia RA, More KL, Sauers I (2012) Effect of polymer–nanoparticle interactions on the glass transition dynamics and the conductivity mechanism in polyurethane titanium dioxide nanocomposites. *Polymer*.doi:10.1016/j.polymer.2011.11.050
36. Prado MA, Dias G, Carone C, Ligabue R, Dumas A, Le Roux C, Micoud P, Martin F, Einloft S (2014) Synthetic Ni-talc as filler for producing polyurethane nanocomposites. *J of Appl Polym Sci*, Submitted
37. Amico SC, Freitag CPM, Riegel IC, Pezzin SH (2011) Efeito da incorporação do talco nas características térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas de poliuretanos termoplásticos. *Rev Mat* 16: 597 – 605
38. Liu ZW, Chou HC, Chen SH, Tsao CT, Chuang CN, Cheng CN, Yang CH, Wang CK, Hsieh KH (2014) Mechanical and thermal properties of thermoplastic polyurethane-toughened polylactide-based nanocomposites. *Polym Comp* 35:1744- 1757

## 5. CONCLUSÕES

Os nanocompósitos sintetizados por meio da polimerização *in situ* PU/SSMMP (7h e 24h) foram avaliados quanto as suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas, bem como a interação entre a matriz polimérica e as partículas minerais silico-metálicas (SSMMP) obtidas por meio de diferentes processos hidrotérmicos (7h/315°C e 24h/205°C).

Através da análise de DRX dos nanocompósitos PU/SSMMP (7h e 24h) foram observados que os picos de difração na região  $d=4-5\text{\AA}$  e  $d= 9-11\text{\AA}$  correspondentes aos SSMMP desaparecem, evidenciando que as partículas minerais silico-metálicas foram esfoliadas/bem dispersas dentro da matriz de poliuretano.

Pela análise de FTIR foi observado o aumento de intensidade da banda ao redor de  $1.000\text{ cm}^{-1}$  junto com o aumento da quantidade de SSMMP, que pode ser relacionada com a incorporação dos SSMMP com a matriz polimérica.

Os resultados de GPC mostraram que ambos SSMMP (7h e 24h) tiveram resultados semelhantes de diminuição da massa molar em relação ao PU puro, o que se atribui à presença de grupos OH na superfície das partículas minerais silico-metálicas que durante a reação de polimerização competem com as hidroxilas presentes no polioli.

A análise de TGA mostrou um aumento significativo na temperatura inicial dos nanocompósitos PU/SSMMP demonstrando que a resistência térmica aumentou com o aumento da quantidade de SSMMP. Os nanocompósitos com 3% de SSMMP (7h e 24h) foram as maiores, com valores de 340°C e 337°C, respectivamente, já o PU puro apresentou 301 °C de temperatura inicial de degradação, esse aumento pode estar relacionado com a alta área superficial dos SSMMP e também por os SSMMP estarem esfoliados/ bem dispersos na matriz polimérica.

As análises de DSC mostraram que a T<sub>c</sub> aumentou significativamente para os nanocompósitos PU/SSMMP devido a estes materiais possuírem uma alta área superficial agindo como agente nucleante, facilitando a cristalização. A T<sub>m</sub> dos nanocompósitos PU/SSMMP não sofreu variações significantes.

Através dos resultados de tensão x deformação foi possível determinar que todos nanocompósitos PU/SSMMP (7h e 24h) sintetizados apresentaram valores maiores de tensão para baixas deformações quando comparados ao PU puro. Com o aumento de SSMMP dentro da matriz foram observados que os materiais se tornaram mais frágeis, provavelmente devido às ligações cruzadas que se formaram entre carga e matriz. Os módulos de Young tiveram um aumento para os nanocompósitos PU/SSMMP (7h e 24h), sendo que para o nanocompósitos PU/SSMMP 7h 3% este aumento chegou a 60% em relação ao PU puro. Os testes de creep-recovery mostraram que com o aumento de SSMMP há uma diminuição no percentual de recuperação após deformação dos nanocompósitos quando comparados ao PU puro. A interação entre a carga-polímero pode restringir o movimento das cadeias poliméricas modificando o comportamento elástico do material tornando-o mais rígido quando comparado ao PU puro.

Através do MEV, foi evidenciado que as diferentes cargas se encontram bem dispersas na matriz de PU. Também se observou que com o aumento da quantidade de carga acontece a formação de esferulitos, o que leva a um aumento da Tc. A distribuição uniforme das partículas pode estar relacionada com o aumento das propriedades térmicas e mecânicas, além da alta área superficial das partículas que favorecem essa melhoria nas propriedades. As imagens de MEV das fraturas dos nanocompósitos PU/SSMMP confirmaram a boa dispersão das partículas. Também foi observada a diferente morfologia da fratura quando comparado ao PU puro, os nanocompósitos PU/SSMMP apresentaram buracos e cavernas, que podem estar relacionadas com o aumento das propriedades térmicas e mecânicas. Para os nanocompósitos com 5% de SSMMP 7h observou-se a presença de aglomerados, o que explica a diminuição da resistência mecânica e a fragilidade deste nanocompósito.

Estes resultados demonstraram a importância da síntese controlada de partículas minerais silico-metálicas (SSMMP) com diferentes áreas superficiais e cristalinidade, sendo possível obter nanocompósitos com propriedades térmicas e mecânicas superiores quando comparado ao PU puro.

## 6. REFERÊNCIAS

AIROLDI C.*et.al.* Layered Inorganic-Organic Talc-like Nanocomposites. **Chemical Materials**, n.14, pág.175-179, 2002.

AIRODI C. e Fonseca M.G. Híbridos Inorgânico-Orgânicos Derivados da Reação de Filossilicatos com Organossilanos. *Química Nova*, Vol. 26, No. 5, pág.699-707, 2003.

ALEXANDRE, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, Vol.28, Pág.1-63, 2000.

BAJSIC G.; Rek V.; Pavić B. O. The influence of talc content on the thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane/polypropylene blends-mi. **Journal of Elastomers and Plastics**, pág.1-22, 2012.

BARICK A.K.; Tripathy D. K .Effect of organically modified layered silicate nanoclay on the dynamic viscoelastic properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Applied Clay Science**, Vol.52,pág.312-321,2011.

BNDES. Potencial de diversificação da indústria química Brasileira. Relatório 4 – Poliuretanos e seus intermediários. Chamada Pública de Seleção BNDES/FEP PROSPEÇÃO nº03/2011. RJ, novembro/2014.

CAMPOS, LUIS EDUARDO DE GAIA. Talco e Pirofilita. **Balanco Mineral Brasileiro 2001**. dnpm.gov.br – Acessado no dia 25/05/2012 às 14:20.

CASTILLO, L.; Barbosa, S.; Maiza, P.; Capiati, N. Surface modifications of talcs.Effects of inorganic and organic acid treatments. **Journal of Materials Science**, Vol. 46, pág.2578–2586, 2011.

CASTILLO L.; López O.; López C.; Zaritzky N.; García M. A.; Barbosa S.; Villar M. Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, Vol.95, pág.664– 674, 2013.

CASTILLO, L.; Barbosa, S.; Capiati, N. (2012). Influence of talc genesis and particle surface on the crystallization kinetics of polypropylene/talc composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol.126, pág.1763–1772.

COELHO A.C.V. *et. al.* Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, Vol. 30, No. 5, pág.1282-1294, 2007.

DABROWSKI F; Bourbigot S; Delbel R *et al.* Kinetic molding of the thermal degradation of polyamide-6 nanocomposite. **European Polymer Journal**, Vol.36, N°2, pág. 273–284, 2000.

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, Brasil.

DUMAS A.; Martin F.; Le Roux C.; Micoud P.; Petit S.; Ferrage E.; Brendlé J.; Grauby O; Greenhill-Hooper M. (2013) Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. **Physical Chemical Minerals**, 40:361-373.

DUMAS A.; Martin F.; Ferrage E.; Micoud P.; Le Roux C.; Petit S. (2013) Synthetic talc advances: coming closer to nature, added value, and industrial requirements. **Applied Clay Science**, 85:8-18.

ESTEVEES, ANA CATARINA C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**, Vol. 27, No. 5, pág.798-806, 2004.

FINNIGAN B.; Martin D.; Halley P.; Truss R.; Campbell, K. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates. **Polymer**, Vol.45, pág.2249-2260, 2004.

FISCHER H. R.; Gielgens L. H.; Koster T. P. M. **Acta Polymers**, vol. 50, n° 122, 1999.



GACITUA, W.; Ballerini, A.; Zhang, J. Polymer Nanocomposites: Synthetic And Natural Fillers A Review. **Maderas, Ciencia y Tecnología** , vol.7, n.3, pág. 159-178.

HUANG X.; Lewis S.; Brittain WJ. et al. Synthesis of polycarbonate-layered silicate nanocomposites via cyclic oligomers. **Macromolecules**, Vol.33, N°6, pág. 2000–2004, 2000.

JIA, F. e Song, S. Exfoliation and characterization of layered silicate minerals: a review. **Surface Review and Letters**, Vol. 21, No. 2, 2014.

JIANG *et. al.* In situ preparation of poly(ethylene terephthalate)–SiO<sub>2</sub> nanocomposites. **European Polymer Journal**. Vol.42, pág.1128–1134, 2006.

KORNMANN X. ; Lindberg H and Berglund LA. Synthesis of epoxy–clay nanocomposites: Influence of the nature of the clay on structure. **Polymer**, Vol.42, N°4, pág.1303–1310, 2001.

LAGARON JM e Fendler A. High water barrier nanobiocomposites of methyl cellulose and chitosan for film and coating application. **Journal of Plastic Films**, Vol.25, N°1, pág. 45–59, 2009.

LEFEBVRE, G. M. **Modification de surface de particules de talc par de la silice nanométrique hydrophobe (par enrobage à sec): influence sur leurs propriétés physicochimiques et leur dispersibilité dans une phase aqueuse.** Toulouse. 2010. 216p. Thèse. Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), Universidade de Toulouse, França.

LIU X e Wu Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting melt intercalation. **Polymer**, Vol.42, N°25, pág.10013–10019, 2001.

MALIKOVA M. ; Rychly J. ; Matisova-Rychla L. ; Csomorova K. ; Janigova I. ; Wilde H-W. Assessing the progress of degradation in polyurethanes by chemiluminescence. I. Unstabilised polyurethane films. **Polymer Degradation and Stability**, Vol.95, pág.2367–2375, 2010. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.016

MAJI PK.; Das NK. and Bhowmick AK. Preparation and properties of polyurethanenanocomposites of novel architecture as advanced barrier materials. **Polymer**, Vol. 51, N°5, pág.1100–1110, 2010.

MAO, Q. **Synthesis and Characterization of Structurally Well-Defined Polymer-Layered Silicate Nanocomposites**. Thesis submitted for the degree of Ph.D. Thesis, University of Mainz Max-Planck-Institute for Polymer Research, 2007.

MEHRJERDI A. K.; Adl-Zarrabi B.; Cho S.; Skrifvars M. Mechanical and Thermo-Physical Properties of High-Density Polyethylene Modified with Talc. **Journal of Applied Polymer Science**. 2013.

MITTAL, V. Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review. **Materials**, Vol. 2, pág.992-1057; doi:10.3390/ma2030992,2009.

MORAES, RAUL PACHECO DE. **Nanocompósitos do tipo polímero/silicatos lamelares (PLSN): síntese de látices híbridos de estireno-acrilato de n-butila reforçados com montmorilonita brasileira pela técnica de polimerização em miniemulsão**. 2007. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Brasil.

MOREIRA DOS SANTOS, LEONARDO. **Preparação de Nanocompósitos de Poliéster Aromáticos/TiO<sub>2</sub> por polimerização in situ**. Porto Alegre. 2013. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica Do Rio Grande Do Sul, Brasil.

NUGAY N.; Kusefoglul S. and Erman B. Swelling and static dynamic mechanical behavior of mica-reinforced linear and star-branched polybutadiene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol.66, N°10, pág. 1943–1952, 1997.

PAUL D.R. e Robeson L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, Vol. 49, pág.3187–3204; doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017,2008.

PAVLIDOU S. e Papaspyrides C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, Vol. 33, pág. 1119–1198,2008.

SALAHUDDIN N e Shehata M. Poly(methyl methacrylate)– montmorillonite composites:Preparation, characterization and properties. **Polymer**, Vol. 42,N°20,pág. 8379–8385,2001.

SINHA RAY S. e Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, Vol. 28, pág. 1539–1641, 2003.

TJONG, S.C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, Vol.53, Pág.73–197, 2006.

VERMA G.; Kaushik A.; Ghosh A. K. Preparation, characterization and properties of organoclay reinforced polyurethane nanocomposite coatings. **Journal of Plastic Films and Sheeting**, Vol.29, No.1, 56-77, 2012.

VILAR, W. Química e tecnologia de poliuretanos. Disponível em <[www.poliuretanos.com.br](http://www.poliuretanos.com.br)> Acesso em: novembro de 2014.

XINMIN, Z.; Rongjing, X.; Zenggang, W.; Chixing, Z. The Synthesis and Characterization of Polyurethane/Clay Nanocomposites. **Polymer International**, Volume 52, Edição 5, pág. 790–794, Maio/2003.

YOUSFI M.; Livia S.; Dumas A.; Le Rouxd C.; Crépin-Leblond J.; Greenhill-Hooper M.; Duchet-Rumeau J. Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: thermal and mechanical properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2013.

YOUSFI M.; Livi S.; Dumas A.; Crépin-Leblond J.; GreenHill-Hooper M.; Duchet-Rumeau J. Compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends using new synthetic nanosized talc fillers: morphology, thermal and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 2014. doi: 10.1002/app.40453

YU F.; Liu T.; Zhao X.; Yu X.; Lu A.; Wang J. Effects of Talc on the Mechanical and Thermal Properties of Polylactide. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol.125, 99-109, 2012.

ZANETTI M.; Lomakina S.; Camino G. Polymer layered silicate nanocomposites. **Macromolecules Materials and Engineering**. Vol. 279, pág. 1–9, 2000.

ZHOU Y.; Rangari V.; Mahfuz H.; Jeelani S.; Mallick P. K. Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, Vol.402, pág.109–117, 2005.

ZILG C.; Thomann R.; Mülhaupt R.; Finter J. Polyurethane Nanocomposites Containing Laminated Anisotropic Nanoparticles Derived from Organophilic Layered Silicates. **Advanced Materials**, Vol.11, n° 1, 1999.

## 7. ANEXO A

### Polymer Bulletin

#### Synthetic silico-metallic mineral particles- SSMMP as nanofillers: comparing the effect of different hydrothermal treatments on the PU/SSMMP nanocomposites properties --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	POBU-D-14-00463
Full Title:	Synthetic silico-metallic mineral particles- SSMMP as nanofillers: comparing the effect of different hydrothermal treatments on the PU/SSMMP nanocomposites properties
Article Type:	Original Article
Section/Category:	Polymer Synthesis/Mechanism
Abstract:	Two new synthetic silico-metallic mineral particles like TOT-TOT swelling interstratified (SSMMP) produced with distinct hydrothermal processes (talc 7h/315°C and talc 24h/205°C) were used to synthesize polyurethane nanocomposites by in situ polymerization technique. These fillers were added in a range of 0.5% to 5% wt. related to the mass of the pure polymer. The dispersion and interaction between the fillers and the polymeric matrix were evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The X-ray analysis also indicated that the synthetic SSMMP are well dispersed/or exfoliated into the polymer matrix. The high surface area of the synthetic SSMMP was significant for the increasing in the crystallinity, thermal and mechanical properties of the nanocomposites. In the case of Young modulus, PU/SSMMP 7h nanocomposites presented highest values than PU/SSMMP 24h nanocomposites, but both SSMMP exhibited an increase in the mechanical strength. The creep-recovery test showed that both SSMMP behave as a mechanical restraint of the polyurethane chains. The results evidenced the importance of the SSMMP syntheses conditions in order to obtain nanocomposites with desired properties.
Corresponding Author:	Sandra Einloft Pontificia Universidade Catolica do Rio Grande do Sul Porto Alegre, BRAZIL
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	Pontificia Universidade Catolica do Rio Grande do Sul
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Guilherme Dias
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Guilherme Dias Manoela Prado Carlos Carone Rosane Ligabue Angela Dumas François Martin Christophe Le Roux Pierre Micoud Sandra Einloft
Order of Authors Secondary Information:	
Author Comments:	Dear Editor,  We are submitting our work "Synthetic silico-metallic mineral particles- SSMMP as