

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**NANOCOMPÓSITOS TPU/OMMT: PROCESSAMENTO
REATIVO E CARACTERIZAÇÃO**

Felipe Gustavo Ornaghi

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, agosto de 2013

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**NANOCOMPÓSITOS TPU/OMMT: PROCESSAMENTO
REATIVO E CARACTERIZAÇÃO**

Felipe Gustavo Ornaghi

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Heitor e Maria (*in memoriam*) que sempre foram e serão a base sólida de uma verdadeira família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira pela oportunidade de confiar em mim e em meu trabalho, além de estar sempre disposto a discutir e fornecer ideias e ensinamentos ao longo deste mestrado.

Ao Ms. Vinícius Pistor pelas ideias, ajudas e discussões no trabalho, o qual não seria possível sem a sua participação.

Aos meus colegas de laboratório pelo ótimo ambiente de trabalho e também as pessoas que indiretamente contribuíram para este trabalho, em especial a Samuel Brando Susin, André Luís dos Santos da Silva, Johnny De Nardi Martins, Cesar Henrique Wanke, Otávio Bianchi e Rudinei Fiorio.

Ao meu irmão Ms. Heitor Luiz Ornaghi Júnior pela valorosa ajuda na interpretação e tratamento de dados.

Ao técnico Júlio Vaghetti e equipe, Otelo José Machado e Michaela Kersch e Melanie Fröstch pela realização das análises de DSC, raios X e MET, respectivamente.

A UFRGS e ao PGCIMAT pela oportunidade de poder desenvolver meu trabalho assim como aos professores aos quais tive contato pelo aprendizado durante as aulas ministradas ao longo do mestrado.

A família da Rocha Borges (Rosane Teresinha da Rocha Borges, Luis Taylor Borges, Eduardo da Rocha Borges e Letícia Portella) por me acolherem como um membro de sua família durante minha jornada neste mestrado, sendo pessoas que sempre lembrarei com carinho e merecedoras de minha eterna gratidão.

A minha amada Amanda da Rocha Borges, pessoa que me ensinou o significado de respeito e amor, contribuindo para o meu crescimento como ser humano e ensinando que apesar de todos os defeitos que possuímos é possível sim acreditar que existam pessoas às quais vale a pena nos sacrificarmos em busca da felicidade.

Aos meus irmãos Heitor Luiz Ornaghi Júnior, Juliano Augusto Ornaghi e Júlio César Ornaghi por sempre estarmos juntos, principalmente nos momentos de dificuldades e perdas, não se mostrando companheiros e amigos somente nos bons momentos bons, mas sim em todos eles. A minha avó Maria Teresa Coronetti Ornaghi, que além de ser uma educadora é uma pessoa ao qual me orgulho de chamar de segunda mãe.

Principalmente aos meus pais Heitor Luiz Ornaghi e Maria Cristina Prezzi Ornaghi pelo apoio, amor, educação, respeito, amizade, compreensão e pelo exemplo de pessoas corretas e íntegras, sem vocês eu não teria ninguém em quem me espelhar e principalmente não teria forças para chegar aonde cheguei. Meu muito obrigado por tudo, meus pais.

A Ciência não é nem boa nem má, mas pode ser usada para ambos os lados (autor desconhecido).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Poliuretano	3
2.2. Isocianato	8
2.3. Polioliol	11
2.4. Extensor de cadeia	12
2.5. Poliuretano Termoplástico	12
2.6. Argila organofílica	16
2.7. Nanocompósitos TPU/Argila	20
3. OBJETIVOS	24
3.1. Objetivo Geral	24
3.2. Objetivos Específicos	24
4. EXPERIMENTAL	25
4.1. Materiais	25
4.2. Métodos	25
4.2.1. Preparação dos nanocompósitos.....	25
4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	27
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	27
4.2.4. Difração de Raios X (DRX).....	27
4.2.5. Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMA).....	28
4.2.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	28
4.2.7. Análise Termogravimétrica (TGA).....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. Caracterização dos Reagentes, TPU e dos Nanocompósitos	30
5.2. Morfologia	33
5.3. Propriedades Viscoelásticas	39
5.4. Propriedades Térmicas	46
6. CONCLUSÕES	64
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
ANEXOS	70
Método de Flynn-Wall-Ozawa.....	71
Método de Criado.....	74

ABREVIATURAS

ΔH_c	-	Entalpia de cristalização;
ΔH_m	-	Entalpia de fusão;
α	-	Conversão; transição primária;
$\alpha(T)$	-	Conversão como função da temperatura;
β	-	Taxa de aquecimento; transição secundária;
θ	-	Ângulo de incidência;
$\theta\beta$	-	Ângulo de Bragg;
λ	-	Comprimento de onda;
ϕ	-	Taxa de aquecimento/resfriamento;
A	-	Fator pré-exponencial;
A°	-	Angstrom;
ATR	-	Reflexão total atenuada;
BDO	-	1,4-butanodiol;
d	-	Espaçamento interplanar;
D_1	-	Difusão unidimensional;
D_2	-	Difusão bidimensional (Equação de Valensi);
D_3	-	Difusão Tridimensional (Equação de Jander);
D_4	-	Difusão Tridimensional (Equação de Ginstling-Brounshtein);
DMTA	-	Análise Termo Dinâmico-Mecânica;
DRX	-	Difração de raios X;
DSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial;
DTG	-	Derivada da perda de massa;
E'	-	Módulo de armazenamento;
E''	-	Módulo de perda;
E_a	-	Energia de ativação;
$f(\alpha)$	-	Função diferencial;
F_1	-	Nucleação aleatória com um núcleo na partícula individual;
FTIR	-	Espectrometria na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier;
FWO	-	Flynn-Wall-Ozawa;
$g(\alpha(T))$	-	Relação em função da conversão;
$g(\alpha)$	-	Função integral;
k	-	Constante de Avrami;
K	-	Constante de Velocidade;
MDI	-	Diisocianato de 4,4-

m_0	-	difenilmetano;
m	-	Massa inicial;
m_f	-	Massa;
MET	-	Massa final;
MMT	-	Microscopia Eletrônica de Transmissão;
NCO	-	Montmorilonita;
N_2	-	Isocianato;
OH	-	Nitrogênio;
OMMT	-	Hidroxila;
PU	-	Montmorilonita organofílica;
$Q(x)$	-	Poliuretano;
R	-	Função matemática;
R_1	-	Constante dos gases;
		Reação controlada pela fronteira da fase (movimento unidimensional);
R_2	-	Reação controlada pela fronteira da fase (contração de área);
R_3	-	Reação controlada pela fronteira da fase (contração de volume);
t	-	Tempo;
T	-	Temperatura;
$Tan \delta$	-	Fator de perda;
T_c	-	Temperatura de cristalização;
TDI	-	Diisocianato de tolueno;
T_g	-	Temperatura de Transição Vítrea;
TGA	-	Análise Termogravimétrica;
T_m	-	Temperatura de fusão;
TPU	-	Poliuretano termoplástico.
rpm	-	Rotações por minuto;
u.a.	-	Unidade arbitrária;
$Z(\alpha)$	-	Função que representa os mecanismos cinéticos de degradação;

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos contendo 0, 1, 2, 5 e 10% (m/m) de argila organofílica montmorilonita cloisite 30B, contendo terminações hidroxila, por processamento reativo entre um pré-polímero com terminações isocianato e o 1,4-butanodiol, utilizando-se um misturador fechado. Os resultados mostraram que os poliuretanos termoplásticos sintetizados foram obtidos com sucesso. A adição de montmorilonita nos TPUs ocasionou a formação de folhas de argila dispersas de maneira intercalada, parcialmente esfoliada, esfoliada e aglomerados na matriz do TPU. Com a adição da argila houve modificações nos comportamentos de cristalização, estabilidade térmica e mecanismo de degradação, assim como um aumento nos valores de energia aparente de ativação deste processo. A mobilidade de alguns segmentos poliméricos também foi alterada com a adição da argila. Portanto modificações morfológicas e viscoelásticas foram observadas para os nanocompósitos em dependência da quantidade de argila organofílica empregada, assim como a adição da organoargila alterou o comportamento térmico do poliuretano termoplástico, tornando os nanocompósitos mais suscetíveis a mudanças nos processos de fusão e cristalização em função da exposição a temperaturas elevadas.

Palavras-chave: Poliuretano Termoplástico, Montmorilonita, Nanocompósitos, Processamento Reativo

ABSTRACT

In this study, were obtained nanocomposites containing 0, 1, 2, 5 and 10% (w/w) of organophilic clay montmorillonite Cloisite 30B, containing hydroxyl terminations, by reactive processing between a prepolymer with isocyanate terminations and 1,4-butanediol, using a closed mixer. The analysis showed that the obtained thermoplastic polyurethanes were synthesized successfully. The addition of the montmorillonite in the TPUs resulted in the formation of sheets of clay dispersed in order intercalated, partially exfoliated, exfoliated and agglomerate in the TPU matrix. With the addition of clay there were changes in the behavior of crystallization, thermal stability and degradation mechanism, as well as an increase in the values of the apparent activation energy of this process. The mobility of certain polymer segments was also changed with the addition of the clay. Therefore viscoelastic and morphological changes were observed in the nanocomposites in dependence on the amount of organophilic clay used, as well as the addition of the organophilic decreased the thermal stability of the thermoplastic polyurethane, making nanocomposites more susceptible to changes in the melting and crystallization processes due to exposure to elevated temperatures.

Keywords:

Thermoplastic Polyurethanes, Montmorillonite, Nanocomposites, Reactive Process

1 INTRODUÇÃO

O poliuretano termoplástico (TPU) é um copolímero em bloco linear, normalmente apresentando em sua estrutura química alternância de segmentos rígidos e flexíveis (ou seja, separação de fases), tornando-se um material polimérico muito atrativo devido à sua capacidade de alternar sua microestrutura, contribuindo assim para uma infinidade de propriedades físicas e aplicações de processamento, pois geralmente possuem a processabilidade dos termoplásticos e a elasticidade dos elastômeros vulcanizados ^{1,2}. Porém este material possui baixa estabilidade de fluxo fundido pela característica das ligações uretano, onde sua decomposição térmica inicia-se na faixa de 150–200 °C, o que impede algumas aplicações devido a esta característica, pois acima desta temperatura as ligações uretano se dissociam e se re-associam simultaneamente, variando a massa molar do polímero após ser processado por fusão, a menos que o polímero seja submetido a resfriamento rápido³.

Com a ascensão da nanotecnologia, muitas possibilidades podem ser avaliadas para contornar deficiências como esta relacionada ao TPU e o uso de argilas organofílicas como cargas através de processos que permitem esfoliar as camadas das mesmas, separando-as em folhas mais finamente dispersas do que antes e reforçando os materiais em escalas nanométricas, tende a melhorar algumas propriedades de materiais poliméricos, como por exemplo, propriedades mecânicas, físicas (térmicas e de barreira) e químicas das matrizes poliméricas, além da redução de peso e custo. Devido a sua natureza organofílica, estas argilas reduzem a tensão superficial, o que as torna compatível com polímeros orgânicos além de aumentar o espaçamento basal, o que facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila. Tipicamente, as argilas organofílicas substituem cargas convencionais como talco ou fibras de vidro a uma proporção de 3:1. Por exemplo, 5% de uma argila organofílica pode substituir 15-50% de uma carga como carbonato de cálcio, melhorando propriedades de impacto e reduzindo custo ⁴.

Nas últimas décadas, nanocompósitos de polímero/mineral de argila tem atraído grande atenção devido à melhora significativa das propriedades físicas, mecânicas, térmicas e químicas em comparação aos polímeros puros ⁵⁻⁹. Nanocompósitos preparados com poliuretanos e nanoargilas vêm sendo estudados com mais ênfase atualmente ⁹⁻¹⁴ e a degradação térmica de poliuretanos tem sido extensivamente investigada por vários grupos de pesquisa ^{1, 15-20}. O desenvolvimento de nanocompósitos de TPU é um campo de grande interesse na comunidade científica e apesar do estudo da estabilidade térmica do TPU ter sido

bastante relatado, os nanocompósitos de TPU-nanoargila são poucos explorados na literatura. Alguns estudos demonstraram que foi alcançado um aumento na estabilidade térmica de nanocompósitos de TPU usando baixas quantidades de nanoargila modificada, por exemplo, 11-39 °C com 1-3% de nanoargila ^{10,11}. Geralmente é proposto que o aumento da compatibilidade entre a argila e o TPU é facilitado pela difusão das cadeias, e difusão molecular resulta na exfoliação ²¹. O processamento reativo é um meio que consiste nas camadas do silicato incharem dentro do monômero líquido (ou uma solução de monômero) de modo a formar folhas intercaladas durante a síntese do polímero, diferente da maioria dos estudos polímero/argila, aonde a argila é adicionada ao polímero fundido.

Neste trabalho foi realizada a polimerização do TPU, que pode ser iniciada por calor ou radiação, ao mesmo tempo em que o inchamento do monômero causará a exfoliação/intercalação das folhas da argila. Como esta técnica de utilizar a polimerização intercalante por processamento reativo não é muito explorada na literatura para este sistema TPU/argila, assim como os mecanismos que regem a degradação não são muito explorados, este trabalho teve por finalidade estudar as propriedades resultantes da polimerização por processamento reativo do poliuretano termoplástico com a adição de diferentes teores de uma argila organofílica em um reômetro de torque.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIURETANO

A química macromolecular teve um novo caminho aberto quando, em 1937, Dr. Otto Bayer sintetizou o primeiro poliuretano pela reação de um poliéster diol com um diisocianato: a síntese de polímeros por uma nova reação, chamada de reação de poliadição, onde o produto da reação é exclusivamente o polímero. Os poliuretanos são considerados umas das classes mais versáteis e dinâmicas de polímeros, tendo seu uso em praticamente todos os campos possíveis de aplicações para polímeros: espumas, áreas médicas, termoplásticos, termorrígidos, adesivos, revestimentos, fibras, vedantes, etc. Também são utilizados no aspecto cotidiano do dia-a-dia, como por exemplo, em móveis, assentos para automóveis, solas de sapato, isolador térmico para edifícios e refrigeradores, substitutos de madeira, embalagens e revestimentos. De todas as aplicações possíveis a espuma é a líder em demanda do poliuretano, com produção mundial de aproximadamente 2-3% da quantidade total de polímeros produzidos no mundo. Sua versatilidade é resultado da ampla gama de monômeros que podem ser utilizados em sua síntese, combinando diferentes tipos de matérias-primas como polióis, isocianatos e aditivos, assim como o tipo de rota sintética que será usada, fornecendo uma morfologia que pode ser controlada de acordo com a escolha adequada de materiais e formulações ²².

O consumo mundial de poliuretano vem apresentando uma demanda crescente considerável ao longo dos anos, e suas principais aplicações assim como a sua demanda podem ser vistos pela **Figura 1** e pela **Tabela I**, dados de 2010 ²³:

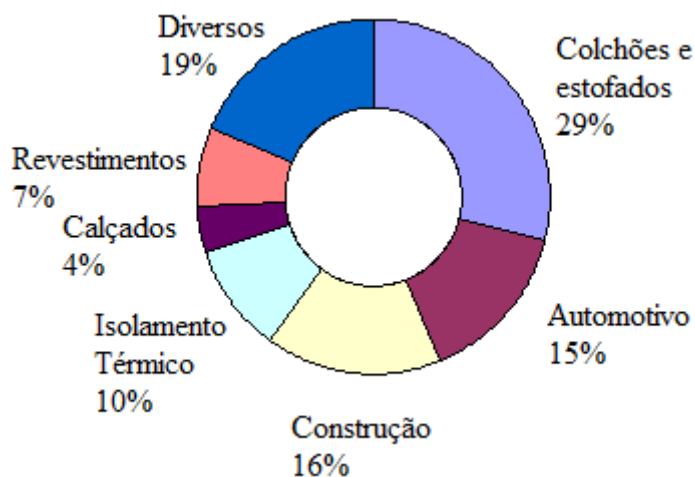


Figura 1. Consumo mundial de PU por segmento, adaptado de ²³.

Tabela I. Demanda de PU por região e por produto (1000 t), adaptado de ²³.

Região	2000	2005	2010
América 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
Capas protetoras de itens eletrônicos	3485	4792	5877
Ligantes	476	592	669
TOTAL	9923	13752	16907

Poliuretanos são obtidos pela reação entre um polioli oligomérico (polímero de baixo peso molecular com grupos terminais hidroxila), um isocianato (di ou polifuncional) e outros reagentes como agentes de cura, expansão, catalisadores, extensores de cadeia, etc. São

polímeros preparados pela reação de poliadição que ocorre entre isocianatos polifuncionais. Suas cadeias não são compostas exclusivamente de átomos de carbono, mas sim de heteroátomos, como o oxigênio e o nitrogênio.

Os grupos uretanos (NH-COO) podem ser sintetizados a partir de vários métodos, variando desde o número de substituições e espaçamentos entre hidroxilas, até a utilização de polióis ramificados, produzindo desde poliuretanos lineares a ramificados, rígidos a flexíveis, mas o mais importante é a reação entre um grupo isocianato (NCO) e um álcool, que leva a formação de ligações do poliuretano. O átomo de hidrogênio do grupo hidroxila é transferido ao nitrogênio do isocianato, conforme visto pela **Figura 2**:

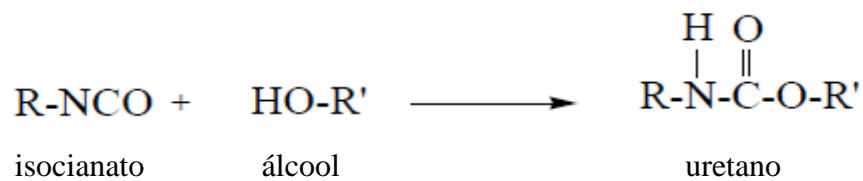


Figura 2. Estrutura química do grupo uretano, adaptado de ²².

O primeiro uretano foi sintetizado por esta rota em 1849 por Wurtz, mas em 1937 Dr. Otto Bayer sintetizou o primeiro poliuretano pela reação de um diisocianato com um poliéster que possuía dois grupos terminais hidroxila (chamado poliéster diol) ²², **Figura 3**:

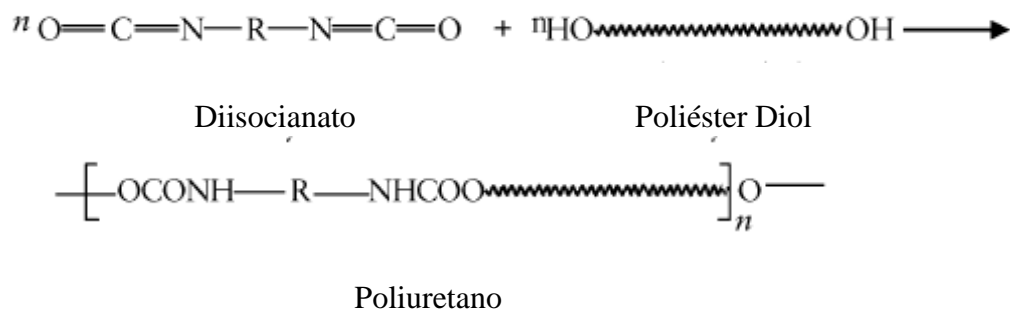


Figura 3. Síntese do poliuretano, adaptado de ²².

Poliuretanos então são classificados como um grupo de polímeros que tem a ligação uretano em comum, podendo ser classificado como um copolímero em bloco linear, como mostrado na **Figura 4**:

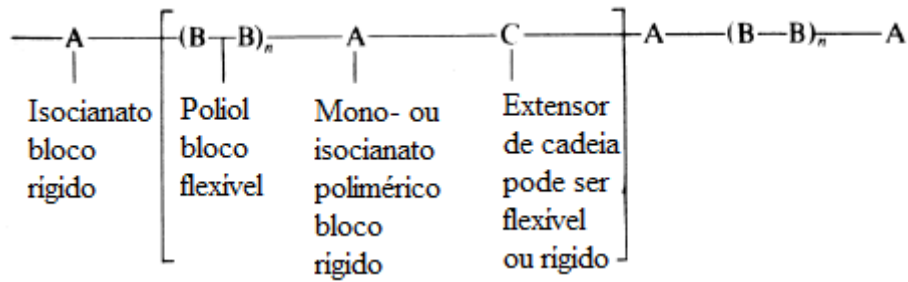


Figura 4. Unidade básica do poliuretano em bloco, adaptado de ²⁴.

Esse polímero de estrutura segmentada pode variar suas propriedades numa ampla gama de rigidez e flexibilidade pela modificação de três básicas construções de blocos: diisocianato, polioli e extensor de cadeia. O poliuretano possui segmentos flexíveis longos (100-200 nm) e unidades rígidas muito menores (15 nm) que são mantidos juntos quimicamente e por ligações de hidrogênio. **A Figura 5** indica a orientação e extensão destes segmentos ²⁴:

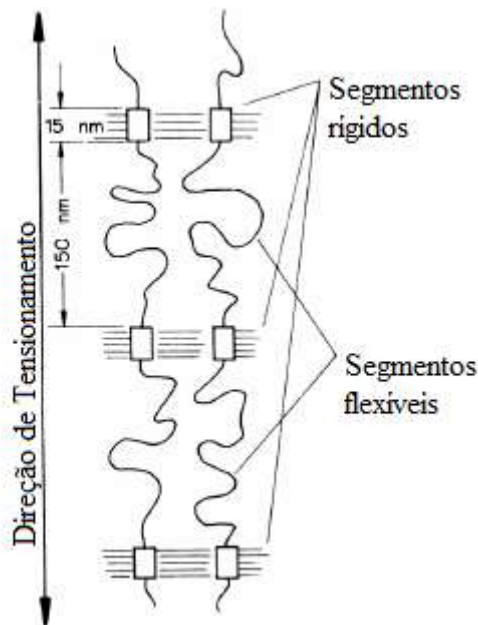


Figura 5. Segmentos rígidos e flexíveis do poliuretano, adaptado de ²⁴.

A produção de poliuretanos é basicamente realizada no processo de poliadição que envolve diisocianatos e polióis bi- ou multifuncionais com grupos hidroxilas terminais ²⁵. O termo poliuretano não se refere ao resultado da polimerização de uretano, ao contrário do polietileno, onde o produto da polimerização é o etileno. Dependendo da especificação e do método adotado para o processo de poliadição, os poliuretanos podem apresentar na sua estrutura, além de grupos uretanos, grupos éster, éter, uréia, amida, biureto, alofanato,

carbodiimida, anéis de hidrocarboneto aromático, hidrocarboneto alifático, isocianurato e em alguns casos até grupos iônicos ^{1, 2, 25}. Uretano é uma ligação química específica que compreende uma porcentagem muito pequena das ligações do poliuretano. A ligação mais comum em um poliuretano é a ligação de poliéter ou poliéster. O termo poliuretano então se aplica aos materiais que contém ligações uretanos mesmo que existam outras ligações presentes e não apresentam, ao contrário dos outros polímeros, unidades uretano repetitivas de modo regular ².

Poliuretanos apresentam em sua estrutura de microfase segmentos de cadeia rígida e segmentos de cadeia flexível, oferecendo assim a elasticidade com boa deformação mecânica e resistência à abrasão ao mesmo tempo e também dureza controlável.

A cadeia de poliuretano é composta de segmentos rígidos, que apresentam temperaturas de transição vítrea acima da temperatura ambiente e são mais frequentemente formados de estruturas de hidrocarboneto não polares a partir da extensão de um diisocianato (geralmente aromático) com um diol de baixa massa molar ou uréia produzida com o uso de diisocianatos e água ou extensores de cadeia amino, e de segmentos flexíveis, que apresentam temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente e são provenientes de um polioliol. Esses segmentos rígidos e flexíveis estão dispostos alternadamente. A **Figura 6** demonstra essa representação, onde R_1 pode ser um grupo alifático, aromático ou radical alicíclico derivado do monômero isocianato, R_2 é um grupo mais complexo derivado do componente do polioliol (poliéter ou poliéster) e R_3 é um radical alifático, exemplo, $-(CH_2)_6$ a partir de diaminas empregadas para ligar as cadeias do pré-polímero de isocianato:

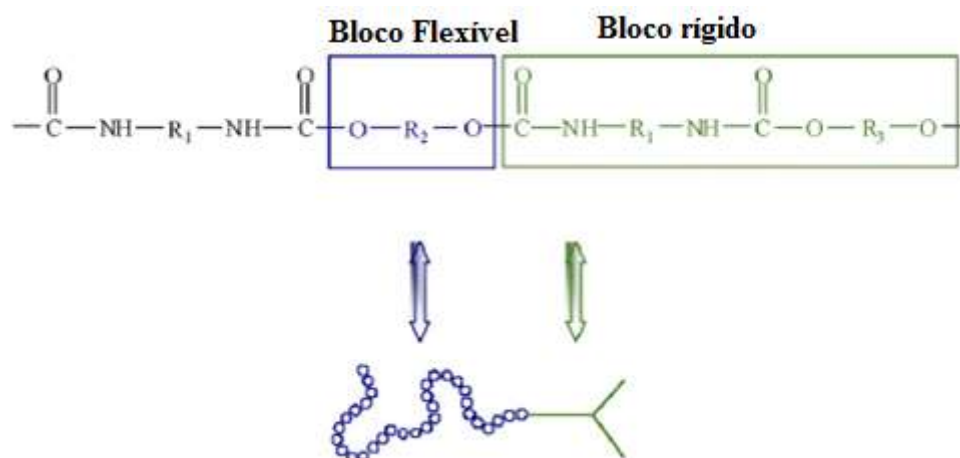


Figura 6. Representação dos segmentos rígidos e flexíveis do poliuretano, adaptado de ²⁵.

Os segmentos rígidos podem interagir entre si, por exemplo, através de pontes de hidrogênio ou através de dispersão de grupos uretanos polares, o que contribui para a aglomeração desses grupos e formação de uma fase rígida compacta, fase esta que dificilmente é miscível com o segmento flexível, que foi formada com a utilização de segmentos flexíveis menos polares. Como as fases rígidas e flexíveis são completamente imiscíveis, dois pontos separados de transição de fase podem ser observados, como claramente duas temperaturas de transição vítrea, uma dos segmentos flexíveis e outra para os segmentos rígidos. Dois pontos de fusão também podem ser observados em alguns casos, um para os segmentos flexíveis e outro para os segmentos rígidos. Os grupos uretanos polares que se juntam com os segmentos rígidos e flexíveis estão agrupados na maioria dos casos em conjunto no domínio da interfase. A separação de microfases então não é precisa e alguns segmentos rígidos estão dispersos dentro dos domínios dos segmentos flexíveis e pela fase intermediária que é então assim formada, como ilustrada pela **Figura 7** ²⁵:

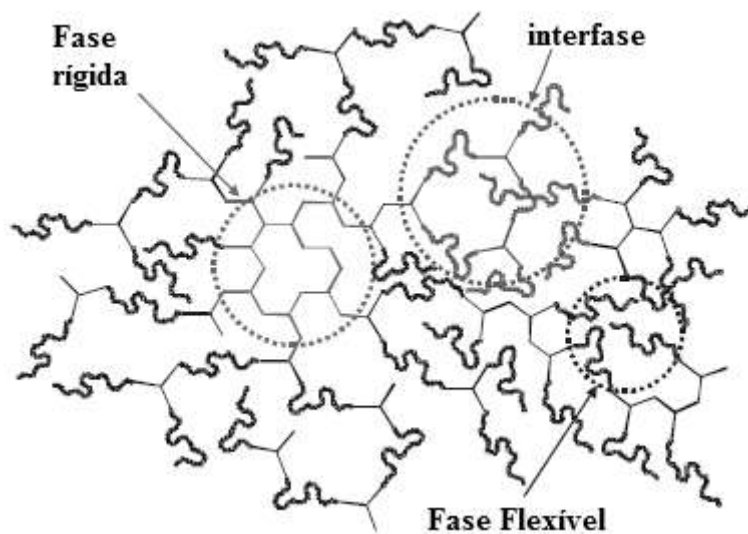


Figura 7. Microfases do poliuretano, adaptado de ²⁵.

2.2 ISOCIANATO

Isocianatos são derivados do ácido isocianico $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$, onde grupos alquila, arila ou outros substratos estão diretamente ligados ao grupo NCO via átomo de hidrogênio. O primeiro uretano envolveu a reação entre um isocianato com um simples álcool e aminas. A estrutura geral do isocianato é mostrada na **Figura 8**:

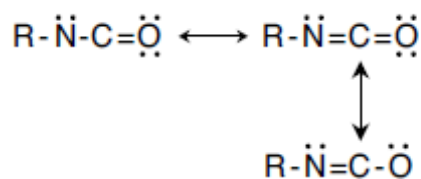


Figura 8. Estrutura do isocianato, adaptado de ²⁶.

Na década de 1930, Caruthers nos Estados Unidos e Bayer na Alemanha levaram ao desenvolvimento de polímeros baseados em diisocianatos e triisocianatos. O desenvolvimento de isocianato após os anos de 1930 levou o foco em isocianatos aromáticos, mais especificamente em duas moléculas e pequenas variações. As moléculas são o diisocianato de tolueno (TDI) e diisocianato de 4,4-difenilmetano (MDI), que compreendem cerca de 95% de todos os isocianatos consumidos, devido a sua estrutura química que confere rigidez ao sistema e ao seu baixo custo, e suas estruturas químicas são mostradas na **Figura 9**:

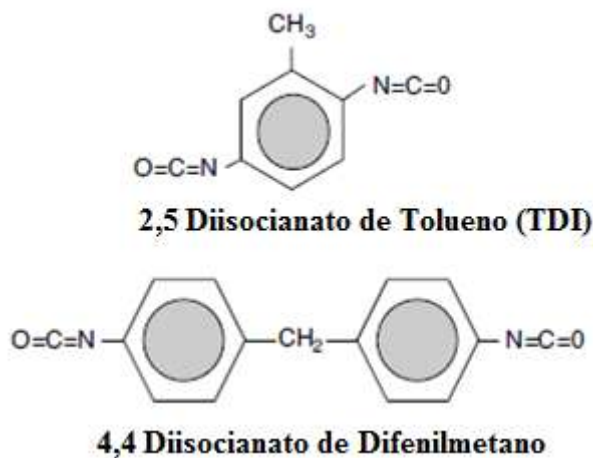


Figura 9. Estrutura química do TDI e MDI, adaptado de ²⁶.

Como regra geral, os isocianatos são segmentos duros que conferem rigidez ao polímero ²⁶.

Somente diisocianatos são de interesse para a fabricação de polímero uretano linear. Os mais importantes são os 2,4 e 2,6 o diisocianato de tolueno (TDI) e o diisocianato de 4,4-difenilmetano (MDI). São os intermediários responsáveis pela extensão da cadeia e formação de ligações de uretano. Poliuretanos baseados em MDI formam segmentos rígidos cristalinos que elevam a separação de fases ²⁴.

Isocianatos são altamente reativos quimicamente e quando combinados com substâncias funcionais OH e NH criam muitos produtos químicos diferentes. A básica reação de um isocianato com diferentes reagentes é mostrada na **Figura 10**:

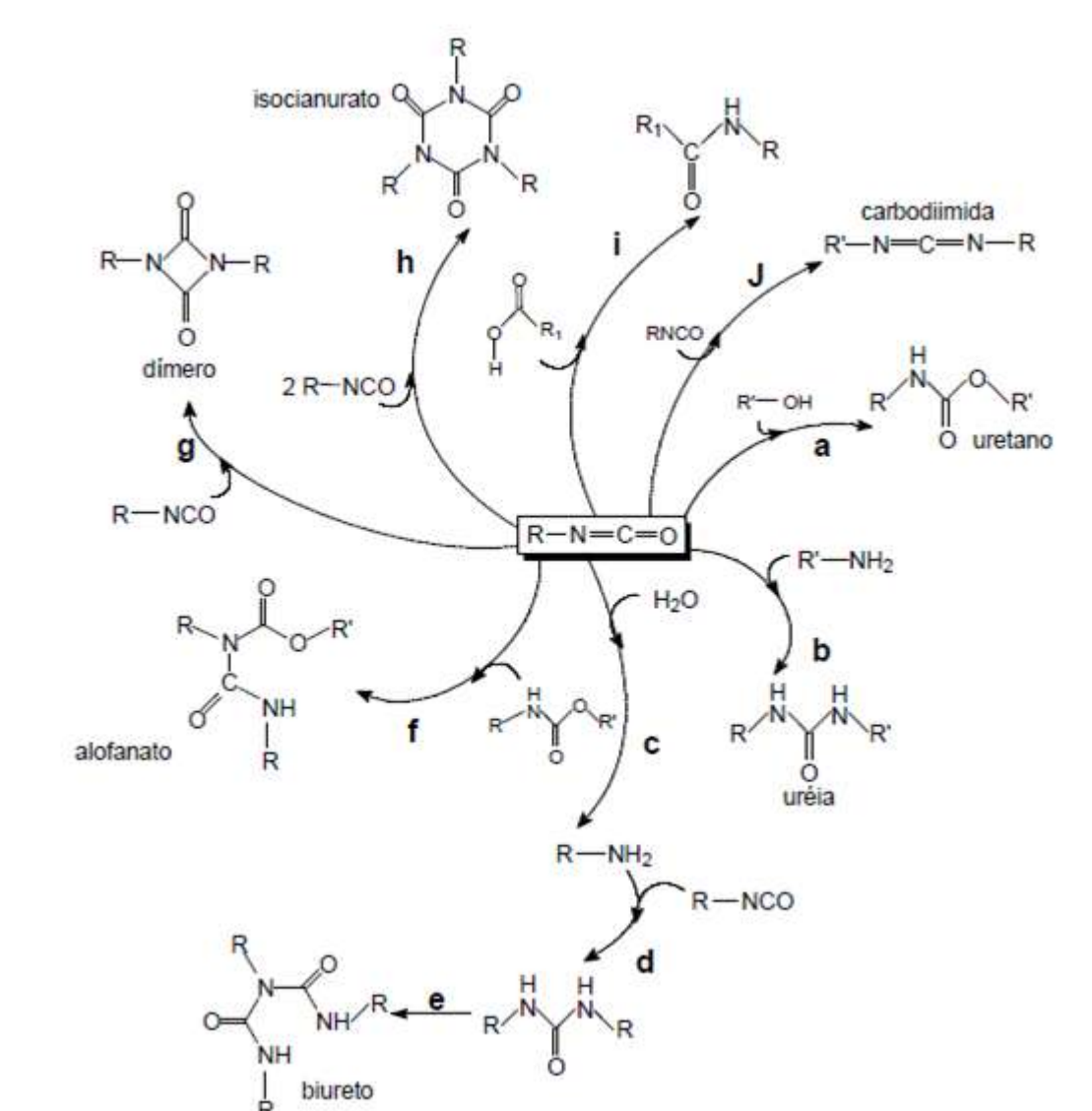


Figura 10. Esquema das reações típicas de isocianatos com diferentes reagentes, adaptado de ².

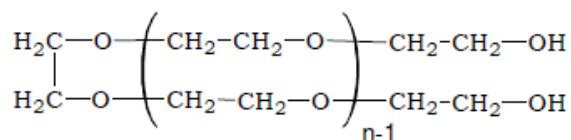
O alto grau de reatividade dos grupos isocianatos é devido principalmente ao caráter positivo do átomo de C na sequência de duplas ligações cumulativas que consiste em carbono, nitrogênio e oxigênio. A eletronegatividade do oxigênio e nitrogênio fornece um caráter eletrofílico grande para o carbono no grupo isocianato. As reações comuns do isocianato podem ser divididas em duas classes: (1) a reação dos isocianatos com componentes contendo hidrogênio reativo que fornece produtos de adição e (2) a polimerização de isocianatos.

Conforme indicado pela Figura 10, isocianatos podem reagir com componentes hidroxilas para formar uretanos (a) e com aminas para formar uréias (b). A reação entre água e diisocianato inicialmente forma um ácido carbâmico instável, que se decompõe e produz uma amina (c). Amina é um reagente nucleofílico e reage com um isocianato funcional para produzir ligações de uréia (d). O átomo de nitrogênio do grupo uréia apresenta centros nucleofílicos que podem reagir pela colisão com moléculas de isocianato produzindo biureto (e), e similarmente isocianatos reagem com uretanos e produzem alofanatos (f). A condensação do isocianato resulta em anéis uretodiona (dímero, g), isocianurato (trímero, h) ou carbodiimida (j). Quando isocianatos reagem com ácidos carboxílicos, os anídricos quebram e formam grupos amidas (i).

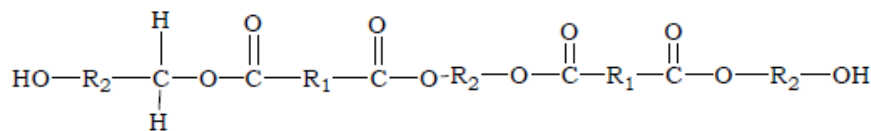
Para a formação de poliuretano são necessários isocianatos com dois ou mais grupos NCO por molécula ².

2.3 POLIOL

O termo polioliol descreve um componente de cadeia longa, com grupos hidroxila que reagem com isocianatos para produção de poliuretanos e influenciam diretamente propriedades como flexibilidade/dureza. Típicos polióis apresentam massa molecular média entre 200 e 8000 g.mol⁻¹. Os mais comuns são os derivados de poliéteres e poliésteres. Os polióis formam os segmentos flexíveis nas cadeias do poliuretano, que conferem ao produto final flexibilidade e maciez. A baixa massa molar resulta em polímeros rígidos e duros devido a uma elevada concentração de grupos uretanos. Por outro lado, os polióis de elevada massa molar produzem cadeias de polímero com menos grupos uretanos e cadeias alquilas mais flexíveis. Os polióis são encontrados na forma de poliéteres ou poliésteres, com diferentes funcionalidades e massas moleculares, conforme representado pela **Figura 11** ²:



Poliol poliéter



Poliol poliéster

Figura 11. Representação da estrutura de um poliol éter e de um poliol éster, adaptado de ².

2.4 EXTENSOR DE CADEIA

Os mais usados na produção de poliuretanos são os dióis ou diaminas. O 1,4 butanodiol é utilizado para aumento do conteúdo uretano no polímero final ou aumento de massa molar do polímero no caso das amins. Possuem baixa massa molar e alta reatividade com isocianatos. Afetam o módulo, dureza e resistência ao rasgo e determinam a temperatura máxima de sua capacidade de permanecer associado a temperaturas elevadas ².

2.5 POLIURETANO TERMOPLÁSTICO

Poliuretano termoplástico pode ser descrito como um copolímero linear de bloco estrutural, contendo segmentos flexíveis emaranhados e segmentos rígidos que podem ser fundidos sem rompimentos das ligações primárias dos grupos uretanos, com cadeias não reticuladas que consistem de alternados segmentos rígidos e segmentos flexíveis ^{1, 2}. Estes segmentos fornecem uma combinação de flexibilidade de segmentos de cadeias, rigidez das unidades aromáticas, dos entrelaçamentos das cadeias, da orientação de segmentos, das ligações de hidrogênio e outras interações intermoleculares. Essa capacidade de alternar sua microestrutura e seu comportamento mecânico o torna um dos polímeros mais atrativos. A separação de fases entre os segmentos ocorre devido à incompatibilidade intrínseca ou imiscibilidade termodinâmica entre os segmentos. Os segmentos flexíveis são formados de cadeias longas e lineares de dióis ou polióis, são flexíveis e fracamente polares, com baixa faixa de temperatura de fusão. O segmento rígido é formado quando o diisocianato e um diol de cadeia curta reagem na extensão do crescimento de cadeia e tendem a aglomerar ou

agregar dentro dos segmentos rígidos ordenados, onde os segmentos flexíveis formam os domínios amorfos ². Possui interação intercadeias alta devido à ligação de hidrogênio entre os grupos uretano/uréia, e são mantidos unidos através de ligações secundárias do tipo ponte de hidrogênio, formando ligações cruzadas físicas no polímero, ligações estas que são termicamente lábeis em altas temperaturas ^{1,2}. Quando submetidos à temperatura próxima da temperatura de fusão dos segmentos rígidos, apresenta uma redução acentuada na sua viscosidade, devido a dissociação das ligações uretanos, que são termicamente instáveis, o que leva a redução da massa molar do polímero. Essa dissociação é um processo reversível, porém dessa forma a massa molar do polímero apresenta variações após o processamento por fusão, a menos que seja submetido a rápido resfriamento. Como a fusão ocorre próximo a temperatura de estabilidade dos grupos uretano, a degradação térmica no estado fundido é inevitável. A **Figura 12** mostra o processo de polimerização em etapa em que o comprimento da cadeia do polímero aumenta conforme a reação ocorre:

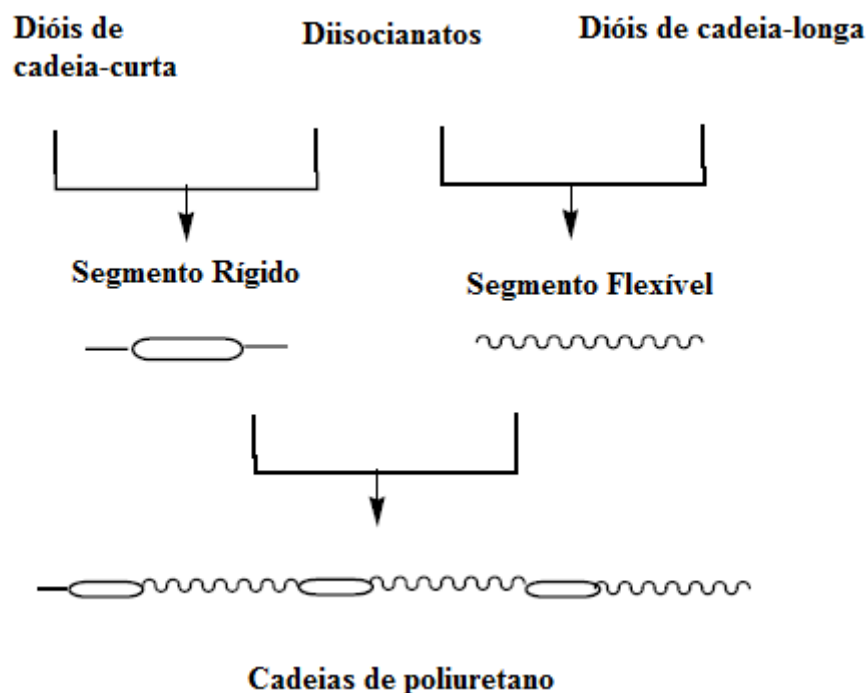


Figura 12. Representação esquemática dos componentes básicos do poliuretano termoplástico, adaptado de ².

Os poliuretanos termoplásticos são materiais poliméricos multifuncionais, que possuem a processabilidade dos termoplásticos e a elasticidade dos elastômeros vulcanizados. A temperatura ambiente, os segmentos flexíveis macroglicol flexíveis estão acima de sua T_g e têm fáceis rotações segmentares que conferem ao material seu comportamento elastomérico.

Os domínios rígidos, por sua vez, estão abaixo de sua T_g , o que confere as propriedades de módulo elevado, deformação permanente e estabilidade dimensional. São formados geralmente pela reação de um isocianato com um diol de cadeia curta (extensor de cadeia). A incompatibilidade entre os segmentos rígidos e flexíveis leva a separação de fases, que ocorre muito rapidamente e simultaneamente com a polimerização ². A separação de fases ocorre devido à imiscibilidade termodinâmica entre a fase rígida e flexível, formando microfases unidas por ligações covalentes. Diferença de polaridade e comprimento dos segmentos, possibilidade de cristalização de um segmento, interações intra ou intermoleculares com ligações de hidrogênio, composição do poliuretano e massa molar também influenciam na separação de fases ¹.

A **Figura 13** apresenta duas rotas de síntese para o TPU, em duas etapas, onde o pré-polímero previamente sintetizado reage com o butanodiol e o método de uma etapa, aonde o diisocianato, polioli e butanodiol são misturados simultaneamente para que a reação ocorra. Em ambos os casos a reação é acelerada com um catalisador. O método de uma etapa resulta em um copolímero em bloco mais polidisperso que o de duas etapas.

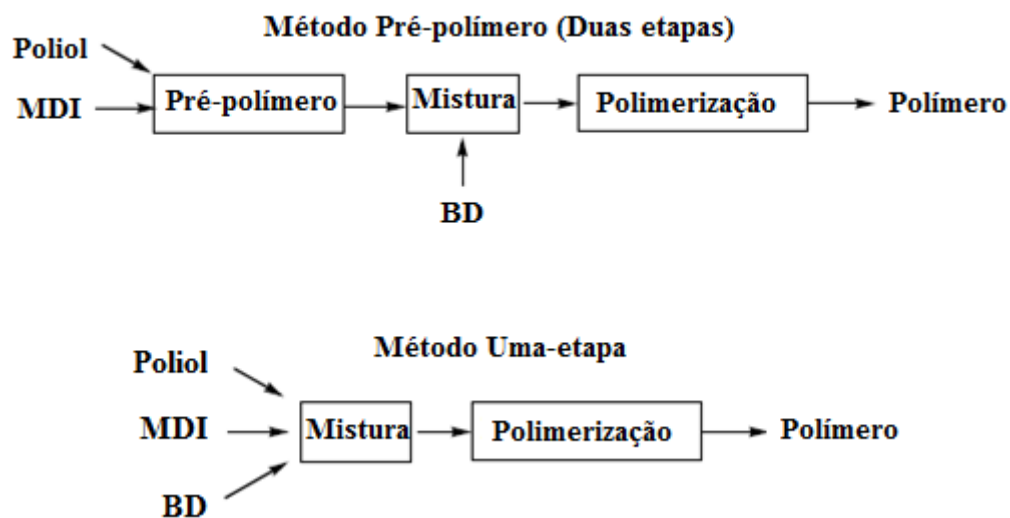


Figura 13. Método de uma e duas etapas para o poliuretano, adaptado de ³.

No método de uma etapa, devido a todos os reagentes serem despejados ao mesmo tempo, o isocianato fica livre para reagir com qualquer outro composto do sistema. Já no método em duas etapas, consiste da utilização do pré-polímero, que foi sintetizado através da pré-reação do diisocianato puro com um diol de alto peso molecular, reagir com um extensor de cadeia formando o polímero final, método este adotado para este trabalho.

Ligações de hidrogênio formam-se entre o grupo funcional carboxila e o grupo NH do segmento rígido, formando uma transição termodinâmica de um estado inicial homogêneo desordenado para um estado heterogêneo ordenado. Os fatores que influenciam a separação de fases do TPU são a polaridade dos segmentos, o comprimento dos segmentos, a cristalinidade de cada segmento, interações intra e intersegmentos como a ligação de hidrogênio. As ligações de hidrogênio são envolvidas com o grupo uretano com ele mesmo, interação segmento rígido-segmento rígido e com o éter ou éster do grupo oxigênio, segmento rígido-flexível.

O TPU pode ser moldado por técnicas tradicionais de processamento de termoplásticos, porém a decomposição térmica dos grupos uretanos ocorre na faixa de 150-200 °C, e como o grupamento uretano é termicamente instável, apresenta baixa estabilidade térmica e acima da temperatura de estabilidade térmica as ligações uretano se dissociam e re-associam simultaneamente, conforme ilustrado pela **Figura 14**:

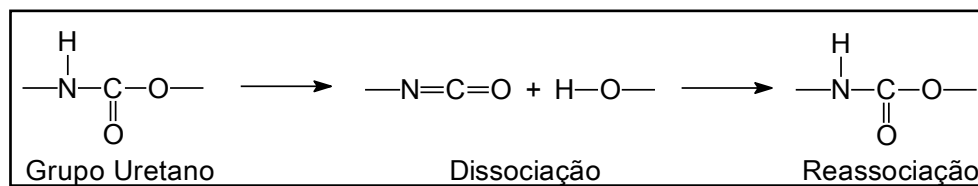


Figura 14. Dissociação e re-associação do grupo uretano, adaptado de ³.

A degradação é reversível devido à redução de temperatura induzir uma recuperação dos grupos uretanos a partir da reação de hidroxilas e isocianatos terminais, conforme visto na figura acima. O processo de dissociação e re-associação dos grupos uretano é conhecido com “transuretanização”³.

Segundo Król ²⁵, a decomposição inicial para a ligação uretano (a mais representativa para poliuretanos) formada na reação de um MDI e um poli (etilenoadipato) é 227 °C. Para o caso de um poli (éster-uretano) produzido com TDI e poliésteres derivado do ácido adipico, glicol etil, glicol neopentil e trimetilopropano, foi encontrado uma alta temperatura de decomposição, 319 °C. Já para poliuretanos obtidos do MDI, poliéster de ácidos adipico e ftálico, e etileno glicol, a decomposição do grupo uretano começa em 240 °C e alcança um máximo de 337-356 °C.

Frick e Rochman ²⁷, em seu trabalho, demonstraram que as condições de sínteses bem como as condições de processamento alteram a estrutura do poliuretano termoplástico. Os

picos endotérmicos correspondentes a baixas temperaturas correspondem aos cristalitos com ordem de alcance curta, já para os picos endotérmicos encontrados a altas temperaturas, são causados pelo desordenamento dos cristalitos da fase rígida com ordem de alcance alta. O excesso de isocianato durante a produção influencia na formação de cristalitos da fase rígida, devido ao isocianato excedente elevar o número de domínios rígidos nos domínios flexíveis. Entretanto, pequeno excesso de isocianato leva os domínios rígidos adicionais a formarem novos cristalitos com outros cristalitos já existentes da fase rígida existente nos segmentos flexíveis, elevando o grau de separação de fases.

Dan e equipe ²⁸, em seu estudo sobre nanocompósitos TPU/argila obtidos através de uma extrusora dupla-rosca, observaram através do DSC, para a primeira corrida, dois picos endotérmicos nas regiões de 80 °C e 160 °C, atribuídos ao rompimento de ordem de curto alcance induzido pela recozimento da temperatura ambiente e desordenamento dos domínios rígidos, respectivamente. Para o segundo aquecimento, o pico atribuído a -60 °C foi atribuído a movimentos do polioliol do segmento flexível. Com a adição da organoargila Cloisite 30B, ocorreu um menor ordenamento dos segmentos rígidos devido à interação entre grupos hidroxilas da organoargila e carbonilas do segmento rígido. Para os segmentos flexíveis, a adição da organoargila modifica muito pouco a morfologia dessa fase.

2.6 ARGILA ORGANOFÍLICA

Argilas são definidas como rochas finamente divididas, onde minerais argilosos cristalinos regem essencialmente sua estrutura, mas podem apresentar também minerais não-argilosos (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e impurezas ². As argilas mais utilizadas em nanocompósitos pertencem ao grupo das esmectitas, por exemplo, a montmorilonita, hectorita e saponita, sendo a montmorilonita a mais amplamente utilizada. O que diferencia uma da outra é a sua composição química dos átomos de impurezas substitucionais, visto que apresentam essencialmente a mesma estrutura. Argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais e essas moléculas orgânicas mudam a natureza hidrofílica da argila para hidrofóbica ou organofílica, além de expandir os planos d(001) da argila, permitindo diversas possibilidades de aplicações para as mesmas ⁴. Um tratamento orgânico em argilas se faz necessário para obter argilas organofílicas com o intuito de torná-las aplicáveis em nanocompósitos poliméricos, pois existe uma incompatibilidade intrínseca das camadas hidrofílicas da argila com a matriz

polimérica, o que causa uma fraca interação interfacial. Modificações na argila com agentes hidrofóbicos tornam as camadas da argila compatíveis com as cadeias do polímero. Essa modificação de superfície reduz a energia de superfície das camadas da argila e combina a polaridade da superfície da argila com a polaridade do polímero, tornando-a mais compatível com polímeros e as moléculas dos polímeros tornam-se aptas a intercalar com o espaço interlamelar ou galerias da argila ²⁹. As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as bentonitas, devido a serem de origem natural, baixo custo, elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila na matriz polimérica), resistência das partículas a solventes, às temperaturas empregadas em polimerização e às temperaturas e atrito do processo de extrusão. Bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada para a classe de argilas com granulação muito fina, composta por minerais do grupo das esmectitas, sendo a mais comum a montmorilonita, que apresenta uma característica singular de inchar (expandir) em meio polar. Esta argila pode conter minerais como quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, clorita, caulinita, mica, ilita e carbonatos. A montmorilonita, também denominada esmectita, apresenta fórmula estrutural $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ (onde M é o cátion (Ca^{2+} ou Na^+) e x é o grau de substituição isomorfa (entre 0,5 e 1,3)), com tamanhos de partículas médio de $0,5 \mu m$ e formato de placas ou lâminas. É pertencente ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, aonde os átomos de silício são cercados por quatro átomos de oxigênio e uma folha central octaédrica, em que um metal como alumínio ou magnésio é cercado por oito átomos de oxigênio, unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. Possuem diâmetro de aproximadamente 100 nm, espessura de até 1 nm e dimensões laterais variando desde 30 nm a várias micra, conferindo uma elevada razão de aspecto, podendo chegar até aproximadamente 1000. Forças polares relativamente fracas e forças de Van der Waals regem o empilhamento dessas placas e entre essas placas, lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias possuem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e compensando cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem, por exemplo Al^{3+} por Mg^{2+} . Cerca de 80% dos cátions trocáveis encontram-se nas galerias e 20% nas superfícies laterais. A **Figura 15** ilustra a estrutura da montmorilonita:

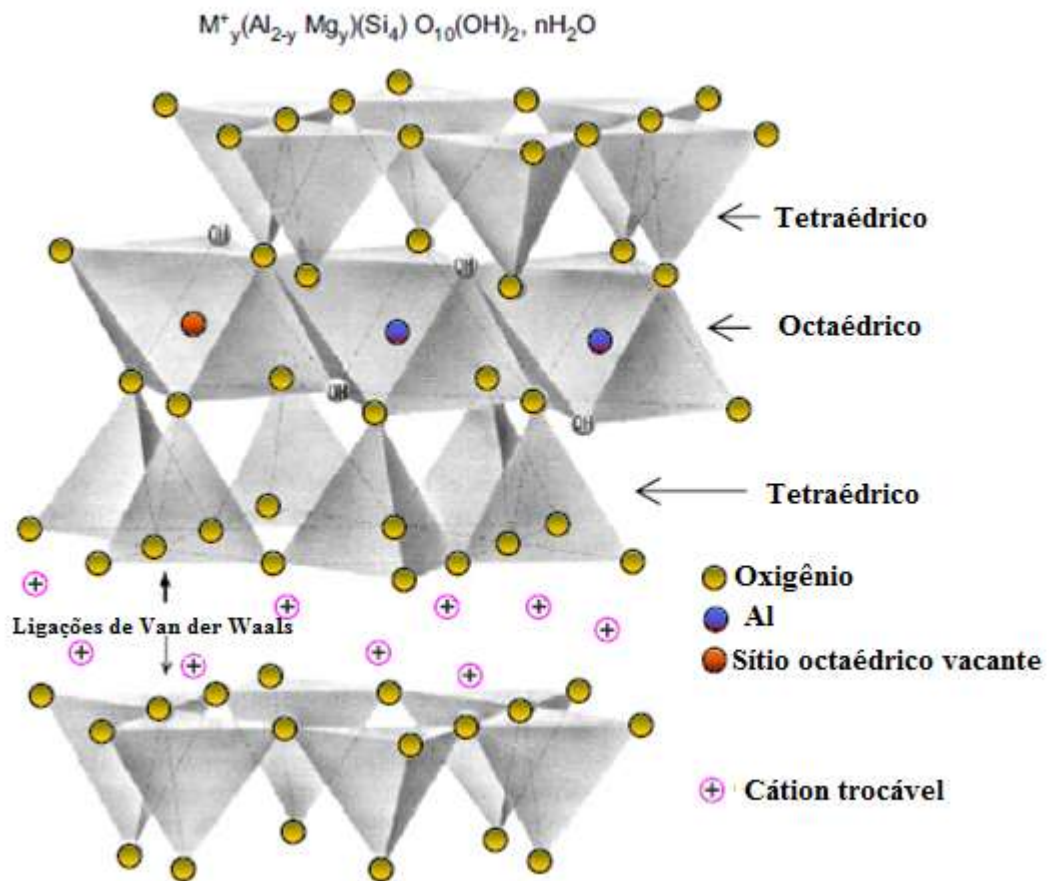


Figura 15. Estrutura da montmorilonita, adaptado de ².

Diversas rotas podem ser usadas para essa modificação em argilas, as principais incluem troca de íons por íons de sais quaternários de amônio (produzidos a partir de aminas de cadeia longa, que são produzidas a partir de ácidos graxos misturados com ácidos com cadeias alquílicas de diferentes comprimentos, extraídos de óleos e gorduras naturais como sebo, coco e dendê), adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, etc ⁴. A **Figura 16** ilustra a modificação orgânica das camadas da argila usando cátions de alquilamônio via processo de troca de íons:

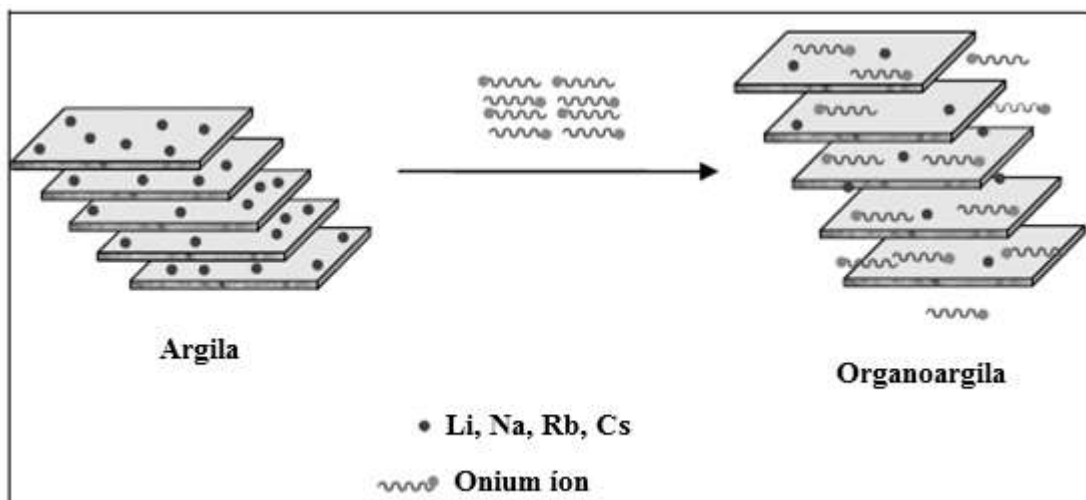


Figura 16. Modificação das camadas da argila por cátions orgânicos, adaptado de ²⁹.

Cloisite 30B é o nome comercial de uma argila modificada quimicamente, pois por ser polar não é compatível com a maioria dos polímeros que são menos polares ou apolares e contém dois grupos hidroxila ³. É uma montmorilonita natural que foi modificada com sal de amônio quartenário (MT₂EtOH) com concentração de 90 meq/100g argila, onde MMT = montmorilonita, M = uma metila, T = um grupamento graxo e EtOH ³⁰. O grupo funcional hidroxila pode reagir com o grupo isocianato do MDI para ligar as cadeias do polímero com as partículas de argila. Essa montmorilonita modificada por agentes reativos de inchamento pode ser tratada como um pseudo-extensor de cadeia juntamente com o extensor de cadeia regular. Esta argila é modificada com sal quartenário de amônio, com composição de 65% C18, 30% C16 e 5% C14 ³. Na **Figura 17** encontra-se a estrutura química do agente compatibilizante adicionado à argila comercial Cloisite 30B (C30B).

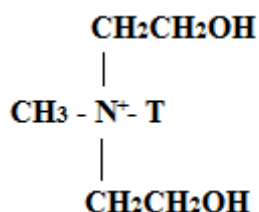


Figura 17. Estrutura química do agente compatibilizante da argila (T = 65% C₁₈H₃₇, 30% C₁₆H₃₃ e 5% C₁₄H₂₉).

2.7 NANOCOMPÓSITOS TPU/ARGILA

Nanocompósitos são materiais que contêm pelo menos uma de suas fases com dimensão da ordem de nanômetros (nm), mas precisamente um dos componentes deve apresentar dimensão menor do que 100 nm^{29, 31, 32}. A nanoescala é considerada quando ao menos uma dimensão da partícula da carga (diâmetro), plaquetas (espessura) ou fibras (diâmetro) são na faixa de tamanho de 1-100 nm. A **Figura 18** ilustra as possíveis dimensões nanométricas:

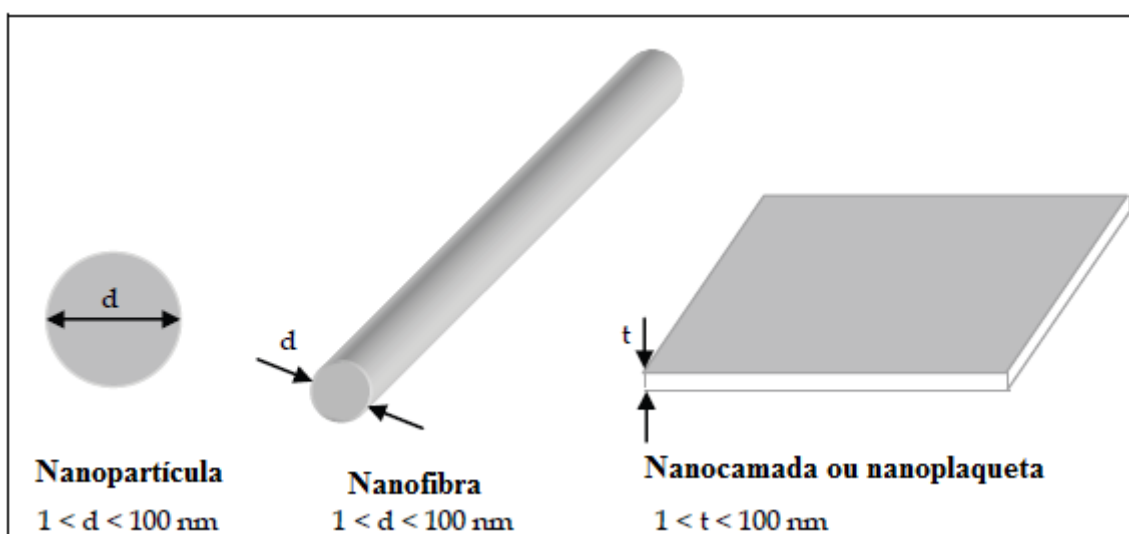


Figura 18. Esquema de vários tipos de nanopartículas ou partículas em dimensão nanométrica, adaptado de ²⁹.

No caso de polímeros, são classificados como nanocompósitos quando o polímero contém no seu interior nanopartículas dispersas³¹. Nanocompósitos de TPU com argila oferecem grandes aumentos de propriedades com uma baixa fração de volume, melhoras em propriedades mecânicas (67% de aumento na força de tensão, 208% de aumento na elongação na ruptura e 44% de aumento no valor do módulo)¹¹ e propriedades térmicas (aumento de estabilidade térmica entre 25-30°C¹⁰, temperatura de degradação inicial apresenta um aumento de 35°C)¹¹.

Uma das técnicas para um alto grau de dispersão da argila é a polimerização *in situ*, onde monômeros são inicialmente intercalados entre as camadas do silicato, conforme mostrado pela **Figura 19**. A argila organofílica expande-se no monômero e a esfoliação completa ocorre em casos favoráveis. A força motriz indireta para a esfoliação é a

polimerização e a argila devido à sua alta energia de superfície, atrai moléculas monoméricas polares para as suas galerias, até o equilíbrio ser alcançado. Meng e equipe estudaram o comportamento da evolução da morfologia TPU/Cloisite 30B em diferentes tempos de mistura e evidenciaram que com tempo de mistura de 0.5 minutos a amostra apresentou muitos aglomerados, e para tempos maiores (1, 2, 3, 5 e 7 minutos) mais homogênea e esfoliada encontram-se as camadas na matriz do TPU. Eles demonstraram que o tempo de mistura é importante para que ocorra a esfoliação e comprovaram que a difusão intermolecular ocorre principalmente no período inicial (mesmo após um longo tempo de mistura, por exemplo duas horas, não haverá mudança na difusão intermolecular) ²¹.

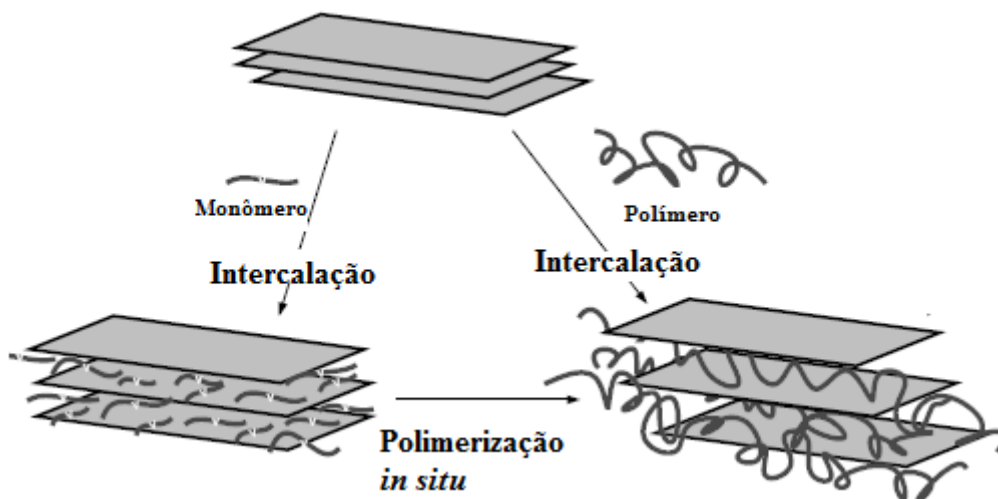


Figura 19. Método de preparação *in situ* para nanocompósitos poliméricos, adaptado de ².

Dependendo da natureza dos componentes usados e do método de preparação, três tipos principais de nanocompósitos podem ser obtidos quando a argila é associada ao polímero. Quando o polímero não consegue intercalar entre as folhas da argila, um microcompósito é obtido, é chamado de imiscível, as camadas da organoargila existem em partículas comprimidas de tactóides ou agregados de tactóides sem separação das camadas. Quando qualquer mistura física entre polímero e silicato é formado, é obtida uma estrutura intercalada, onde as cadeias do polímero intercalam entre as camadas de silicato, resultando em uma morfologia de multicamadas ordenadas, alternando camadas poliméricas e inorgânicas. A presença das cadeias poliméricas nas galerias causa um decréscimo na força eletrostática entre camadas, mas não é totalmente eliminada. Quando as camadas de silicato são uniformemente dispersas na matriz polimérica, uma estrutura esfoliada é obtida.

Também é denominada delaminada. A **Figura 20** ilustra os diferentes tipos de compósitos obtidos da interação polímero e argila, assim como a difração de raios X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras:

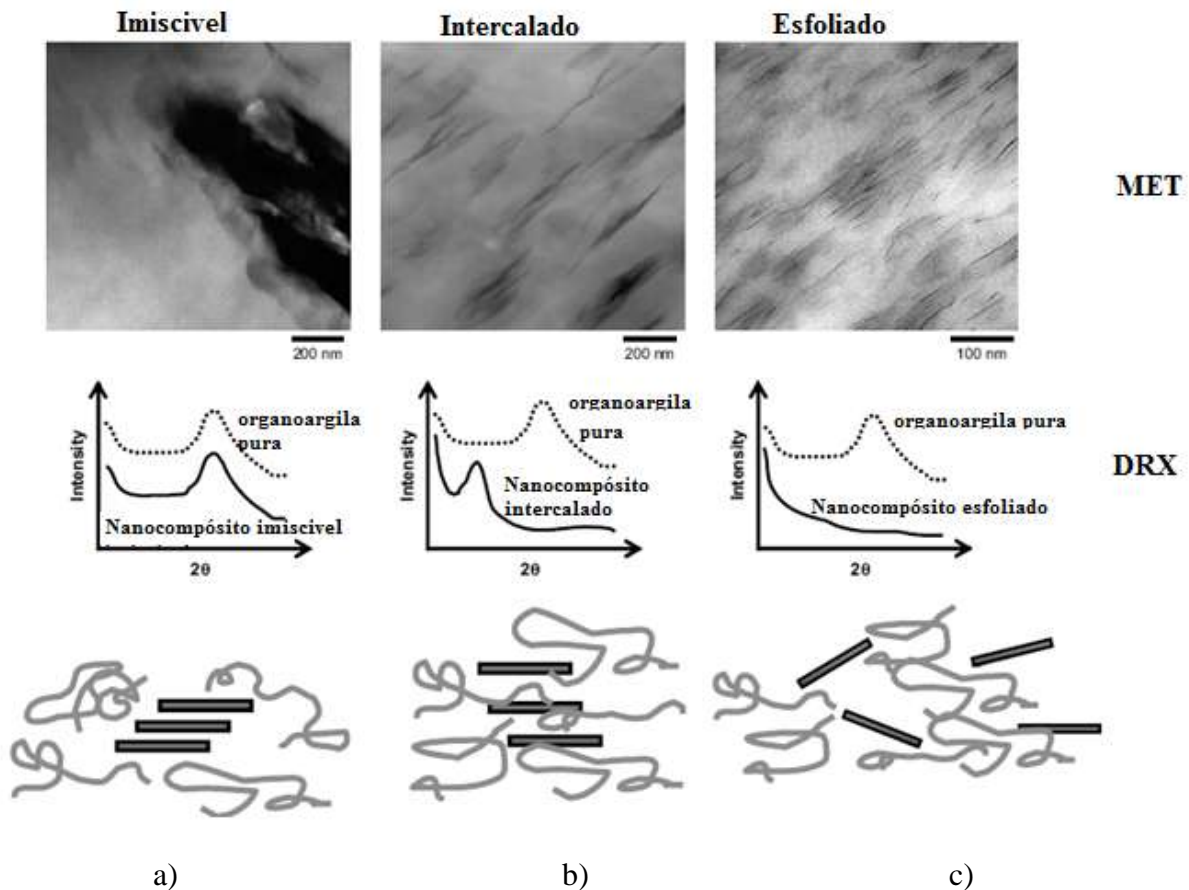


Figura 20. Esquema de vários tipos de compósitos obtidos pela interação entre argila e polímero: a) microcompósito, b) nanocompósito intercalado e c) nanocompósito esfoliado, adaptado de ³³.

Este tipo de polimerização foi reportado inicialmente por Toyota e colaboradores e levou a um crescimento exponencial na pesquisa de nanocompósitos. O mineral silicato é imerso no monômero, que inicialmente tem uma baixa massa molar e difunde facilmente nas intergalerias da argila. O monômero presente dentro e fora das intergalerias polimeriza para gerar nanocompósitos em que as camadas de silicato são delaminadas a um nível nanométrico ^{29, 31, 33}.

O processamento reativo é classificado em dois grupos: a) métodos onde alguma forma de polimerização ou química de extensor de cadeia é realizada durante a fabricação do artigo e b) equipamentos de processamento, como por exemplo, uma extrusora, é utilizada para modificação química de polímeros. Este método de mistura realizado no estado fundido é

realizado sob cisalhamento, aonde é possível ou não ocorrer a reação de acoplamento entre matriz polimérica e a carga. É um método que apresenta como principais vantagens sobre os demais sua baixa agressividade ao meio ambiente, devido ao fato de não ser utilizado solventes orgânicos, podendo ainda ser compatível com processos como extrusão e injeção, estes conhecidos como sendo processos industriais de larga escala ³⁴.

Neste trabalho, poliuretanos termoplásticos foram sintetizados em um misturador fechado, contendo montmorilonita, sendo avaliada a influência da organoargila na morfologia, propriedades térmicas, mecanismo de degradação e propriedades viscoelásticas dos materiais obtidos através de processamento reativo.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliação do processamento reativo para produção de nanocompósitos de poliuretano termoplástico e montmorilonita e sua influência nas propriedades macroscópicas dos nanocompósitos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar nanocompósitos de TPU/montmorilonita por processamento reativo no estado fundido em uma câmara de mistura na proporção de 0, 1, 2, 5 e 10% em massa (%m) de organoargila.

- Investigar a morfologia dos materiais obtidos pela análise de microscopia eletrônica de transmissão.

- Investigar a obtenção do poliuretano pela análise de espectroscopia no infravermelho.

- Avaliar as mudanças estruturais causadas pela adição da montmorilonita no TPU através da técnica de difração de raios X.

- Investigar as propriedades viscoelásticas dos materiais através de análises dinâmico-mecânicas (DMA).

- Avaliar as mudanças de cristalinidade dos nanocompósitos pelas medidas de calorimetria diferencial de varredura.

- Investigar a estabilidade térmica através de análise termogravimétrica.

- Investigar a cinética de degradação através do método de Flynn-Wall-Ozawa e Criado.

4 EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados foram o pré-polímero Urecon 185 (Coim, com 18% de NCO livre), o 1,4-butanodiol (BDO, MCassab) e a argila organofílica Cloisite 30B com terminações OH. Estes materiais foram utilizados conforme recebidos. O pré-polímero é a base de um polioli poliéster com 4,4 MDI.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação dos Nanocompósitos

As sínteses dos TPUs foram realizadas através do método em duas etapas, no qual o pré-polímero previamente sintetizado reage com o butanodiol, em um reômetro de torque instrumentado, como ilustrado na **Figura 21**, utilizando rotores do tipo *roller*, a 60 rpm a 70°C, condição esta devido a faixas de temperaturas maiores gerarem reações laterais que ocasionam em ramificações e reticulações, alterando o processo de cristalização³⁵. O volume total da câmara do reômetro é de 75 cm³ e a massa total para cada mistura foi de 60g. A estequiometria foi calculada com base nos equivalentes de isocianato (NCO) e hidroxila (OH) para o pré-polímero e do BDO, respectivamente (razão molar NCO/OH = 1/1), **Equação 1**. A razão de NCO reagido foi mantida em 98% para todas as sínteses, **Tabela II**, pois acima de 100% corre-se o risco de haver reticulação. A argila foi posta para secagem por 24 horas a 80°C. Foram adicionados 1, 2, 5 e 10 % em massa (%m) de argila. O tempo de reação mantido dentro da câmara de mistura foi de 60 min. Os polímeros obtidos foram removidos do reômetro na forma de sólidos e foram moldadas placas com pressão de ½ de tonelada em temperatura de 105 °C por 5 minutos. Em seguida, os polímeros foram pós-curados a 90 °C por 24 horas³⁴⁻³⁶ e caracterizados.

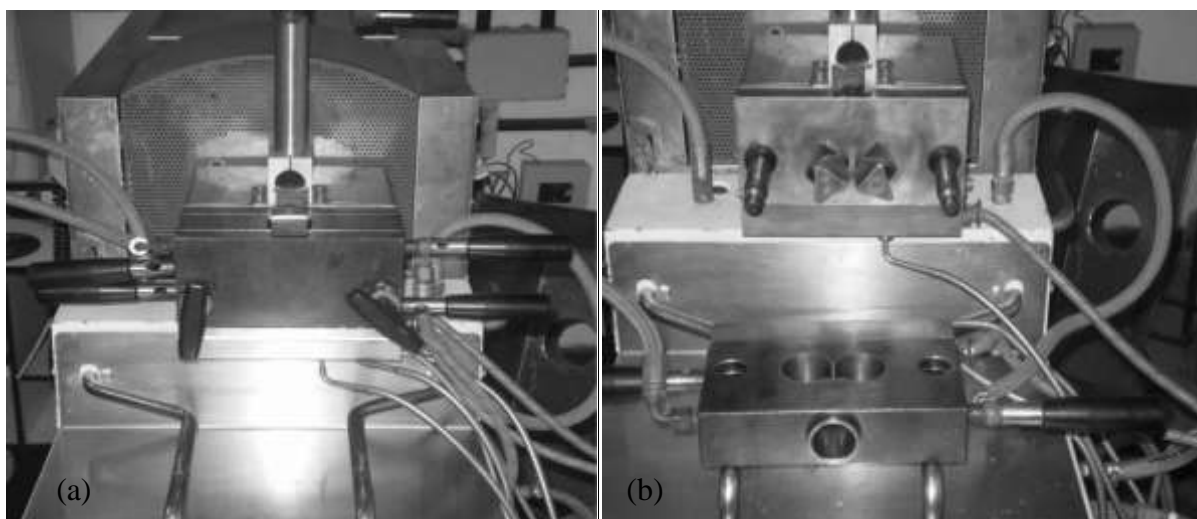


Figura 21 – Imagens do reômetro de torque utilizado para as reações de síntese onde: (a) é o reômetro de torque instrumentado e (b) Câmara de mistura do reômetro de torque instrumentado.

$$\text{Índice de NCO} = \left(\frac{Eq [NCO(g/mol)]}{Eq [OH(g/mol)]} \times 100 \right) \quad (1)$$

Tabela II. Razão de NCO para o TPU e os nanocompósitos.

	TPU argila 1%.m		TPU argila 2%.m		TPU argila 5%.m		TPU argila 10%.m		
	Qtde. (g)	Qtde. (g)	Qtde. (g)	Qtde. (g)	Qtde. (g)	Qtde. (g)	Qtde. (g)	Qtde. (g)	
Pré-Pol.	55,6	Pré-Pol.	54,97	Pré-Pol.	54,47	Pré-Pol.	51,13	Pré-Pol.	48,9
BDO	10,85	BDO	10,65	BDO	10,46	BDO	9,87	BDO	9,45
OMMT	0	OMMT	0	OMMT	0	OMMT	0	OMMT	0
Eq. BDO	0,2411111	Eq. BDO	0,23666667	Eq. BDO	0,232444444	Eq. BDO	0,219333	Eq. BDO	0,21
Eq.		Eq.		Eq.		Eq.		Eq.	
OMMT	0	OMMT	0	OMMT	0	OMMT	0	OMMT	0
Eq. OH	0,2411111	Eq. OH	0,23666667	Eq. OH	0,232444444	Eq. OH	0,219333	Eq. OH	0,21
Eq. Pré-Pol.	0,2372221	Eq. Pré-Pol.	0,23165929	Eq. Pré-Pol.	0,229552143	Eq. Pré-Pol.	0,215476	Eq. Pré-Pol.	0,20607857
Índice		Índice		Índice		Índice		Índice	
NCO	98,387064	NCO	97,8842052	NCO	98,75570199	NCO	98,24153	NCO	98,1326531
Sobra		Sobra		Sobra		Sobra		Sobra	
beq:	0	beq:	3,95	beq:	4,81	beq:	4,85	beq:	6,1
Pre.p.res	55,6000	Pre.p.res	54,9700	Pre.p.res	54,4700	Pre.p.res	51,1300	Pre.p.res	51,9600
BDO		BDO		BDO		BDO		BDO	
sobra:		sobra:		sobra:	0	sobra:		sobra:	
BDO res:	10,7000	BDO res:	10,7000	BDO res:	10,7000	BDO res:	10,7000	BDO res:	10,7000
		Argila	0,5497	Argila	1,0894	Argila	2,5565	Argila	5,196
		%Argila	1	%Argila	2	%Argila	5	%Argila	10
		MDI		MDI		MDI		MDI	
		inco.:	58,92	inco.:	59,28	inco.:	55,98	inco.:	58,06

4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, Bruker Alpha) foram realizadas a partir de 64 varreduras com intervalo de resolução de 4 cm^{-1} , usando reflexão total atenuada (ATR) com cristal de seleneto de zinco.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi conduzida para os nanocompósitos em um microscópio ZEISS EM-922 OMEGA, com uma voltagem de aceleração de 80 kV. As amostras foram preparadas através de corte criogênico a -150 C° usando uma faca de diamante. As medidas foram realizadas no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade de Bayreuth na Alemanha.

4.2.4 Difração de Raios X (DRX)

Para a caracterização de possíveis mudanças de cristalinidade e/ou das fases cristalinas pela técnica de difração de raios X, os difratogramas foram coletados em um equipamento Siemens D500, com fonte de radiação monocromática $\text{Cu K}\alpha$, com comprimento de onda (λ) de $0,15418\text{ nm}$. As intensidades foram medidas na faixa de $2\theta=2$ a 35° (usado nesta faixa de intensidade porque os picos cristalinos mais intensos dos materiais estudados são encontrados nesta faixa), com velocidade de 2s/grau ($1,5\text{ min}^{-1}$). Programas computacionais para ajustes matemáticos foram realizados para quantificar as formas cristalinas existentes assim como o grau de cristalinidade do polímero. Utilizou-se o modelo Pseudo-voigt ou Gaussian segundo adequação. O espaçamento entre os planos cristalinos a partir dos valores de pico de 2θ foi determinado através da lei de Bragg ³² (**Equação 2**) e os valores dos tamanhos do cristalitos (L) pela equação de Scherrer, **Equação 3** ³⁷:

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

Distância basal equação de Bragg, onde:

n = um número inteiro (neste trabalho considerado 1);

$\lambda = 0,15418$ nm (comprimento de onda de difração de raios X Cu $K\alpha$);

d = distância basal do plano de reflexão ou espaçamento interplanar;

θ = ângulo de difração ou ângulo de incidência em radianos, ângulos entre os raios X e os planos.

$$t = K*\lambda/B\cos\theta_B \quad (3)$$

Onde:

t = tamanho do cristalito;

k = constante dependente do formato do cristalito (neste trabalho utilizou-se 0,89);

λ = comprimento de onda do raio-x (1,54);

B = valor da meia-altura;

θ_B = Ângulo de Bragg.

4.2.5 Análise Termo-Dinâmico Mecânica (DMA)

As propriedades viscoelásticas foram determinadas através de análises dinâmico-mecânicas (DMA) usando um Q800 DMA *Multi-frequency-strain* (TA Instruments) empregando o dispositivo *single-cantilever*. Os corpos de prova ($35 \times 10 \times 2$ mm³) foram analisados na frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,1 %. As amostras foram aquecidas de -90 a 200 °C com taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹.

4.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras foi realizada em atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹), utilizando-se aproximadamente $6 - 10$ mg de amostra.

As amostras foram inicialmente resfriadas até -20 °C, isoterma de cinco minutos, e aquecidas até 260 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, mais uma isoterma de cinco minutos, resfriadas a uma taxa de 10 °C min⁻¹ até -20 °C e novamente aquecidas até 260 °C a

uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O grau de cristalinidade calculado pela análise de DSC foi determinado considerando a entalpia de cristalização de um material 100% cristalino ($H_{100\%} = 196.8 \text{ J.g}^{-1}$), pela **Equação 4**³⁷, onde ΔH_m é a entalpia de fusão (J/g) da amostra, ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do TPU 100% cristalino e ϕ_m é a fração mássica do polímero.

$$\% \chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \phi_m} \times 100 \quad (4)$$

4.2.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

Segundo Chattopadhyay “análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica que mede a massa de pequenas amostras (aproximadamente 10mg ou menos) como uma função do tempo ou temperatura, numa temperatura controlada e nos fornece uma descrição quantitativa da estabilidade térmica do material e a quantidade do seu correspondente resíduo. A derivada da perda de massa (DTG) pode ser usada para o entendimento da temperatura em que a taxa de degradação é máxima, a temperatura final de decomposição e o número de etapas envolvidas na degradação térmica da amostra. Cada etapa de perda de massa corresponde a um pico na curva de TGA que pode ser uma série de processos de degradação ocorrendo na faixa de temperatura particular”¹.

As análises termogravimétricas (TGA) (QA 050 – TA Instrument) foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio (N₂), de aproximadamente 25 °C até 750 °C. Aproximadamente 10 mg de cada amostra foram analisadas em quatro diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 20 e 40 °C min⁻¹). Através das diferentes taxas de aquecimento, calculou-se a energia de ativação (E_a) de degradação pelo método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)^{38,39} e também os mecanismos de degradação pelo método de Criado *et. al*⁴⁰ (descrição detalhado no Anexo I).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES, TPU E DOS NANOCOMPÓSITOS

A **Figura 22** apresenta os espectros de infravermelho do extensor de cadeia 1,4-butanodiol, do pré-polímero comercial e do poliuretano termoplástico obtido após a polimerização via processamento reativo. O pré-polímero apresentou uma banda em aproximadamente 2250 cm^{-1} correspondente ao isocianato e bandas de uretano polimerizado em 1730 , 1608 , 1570 e 1520 cm^{-1} , bandas típicas de estiramento do $\text{C}=\text{O}$ e ligações N-H ⁴¹.

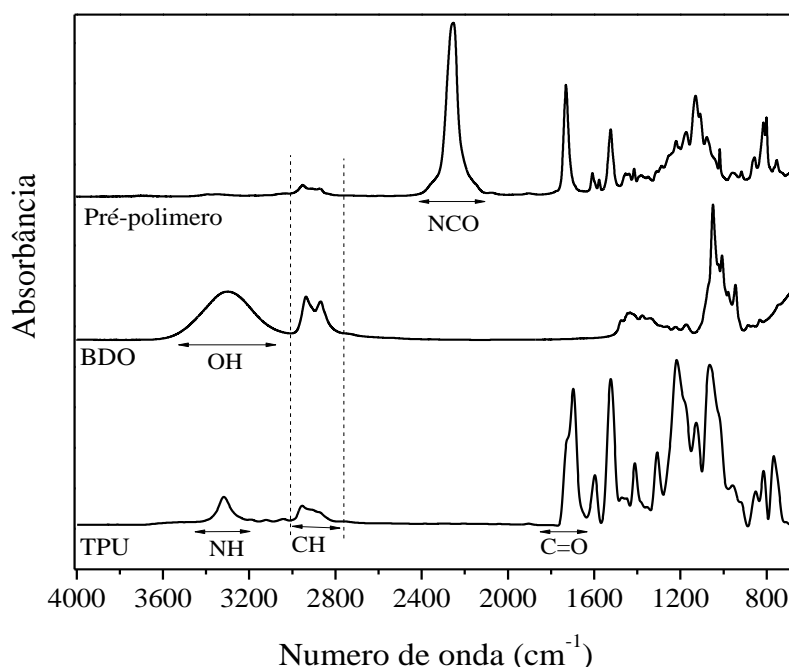


Figura 22 –Espectros de infravermelho do BDO, pré-polímero e do TPU.

Para o polímero, verifica-se na região de aproximadamente 3330 cm^{-1} a vibração do grupamento NH , na região de aproximadamente 1700 cm^{-1} a banda correspondente a amida I (deformação axial de $\text{C}=\text{O}$) e na região de aproximadamente 1530 cm^{-1} a absorção de amida II (deformação angular de NH), bandas essas que caracterizam o polímero como um poliuretano. Ainda é possível estiramento simétrico e assimétrico da sequência metileno nas regiões de 2955 e 2868 cm^{-1} , estiramento C-C do anel aromático em 1596 cm^{-1} , deformação angular simétrica do no plano de CH_2 em 1461 e 1411 cm^{-1} , vibrações de C-O acoplado ao

estiramento de C=O do grupo uretano em 1215 cm^{-1} e deformação fora do plano CH do O acoplado a deformação fora do plano O=C-O do grupo uretano em 1064 cm^{-1} ³⁶.

O pico a aproximadamente 2250 cm^{-1} do pré-polímero desaparece para o polímero, banda de absorção essa associada aos grupos NCO livres ³⁵. O desaparecimento do pico nesta região indica a reação completa do pré-polímero com o extensor de cadeia ⁴², indicando que a reação foi completada ³⁶. Para o polímero, a absorção a $1730\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ é associada aos grupos C=O presentes nos grupos uretano e éster, em 1600 cm^{-1} a C=C em anéis aromáticos, a 1530 cm^{-1} a deformação de NH em grupos uretanos, em 1230 cm^{-1} a C-O e COO e em 1060 a grupos C-O. Em aproximadamente 1220 cm^{-1} é observado uma absorção relacionado ao poliálcool poliéster ⁴³. Normalmente os grupos NH da ligação uretano formam ligações de hidrogênio com as carbonilas da ligação de uretano do segmento rígido e também formam ligações de hidrogênio com a carbonila do éster-poliálcool do segmento flexível ⁴⁴ ou com o oxigênio do grupo hidroxila nas camadas do silicato ¹⁰.

Na região relacionada a grupos C=O, em aproximadamente 1700 cm^{-1} , pode-se encontrar em 1730 cm^{-1} grupos não associados e em frequência menor grupos C=O que realizam ligações de hidrogênio ^{43, 45}, porém estudos precisos sobre o deslocamento destas bandas não podem ser realizados em poliuretanos de poliéster devido à superposição de quatro picos mal caracterizados nesta região, pode haver grupos C=O associados ou não tanto do grupo uretano quanto do grupo éster proveniente do poliálcool. Como os picos de absorção se concentraram próximo a 1700 cm^{-1} , indica que a maior parte do grupos C=O presentes nos grupos uretano realizaram ligações de hidrogênio ⁴³.

Na região de absorção entre 1300 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} o TPU apresentou uma banda mais definida do que o pré-polímero, devido a apresentar grupos éster no poliálcool que causa o alargamento nesta faixa de absorção, enquanto no pré-polímero a absorção desta região está associada somente aos grupos C=O e C-O dos grupos uretano ⁴³.

O extensor de cadeia 1,4-butanodiol apresentou uma banda larga e intensa na região de 3300 cm^{-1} do grupo OH, dois picos de absorção nas regiões de 2937 e 2867 cm^{-1} do grupo CH e na região de 1043 cm^{-1} do grupamento CO de alcoóis. Na região de 1442 cm^{-1} um pico correspondente a deformação angular do OH também é encontrado, porém neste caso ficou de difícil visualização devido ao ruído que se apresentou nesta faixa de espectro ⁴⁶.

A **Figura 23** apresenta os espectros de infravermelho do TPU e dos nanocompósitos:

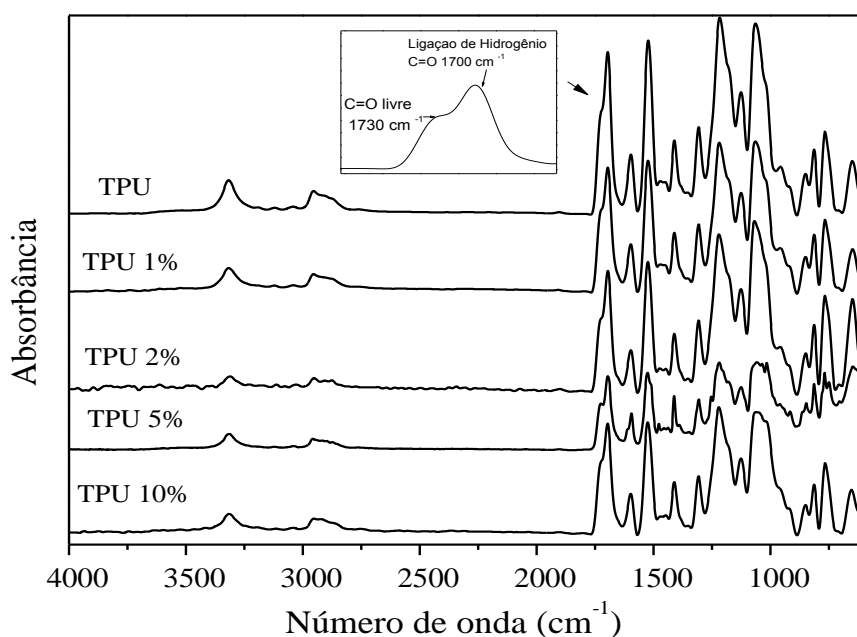


Figura 23 - Espectros de infravermelho do TPU e dos nanocompósitos.

Não se observa absorção na região de 2270 cm^{-1} , correspondente aos grupos NCO livres (não-reagidos), evidenciando então a conversão do polímero e que as bandas de formação do poliuretano estão presentes em todas as amostras, o que corrobora com alguns trabalhos encontrados na literatura, realizados por outros autores^{42, 44-46}. Ainda, os picos a 3300 cm^{-1} correspondente a ligação de hidrogênio dos picos NH e o pico da carbonila em 1700 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} indicam a presença de ligações uretano⁴². A incorporação e o aumento da quantidade de organoargila não promoveram mudanças no espectro conforme visto pela sobreposição das bandas. Como os grupos do TPU e dos nanocompósitos estão idênticos, pode ser um significado de que a estrutura segmentada do TPU não foi afetada pela presença da organoargila, o que também é um indicativo de que as camadas de silicato orgânico modificado não reagiram com as moléculas do TPU ou reações ocorreram somente entre as camadas de silicato do modificador orgânico, indicando que por FTIR não foi possível detectar qualquer alteração⁴⁵.

Estes resultados confirmam a formação de grupos NH, amida I e amida II para o TPU e para os nanocompósitos sintetizados, o que os classificam como poliuretanos à base de polioli poliéster. Não foram observadas a presença do grupamento NCO na região de 2250 cm^{-1} para os materiais sintetizados, significando que a conversão do polímero foi efetivada com sucesso. A adição da montmorilonita ao TPU sugere que não houve interferência, reação ou

deslocamento significativo das bandas, indicando que a organoargila não interferiu significativamente na estrutura de segmentos do poliuretano termoplástico, devido ao fato de a organoargila provavelmente apresentar-se com muitos pontos de aglomeração, promovendo reações mais efetivas entre as camadas do silicato orgânico do que com as moléculas do TPU.

5.2 MORFOLOGIA

A **Figura 24** apresenta as imagens de MET para os nanocompósitos com 1, 5 e 10% de organoargila. As imagens de MET (**Figura 24 (a), (b) e (c)**) indicam que as folhas da argila estão dispersas com regiões esfoliadas (ES), intercaladas e (IN) e aglomerados (AG), porém para a amostra com 10% de argila, visualiza-se a pior dispersão na matriz polimérica, onde a imagem mostra grandes regiões aglomeradas e pouca ou nenhuma região intercalada e esfoliada, como a argila não apresentou boa dispersão, quando maior a quantidade da mesma mais regiões aglomeradas. A má dispersão da organoargila ocasionou que as moléculas do TPU não interpenetrassem de modo efetivo nas camadas do modificador de silicato, resultado contrário ao trabalho visto por Barick e Tripathy ¹⁰. Este efeito pode ter ocorrido devido à câmara de mistura não possuir tensão de cisalhamento alto o suficiente para grandes quantidades de argila, a ligação de hidrogênio entre o polímero e a carga não atuaram de maneira efetiva, ou seja, os grupos hidroxilas da organoargila não formaram ligações de hidrogênio com os segmentos rígidos do TPU como previsto. A amostras com 1 de organoargila apresentou uma morfologia misturada, isto é, regiões de parcialmente esfoliada e parcialmente intercalada, devido a organoargila poder estar atuando como impureza no sistema ⁴⁷. As análises de MET são suportadas pela técnica de DRX, discutidas a seguir.

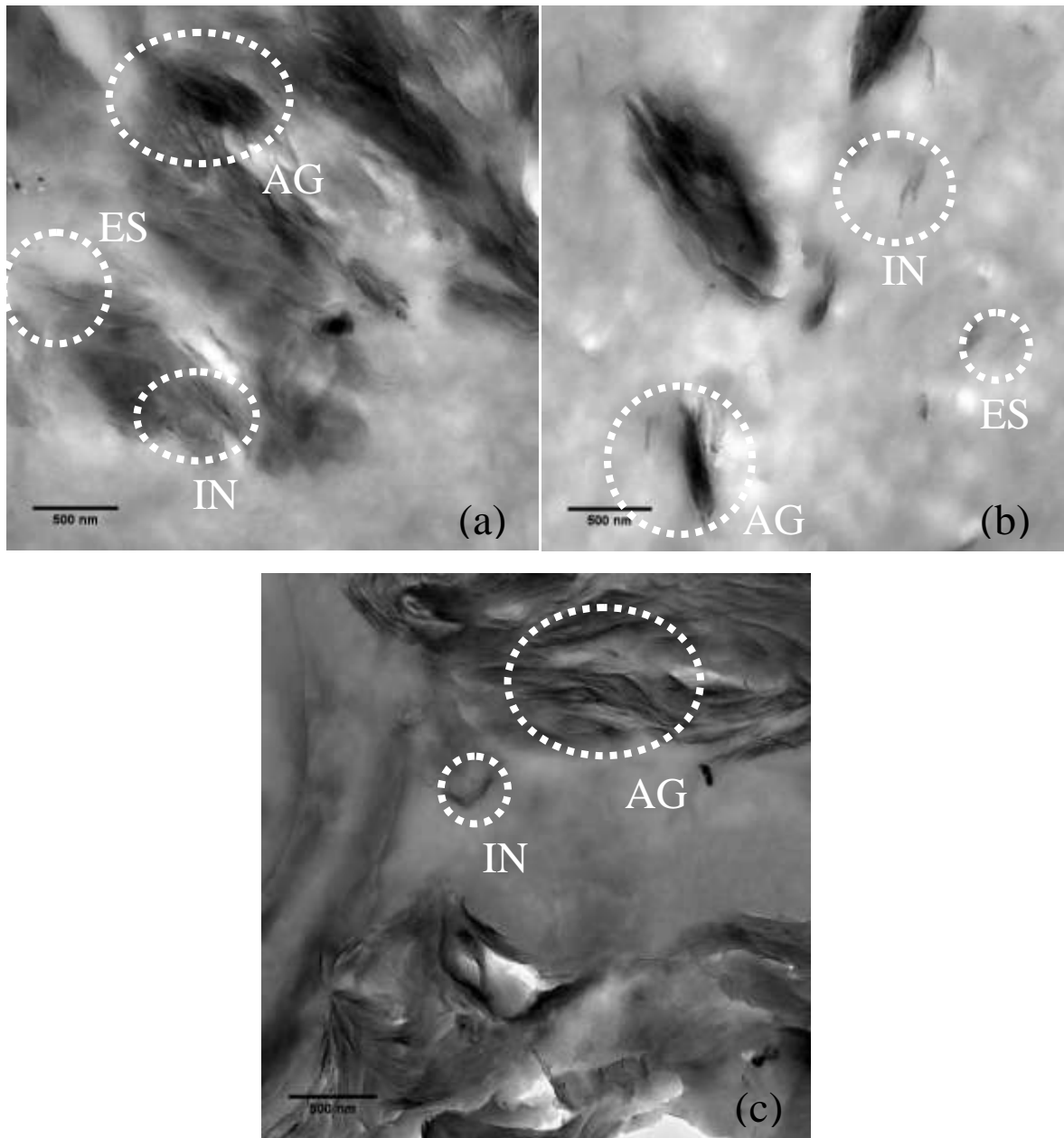


Figure 24. Micrografia de transmissãodos TPUs contendo argila ;a) TPU 1% ;b) TPU 5% ;c) TPU 10% , (AG = aglomerada, ES = esfoliada e IN = intercalada).

A **Figura 25** apresenta os difratogramas obtidos por difração de raios X (DRX). O TPU puro e os nanocompósitos apresentam quatro picos característicos principais no ângulo de 2θ nas regiões de 10, 19, 21 e 23 graus^{35, 37, 41}, com distância interplanar de 0,84, 0,46, 0,41 e 0,37 nm, respectivamente, indicando algum grau de cristalinidade. A distância interplanar é a distância entre dois planos equivalentes e é característica de cada material. Os picos relacionados na região de $2\theta \approx 19 - 23^\circ$ estão relacionados aos segmentos cristalinos rígidos do TPU (ligações de hidrogênio entre grupos uretanos)³⁷. Os picos observados em 2θ em aproximadamente 10° estão associados com a cristalinidade dos segmentos rígidos³⁵ e/ou

a região perpendicular da superfície lamelar ³⁷. Os poliuretanos com base em MDI normalmente formam segmentos cristalinos rígidos que conduzem a separação de fases ³¹.

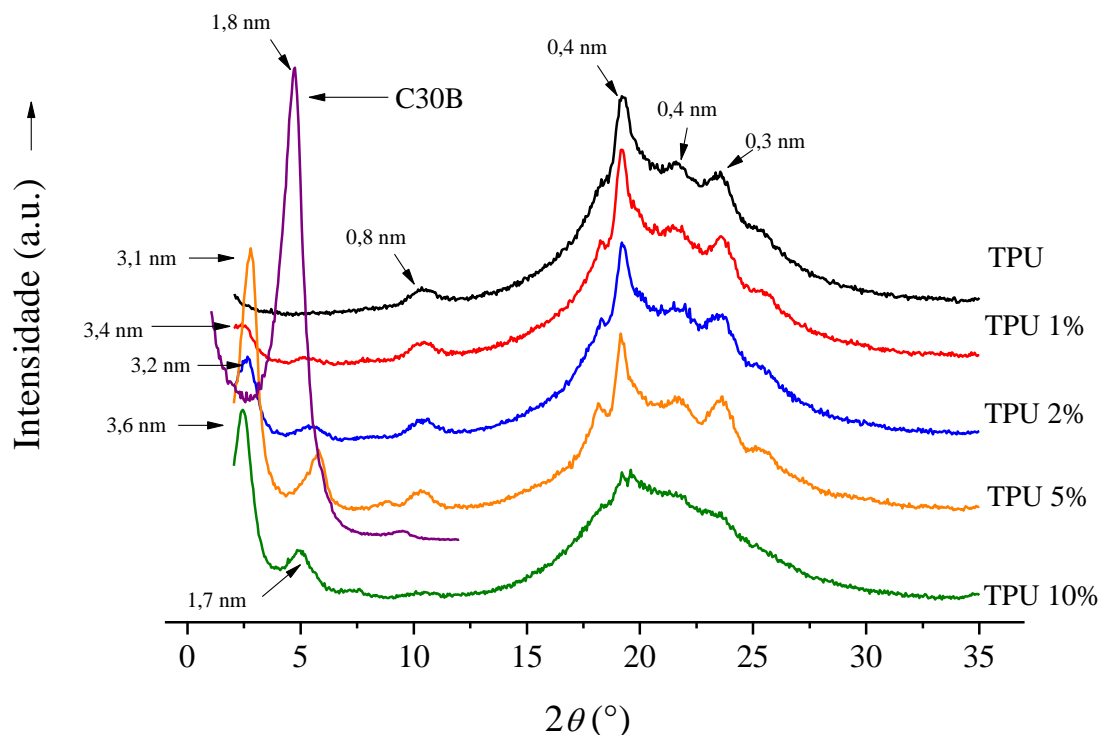


Figura 25. Difractogramas de DRX obtidos para o TPU e para os nanocompósitos desenvolvidos.

A presença da cloisite 30B é confirmada na faixa de $2\theta = 2,5^\circ$ e 5° , ^{4, 10, 12, 21, 42, 48, 49} onde o pico observado na região de $2,5^\circ$ é uma indicação da cadeia polimérica estar intercalada entre as camadas da organoargila ⁴⁸⁻⁵⁰, resultado este corroborado pelo MET, pois a estrutura esfoliada não apresenta pico de difração devido a um espaçamento muito grande entre as camadas ocorrer (superior a 8 nm) ou porque o nanocompósito não apresenta mais ordenação ⁵¹. O pico em 5° provavelmente se deve à presença de aglomerados ou tactóides de organoargila nos nanocompósitos.

Cheol Ho Dan ²⁸ não observou picos tanto para o éster-TPU como para o éter-TPU no ângulo de 2θ na região entre 2 -10 graus, indicando que a organoargila está bem dispersa na matriz polimérica, devido à interação originada da ligação de hidrogênio entre grupos carbonilas do TPU e grupos hidroxilas da organoargila.

O pico com menor intensidade nos nanocompósitos ($2\theta \approx 5^\circ$; distância interplanar $d = 1,7$ nm), indica a presença de um novo arranjo devido à incorporação da argila organofílica.

Os picos correspondentes a $2\theta \approx 2,5^\circ$ dos nanocompósitos apresentam valores de distância interplanares maiores do que o da organoargila ($2\theta \approx 5^\circ$; distância interplanar $d = 1,8$ nm) devido ao polímero estar intercalando entre as galerias das camadas de nanoargila e assim, conseqüentemente a medida do espaçamento basal aumenta^{49,51}. No processo de intercalação, o espaço entre as camadas individuais da argila organofílica, chamadas *d-spacing*, aumentam conforme as cadeias do polímero ou monômeros difundem dentro da galeria da organoargila, isso é facilitado devido ao tratamento das partículas da argila com modificadores orgânicos, como os hidrofóbicos íons de sal quartenário de amônio. No estado intercalado, as camadas da organoargila permanecem paralelas umas às outras e uma nova intensidade do pico é caracterizado pelo aumento do *d-spacing*³¹. O pico correspondente a argila em $2\theta=5^\circ$ (*d-spacing* = 1,8 nm) diminui de intensidade para os nanocompósitos em comparação ao pico da organoargila, porém com o acréscimo da organoargila mais intensos estão os picos, resultado do aumento da quantidade de organoargila. O aumento deste pico para a amostra com 5% de argila organofílica em comparação ao pico com 10% de organoargila pode ser um indicativo de uma possível intercalação ou uma esfoliação parcial do polímero na argila organofílica, visto nas imagens de MET. As mudanças do difratograma no gráfico de DRX podem ser explicadas devido as cadeias do polímero estarem difundindo nas galerias da argila organofílica e conforme mais polímero consegue penetrar nestas galerias, sua estrutura cristalina pode estar sendo desordenada, visto para o nanocompósito com 10% de organoargila, causando uma alargamento nos picos de DRX. Também o polímero quando difunde na galeria da organoargila ocasiona numa separação das mesmas, levando a uma formação de nanocompósitos esfoliados/intercalados¹⁰.

As intensidades dos picos decaem e tornam-se mais desordenados a amostra com 10% de montmorilonita, o que sugere que o empilhamento das camadas da nanoargila estão se tornando mais desordenado³.

Barrick e Tripathy¹⁰ atribuem o fato de ocorrer uma boa intercalação ou esfoliação devido a força de interação da ligação de hidrogênio entre polímero e a carga. Os grupos hidroxila da argila são capazes de formar ligações de hidrogênio com os segmentos rígidos do TPU. Nos difratogramas de DRX é possível notar que a polimerização por processamento reativo não foi suficiente para promover uma esfoliação total da organoargila nos nanocompósitos de TPU, somente levou a um processo de intercalação e/ou esfoliação parcial das amostras, mas principalmente encontram-se de maneira aglomerada, conforme visto pelas micrografias de transmissão.

Através do cálculo para tamanho dos cristalitos pela equação de Scherrer, **Tabela III**, onde L_I é referente ao pico na região de 10 graus, L_{II} referente ao pico na região de 19 graus, L_{III} é o referente ao pico na região de 21 graus e L_{IV} referente ao pico na região de 23 graus, é possível evidenciar a influencia da nanoargila nos domínios da estrutura cristalina do TPU. Todas as amostras contendo nanoargila aumentaram o tamanho (L) em comparação ao TPU puro, isto pode estar ocorrendo devido aos cristais serem obtidos pelas partículas da organoargila e se apresentarem de maneira dispersa em aglomerados, como visto por MET, favorecendo a formação de cristais maiores e/ou devido às poucas regiões esfoliadas, pois o maior espaço entre as folhas promove o crescimento dos cristais maiores ³⁰.

Tabela III. Tamanho dos cristais obtidos pela equação de Scherrer.

Sample	L_I (Å)	L_{II} (Å)	L_{III} (Å)	L_{IV} (Å)
TPU	45.66	68.53	22.46	22.84
1%	59.59	85.66	41.53	42.83
2%	76.14	76.14	36.06	39.16
5%	76.14	97.9	25.86	80.62
10%	-	-	-	-

Para o cálculo de grau de cristalinidade, utilizou-se a **Equação 5** ^{52, 53}:

$$A_{\text{amorfo}}/A_{\text{total}}(A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_{\text{amorfo}}) * 100 \quad (5)$$

Onde A_{amorfo} representa a área do halo amorfo, A_{total} a área dos picos cristalinos mais a área do halo amorfo, e os respectivos A_1 , A_2 , A_3 e A_4 são as áreas dos picos individuais do material e o A_{total} a soma de todas as áreas dos quatro picos cristalinos do material. A **Tabela IV** apresenta os valores de cristalinidade.

Tabela IV. Grau de cristalinidade TPU e dos nanocompósitos calculados por DRX .

Amostra	Cristalinidade por DRX (%)
TPU	52 ±5
1%	41±4
2%	38±4
5%	33±2
10%	-

O grau de cristalinidade das amostras está diminuindo conforme a incorporação da organoargila, o que pode ser explicado pela dispersão da montmorilonita provavelmente estar aumentando o volume livre do sistema e conseqüentemente aumentando a mobilidade molecular, perturbando o sistema e não permitindo a formação de muitos cristais, pois a ordenação será menor no sistema. Para a amostra apresentando 10% de montmorilonita não foi possível conseguir a medição do grau de cristalinidade devido a não apresentar picos definidos, o que dificulta o cálculo baseado pelo modelo que foi adotado, porém os autores acreditam que esta amostra apresentaria um menor valor de cristalinidade do que o TPU puro. O menor valor de cristalinidade do nanocompósito com 10% de montmorilonita em relação ao TPU ocorre devido ao fato dos cristais formados não serem impedidos pela dispersão das nanoargilas, que estão presentes de forma aglomeradas em sua maior parte, ocorrendo uma nucleação dos cristais pelo campo dos microdomínios da nanoargila, havendo dispersão insuficiente da nanoargila para causar impedimento espacial e formar diferentes domínios cristalinos no TPU.

Apesar de a técnica de DRX ser usada para quantificar o espaçamento basal e o possível alinhamento da modificação das moléculas dentro das intergalerias, onde a presença ou não de picos de difração nos nanocompósitos pode ser usado como informação sobre a microestrutura dos nanocompósitos, ela não é uma análise conclusiva. Pode ser considerada arbitrária, pois a intensidade dos picos nos permite classificar a microestrutura como intercalada ou esfoliada, porém essa classificação é fortemente dependente da preparação da amostra, orientação das plaquetas bem como defeitos presentes na estrutura dos cristais da montmorilonita, por isso uma classificação sobre a microestrutura baseada somente na intensidade pode ser falha. Por exemplo, nem sempre uma ausência dos picos indica que a amostra está completamente esfoliada ou randomicamente orientada³¹.

Através das micrografias é possível observar diferentes tipos de distribuições de montmorilonita na matriz polimérica, apresentando-se de maneira intercalada, esfoliada ou aglomerada. O espaçamento basal da nanoargila e dos nanocompósitos foram determinados por difração de raios X, sendo observados sinais de intercalação devido a apresentarem um pico de difração deslocado e um espaçamento basal largo ⁴⁸⁻⁵⁰. O método de processamento reativo não promoveu cisalhamento suficiente para esfoliação da organoargila e também melhor dispersão na matriz do TPU, conforme corroborado pelas micrografias de transmissão eletrônica. O aumento da quantidade de montmorilonita mudou consideravelmente os picos referentes às fases cristalinas da amostra com 10% de organoargila, apresentando picos cada vez menos intensos. O tamanho dos cristais dos nanocompósitos sofre um aumento em comparação aos cristais do TPU devido à presença da argila organofílica estar em sua maior parte dispersa de maneira aglomerada, aumentando o tamanho entre as folhas. Estes resultados corroboram com o resultado de espectroscopia na região do infravermelho, onde a argila devido a apresentar-se em sua maior parcela aglomerada, não promove reações muito efetivas com as moléculas do TPU, preferindo reações entre as camadas de silicato orgânico, não interferindo significativamente na estrutura segmentada do TPU.

5.3 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS

A **Figura 26** apresenta as curvas de módulo de armazenamento (E') e perda (E'') obtidos para o poliuretano termoplástico e os nanocompósitos contendo 1, 2, 5 e 10 % em massa de nanoargila, assim como os gráficos normalizados, vistos nas **Figuras 27 e 28**. Segundo Angell e equipe ⁵⁴, a curva normalmente é normalizada para facilitar a comparação entre as amostras.

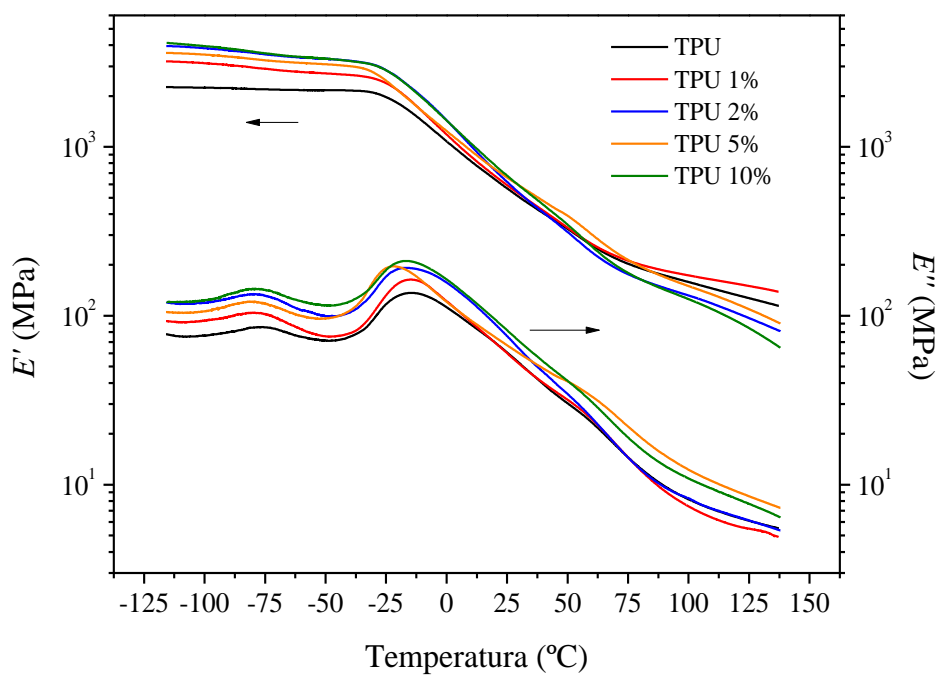


Figura 26. Curvas de módulo de armazenamento (E') e perda (E'') obtidos por análise de DMA em frequência de 1 Hz para as amostras estudadas.

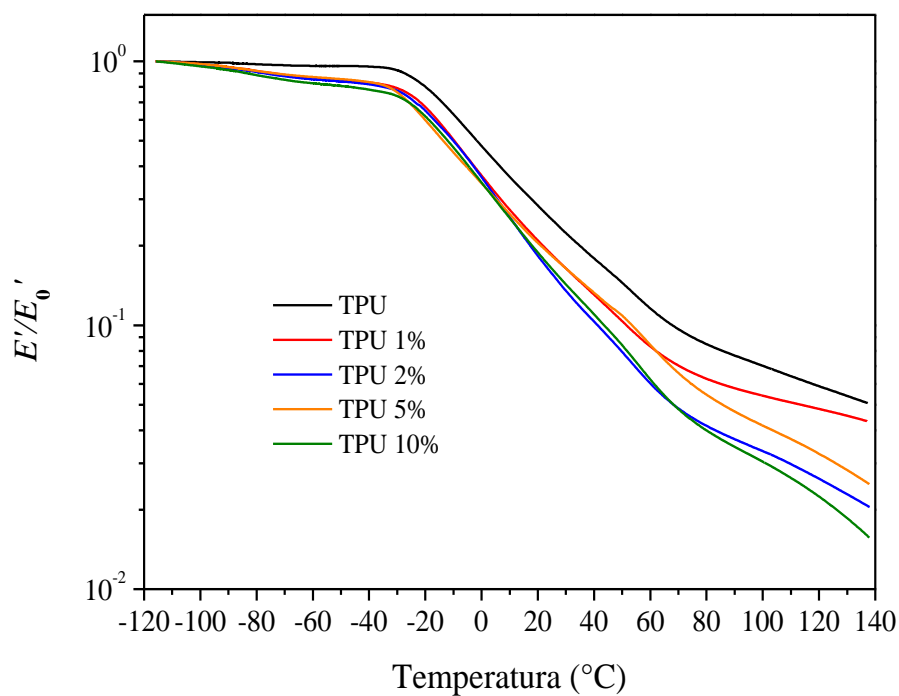


Figura 27. Curvas de módulo de armazenamento (E') normalizadas.

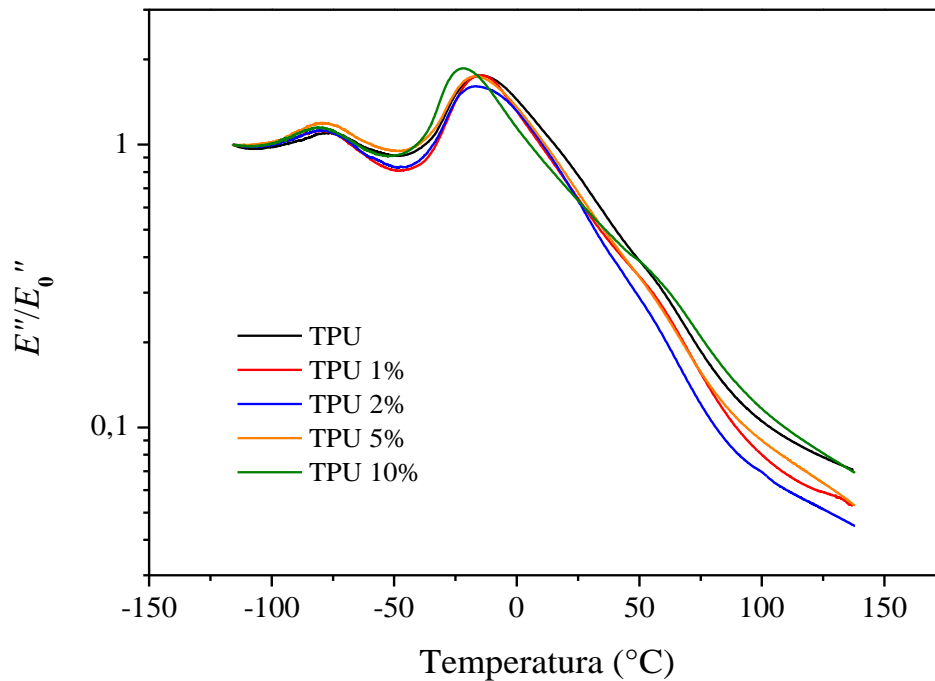


Figura 28. Curvas de módulo de perda (E'') normalizadas.

A resposta elástica à deformação é conhecida como módulo de armazenamento ¹⁰. Para o módulo de armazenamento, **Figura 26**, a região do platô vítreo apresenta uma tendência de queda mais acentuada para os nanocompósitos conforme o aumento da temperatura em comparação ao TPU puro. O menor valor constatado foi para o TPU puro, visto que não existe interface para transferir a aplicação do esforço da matriz para a nanocarga. Os maiores valores iniciais foram notados para os nanocompósitos, efeito que pode ser atribuído à interação atrativa entre as ligações de hidrogênio entre o grupo carbonila do segmento rígido e o grupo hidroxila presente na superfície da organoargila ¹³, podendo ser um indicativo de que a organoargila tem um forte efeito nas propriedades elásticas do TPU devido à restrição do movimento molecular ¹⁴. Com o aumento da temperatura, o E' decai para todos os materiais devido ao aumento da mobilidade molecular das cadeias do polímero. Acima da temperatura de transição vítrea, as amostras contendo 2, 5 e 10% de argila organofílica apresentaram um aumento da mobilidade das cadeias de TPU, diminuindo os valores de E' . Este comportamento pode estar associado a uma diminuição do arranjo molecular na fase rígida e/ou aumento do volume livre em função da introdução de estruturas híbridas. As moléculas dispersas na fase rígida também podem ter agido como impureza, diminuindo o grau de cristalinidade, corroborado pelo resultado de DRX ⁴³. Pela **Figura 27** é

possível visualizar que as curvas mostram um comportamento similar para todas as amostras analisadas. O módulo de armazenamento mostra um decréscimo com a temperatura devido a uma maior movimentação molecular ocorrer com o aumento da temperatura. A inclusão da organoargila pode estar promovendo uma desorientação molecular nos nanocompósitos acarretando num decréscimo do módulo de armazenamento na região vítrea. Conforme visto pela análise de DRX sobre o grau de cristalinidade, maiores valores de nanoargila induzem a menores valores de porcentagem cristalina, levando a menos restrição de movimento molecular.

Apesar da organoargila restringir os movimentos das cadeias poliméricas^{10, 13, 14}, a diminuição dos valores de E' para os nanocompósitos em comparação ao TPU puro com o aumento de temperatura, indica que a nanoargila não teve um efeito de reforço efetivo nas propriedades elásticas do polímero. Esta constatação ocorre devido ao fato de haver muitas aglomerações da nanoargila, conforme visto por MET.

Os valores de módulo de perda, E'' , **Figura 26 e 28**, também apresentam comportamento semelhante, porém na região de -75°C os nanocompósitos apresentam um valor maior de E'' em comparação ao TPU puro. Como o módulo de perda é o componente dissipativo, maiores valores significam sistema mais flexível devido a maior quantidade de energia dissipada, o que pode estar ocorrendo devido à incorporação da organoargila aumentar o volume livre, tornando o sistema mais flexível. A transição observada nesta faixa de temperatura está relacionada com uma transição β , devido aos movimentos do grupo éster dos segmentos flexíveis. Na região de -75°C então foi observada a presença de uma relaxação secundária (relaxação β) associada a movimentos de grupo éster presentes nos segmentos flexíveis⁴³. A temperatura de transição vítrea nesta faixa de região praticamente não sofreu alterações com a incorporação da montmorilonita, o que deve ser um indicativo que a montmorilonita não interage com o grupamento éster da fase flexível, acontece uma inibição do processo de relaxação como consequência da adição da argila organofílica. A introdução de argila organofílica, na faixa próxima a -15°C tornou a transição mais estreita e menos intensa, indicando que maiores teores de nanoargila estão reduzindo a mobilidade molecular do sistema, pois ocorre menor dissipação de energia pela introdução das nanoargilas. O módulo de perda corresponde à resposta plástica a deformação¹⁰, relacionada à resposta viscosa do material. A amostra com 10% de argila apresentou um comportamento diferenciado das demais amostras talvez pela quantidade de nanoargila apresentar-se em

grande quantidade e não conseguir estar dispersa no sistema de forma homogênea, conforme vista por MET muitos aglomerados estão se formando ⁴³.

A **Figura 29** e **30** e a **Tabela V** apresentam os resultados de $Tan \delta$ em função da temperatura para o TPU e para os nanocompósitos contendo diferentes teores de argila, realizados através de deconvoluções. A curva de $Tan \delta$ é utilizada para determinar a ocorrência de transição de mobilidade molecular como, por exemplo, a temperatura de transição vítrea ¹⁰.

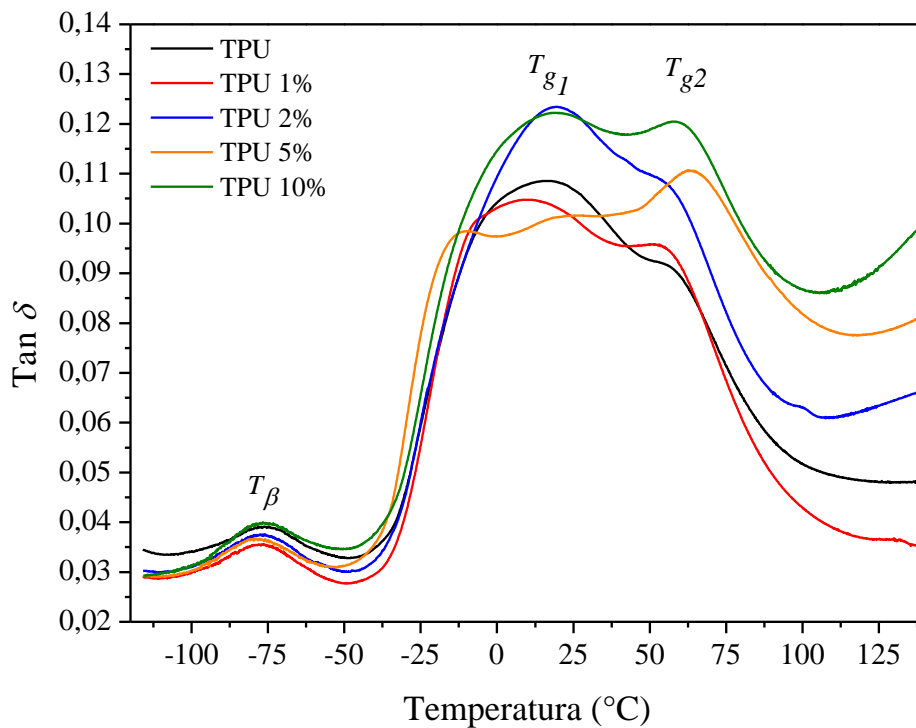


Figura 29. Curvas de $Tan \delta$ (fator de perda) obtidas pela razão dos módulos apresentados na Figura 25.

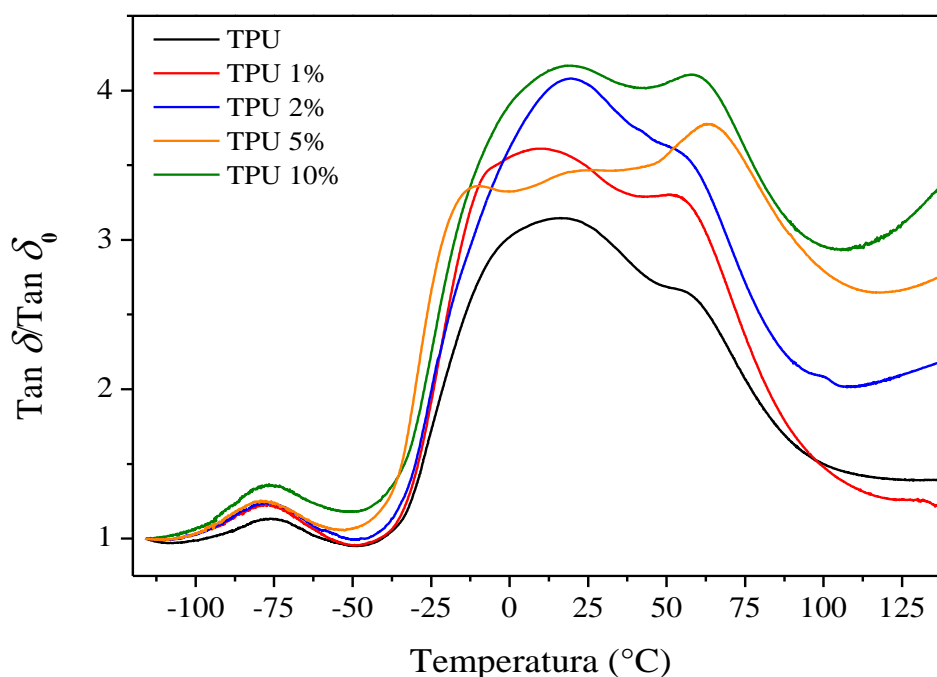


Figura 30. Curvas de $Tan \delta$ (fator de perda) normalizadas.

Tabela V. Parâmetros obtidos através da deconvolução das curvas de $Tan \delta$.

Amostra	T_{β} (°C)	Tg_1 (°C)	Tg_2 (°C)
TPU	-76	2	44
1 wt.%	-77	-2	45
2 wt.%	-76	11	53
5 wt.%	-79	-10	45
10 wt%	-77	2	50

O comportamento visto em -76°C demonstra que com o aumento da quantidade de organoargila ocorre um aumento da altura dos picos. Através do gráfico de $Tan \delta$ normalizado, **Figura 30**, torna-se mais evidente o aumento da altura do pico conforme a quantidade de organoargila aumenta no sistema. Para um sistema que interage com mais eficiência fisicamente no sistema menor será o pico ⁵⁵. A altura do pico é um indicativo de quanta energia vai se dissipar no sistema, altos valores indicam uma fraca interface nos compósitos e nanocompósitos, então se o reforço é efetivo, parte da tensão será absorvida pelo material e a energia remanescente será dissipada como calor até a interface criada pelas

nanocargas. Os nanocompósitos em comparação com o TPU puro apresentaram uma maior altura do pico, o que pode ser um indicativo de que a nanoargila está atuando de forma dispersa no sistema, corroborado pelo resultado de MET, pois para o reforço ser eficaz, uma parte do esforço deverá ser compartilhada pelo material reforçado e a energia restante será dissipada na forma de calor pela interface criada pela nanocarga, o que não está sendo constatado no gráfico, visto que os nanocompósitos estão dissipando mais energia do que o TPU puro. Isto pode ser explicado talvez pela não reação efetiva entre o grupamento hidroxila da montmorilonita com o grupamento hidroxila do TPU e/ou também pelo efeito do sistema apresentar algum grau de intercalação, o que acaba num aumento do espaçamento basal, visto pelos dados de DRX, onde mais energia pode se acumular entre as plaquetas da nanoargila que estão se apresentando maiores conforme o aumento da quantidade de montmorilonita. Esta região é atribuída à mobilidade dos grupos éster presentes nos segmentos flexíveis ⁴³, sendo este comportamento mais evidenciado no gráfico da $Tan \delta$ normalizada.

A largura do pico na meia-altura varia de acordo com a homogeneidade do sistema. Ampla distribuição reflete grande diferença nos tempos de relaxação e pequena largura significa pouca diferença no tempo de relaxação dos segmentos de cadeia. Os nanocompósitos apresentaram um alargamento das curvas conforme o aumento da porcentagem de nanocargas, ficam mais claramente evidenciados no gráfico de $Tan \delta$ normalizado, devido à organoargila afetar a mobilidade dos nanocompósitos, visto que um sistema mais homogêneo necessitará de menor cooperatividade molecular, e como o TPU puro está apresentando um menor ampliamto da curva, indica estar precisando de menos esforço para este fenômeno acontecer pelo fato da organoargila não estar inclusa no sistema. Isto também é um indicativo de uma possível maior diferença na distribuição dos tempos de relaxação para os nanocompósitos devido à presença da montmorilonita no sistema, que dificulta a relaxação dos segmentos de cadeia por estar apresentando-se de maneira intercalada e esfoliadas vistos anteriormente nos resultados de DRX e MET. Já a transição α , associada à temperatura de transição vítrea da fase flexível ⁴³, apresentou comportamento semelhante para todas as amostras, porém um pico mais largo e uma maior altura do pico para os nanocompósitos. Os picos apresentaram-se de forma bimodal, com picos principais variando conforme a amostra e picos secundários em aproximadamente 45°C. As duas temperaturas de transição vítrea da fase flexível sofreram alguma variação, fator este que poderia estar relacionado com o aumento ou não da massa molar, porém não foi possível análises para comprovar esta teoria.

5.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A **Figura 31** e a **Tabela VI** ilustram os termogramas e os resultados de DSC do primeiro aquecimento do TPU e dos nanocompósitos.

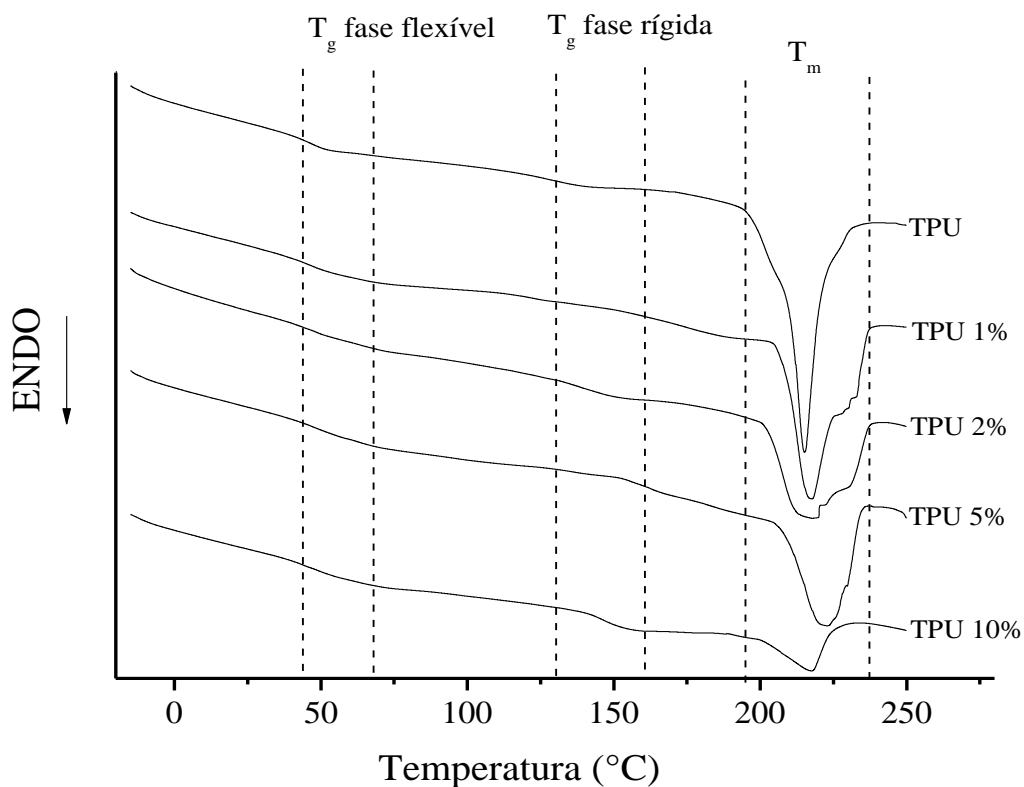


Figura 31. Termograma de DSC do primeiro aquecimento das amostras.

Tabela VI. Resultado de DSC do TPU e dos nanocompósitos.

Amostra	T_g Fase Flexível (°C)	T_g Fase Rígida (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	X_c (%)
TPU	51,5	139,7	215,2	30,7	15
TPU 1%	54,3	113,4	217,8	29,1	14
TPU 2%	51,3	149,7	217,9	24,7	12
TPU 5%	66,9	166,7	223,2	20,9	10
TPU 10%	59,7	155,6	217,7	6,1	3

A temperatura de fusão próxima a 200°C é devido aos cristais formados pelos segmentos rígidos das cadeias de TPU, desordenamento dos cristalitos do segmento rígido de

ordem de longo alcance^{27, 36, 43} e conforme a incorporação de organoargila, menores valores de entalpia de fusão foram encontrados, efeito este devido a provável redução de quantidade de TPU presente, o que por consequência acaba diminuindo a quantidade de segmentos rígidos presentes na mistura.

Na faixa de temperatura entre 44 e 70°C observa-se a T_g da fase flexível, também observada perto desta faixa de temperatura por DMA, sendo valores diferenciados devido a diferenças das técnicas, porém alguns autores chamam esta transição de segunda transição, que são interações de curto alcance entre cristalitos da fase rígida e interações entre a fase rígida e flexível e atribuem a T_g da fase flexível em temperaturas negativas^{43, 56}. Na faixa de temperatura entre 110 e 170°C encontra-se a T_g da fase rígida. Durante o processo de cristalização pode ter ocorrido um aumento na mobilidade das cadeias, visto pelo grau de cristalinidade por DRX que sofre uma diminuição devido ao aumento da mobilidade molecular, e como a argila organofílica deve ter apresentado pouca compatibilidade com o TPU, pode ter ocorrido de manter-se na interface das fases rígidas e flexíveis. Os valores de cristalinidade também sofrem uma diminuição com o acréscimo da montmorilonita, a exemplo dos dados de cristalinidade calculados por DRX, devido à organoargila encontrar-se de maneira dispersa no sistema, não fornecendo ordenação para o crescimento dos cristais.

A **Figura 32** e a **Tabela VII** apresentam o comportamento e os resultados de cristalização durante o resfriamento das amostras. A presença de dois picos de cristalização nas amostras com 2 e 5% pode estar relacionado à obtenção de cristais de diferentes tamanhos e/ou devido a presença de domínios cristalizáveis de diferentes tamanhos. O pico de cristalização da amostra TPU puro apresenta-se bastante largo, indicativo de que os cristais estão sendo formados de maneira mais heterogênea e/ou imperfeita. Um deslocamento na temperatura de cristalização para maiores valores das amostras com nanoargila também foi verificada em comparação ao TPU puro, o que pode estar relacionado à presença de estruturas rígidas no sistema que atuam como nucleantes, permitindo a formação de domínios cristalizáveis de diferentes tamanhos e com diferentes temperaturas de cristalização e também pode estar relacionado à presença de cristais residuais após o primeiro aquecimento, que podem atuar como núcleos de cristalização³⁵. Os valores de entalpia de cristalização dos nanocompósitos sofreram um decréscimo em comparação ao TPU puro devido à incorporação da organoargila estar afetando a cristalização das amostras, conforme visto por DRX.

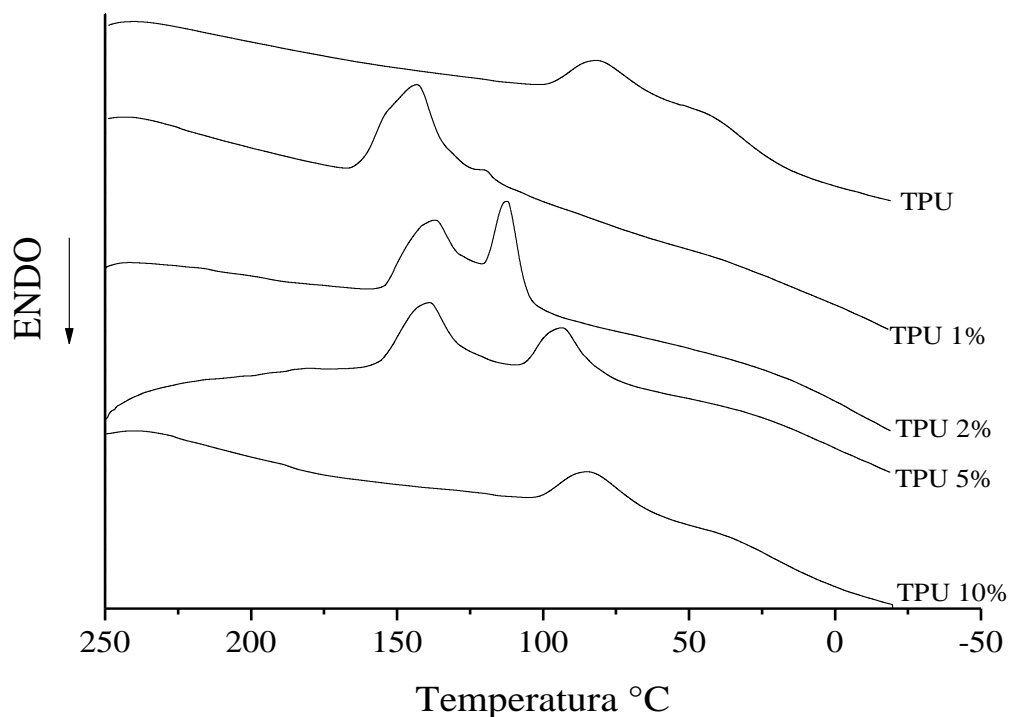


Figura 32. Termograma de DSC do resfriamento das amostras.

Tabela VII. Resultado de DSC do TPU e dos nanocompósitos no resfriamento das amostras.

Amostra	T_c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)
TPU	79,7	14,3
TPU 1%	143,3	11,9
TPU 2%	119 e 138,9	4,9 e 5,2
TPU 5%	93,3 e 138	4 e 7,8
TPU 10%	83,7	5,7

A **Figura 33** e a **Tabela VIII** ilustram os termogramas de DSC do segundo aquecimento para as amostras. O primeiro ciclo de aquecimento ainda apresenta uma história térmico-mecânica, que pode promover modificações no comportamento analisado por DSC,

mas os demais ciclos térmicos, a modificação pode estar associada a reações de transuretização, onde o comportamento térmico da amostra será alterado devido à exposição da amostra em temperaturas acima da temperatura de fusão ³⁵. Os nanocompósitos apresentaram menores valores de entalpia de fusão, indicativo de que a montmorilonita está propiciando uma separação de fases do segmento rígido ³⁶. Os picos duplos apresentados pelos nanocompósitos são atribuídos ao desordenamento de ambos os cristalitos do segmento rígido, tipo I (relatado ao alto grau de mistura de fase) e tipo II (separação de fase forte). Múltiplos picos endotérmicos podem ser encontrados devido a cada processo endotérmico os cristais não somente fundirem, mas também espontaneamente misturarem-se com a fase flexível ⁵⁷.

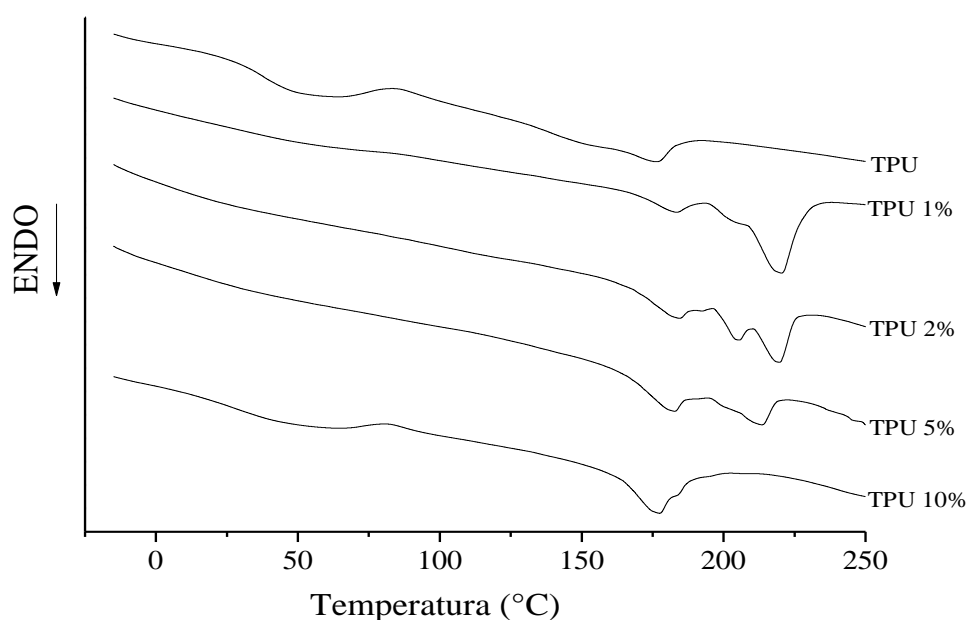


Figura 33. Termograma de DSC do segundo aquecimento das amostras.

Tabela VIII. Resultado de DSC do TPU e dos nanocompósitos no segundo aquecimento das amostras.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)
TPU	47,7 e 176,2	8,9 e 5,5
TPU 1%	183 e 220,5	2,2 e 14,5
TPU 2%	182, 204,2 e 219,9	2,3, 1,5 e 3
TPU 5%	180,5 e 213,5	2,8 e 4,1
TPU 10%	52 e 177,4	5,4 e 10,4

As propriedades do TPU dependem de inúmeros fatores como a composição de segmentos rígidos e flexíveis, comprimento dos segmentos e sequência de distribuição de comprimento, natureza química das unidades que compõem o polímero, ligações anômalas (ligações cruzadas, ramificação), massa molar e morfologia nos estado sólido ². Na literatura encontram-se inúmeros valores de transição térmica T_g e T_m , devido à grande possibilidade de formulações que o TPU nos fornece, variando os tipos de polióis utilizados, isocianatos, extensor de cadeia, agentes e aditivos.

A diminuição da cristalinidade dos nanocompósitos, vista tanto por DRX como por DSC, é atribuída a má dispersão observada por transmissão, sendo observada também por DRX que a organoargila não permite a formação de muitos cristais devido a ordenação menor ocasionada no sistema e também aos excessos de aglomerados.

Edwards e equipe, estudando a estabilidade térmica de três argilas diferentes (15A e 30B adquiridas comercialmente e 15A sintetizada em seu laboratório), verificaram quatro regiões principais de perda da estabilidade térmica das argilas, atribuídas a primeira parte a região com água livre, a segunda a substâncias orgânicas, a terceira a região estrutural da água e a última etapa a reação do carbono orgânico. A perda de água livre, correspondente a primeira etapa de degradação pode ocorrer entre 0°C e 160°C, dependendo do tipo de surfactante utilizado ⁵⁸.

A **Figura 34** apresenta a perda de massa da montmorilonita assim como sua derivada em função da temperatura. A montmorilonita apresentou quatro perdas de massa principais na região de aproximadamente 50°C, 245°C, 315°C e 559°C. Alguns autores classificam a degradação térmica da organoargila em duas etapas: água livre e regiões de água entre camadas na faixa de temperatura entre 100-300°C e regiões de água estrutural (ligações de grupos hidroxilas que sofrem desidroxilação) na faixa de temperatura entre 500-1000°C ⁵⁹. A primeira perda de massa na região de aproximadamente 50°C corresponde à perda de água residual, perda de água esta dos cátions interlamelares presentes na argila organofílica, visto que as argilas organofílicas apresentam um caráter hidrofílico reduzido em comparação as argilas naturais ^{4, 10, 48, 60}. A etapa de degradação correspondente à perda de água tem início perto de 50°C e segue até próximo de 200°C, onde a temperatura mais baixa de degradação é atribuída a ligações fracas, fisicamente absorvidas e aos bolsões de água livre dentro da estrutura agregada, enquanto que a água no interior da camada interlamelar e da forte ligação da água de hidratação, que é a água que fica retida em cristais de substâncias sólidas tornando-se parte de sua estrutura, (Na^+ e íons de aquil amônio) são atribuídas a temperaturas

mais próximas de 200°C¹⁰. As próximas duas etapas de degradação são atribuídas a decomposição das moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais da argila, os sais quartenários de amônio⁴⁸. Na região entre 180-390°C a perda de massa é atribuída ao constituinte orgânico, a decomposição do surfactante (sais de amônio) recorrente do componente orgânico da argila modifica por alquilamina, a degradação do grupo do quartenário de amônio. O pico próximo a 180°C é atribuído à decomposição de moléculas de surfactante e em torno de 300°C aos cátions do surfactante^{4, 10, 60}. O último estágio de degradação entre aproximadamente 500-650°C é atribuído à desidratação do grupo OH da argila e devido à estrutura cristalográfica colapsar^{4, 49}. Cervantes e equipe⁶¹ observaram que a 297°C as espécies químicas envolvidas são H₂O, CO₂, alcanos e alcenos, CHO`s, COOH`s e aminas. Em 413°C, atribuiu a degradação ao H₂O, CO₂, alcanos e alcenos e na temperatura de 427°C, H₂O, alcanos e alcenos e alcoóis.

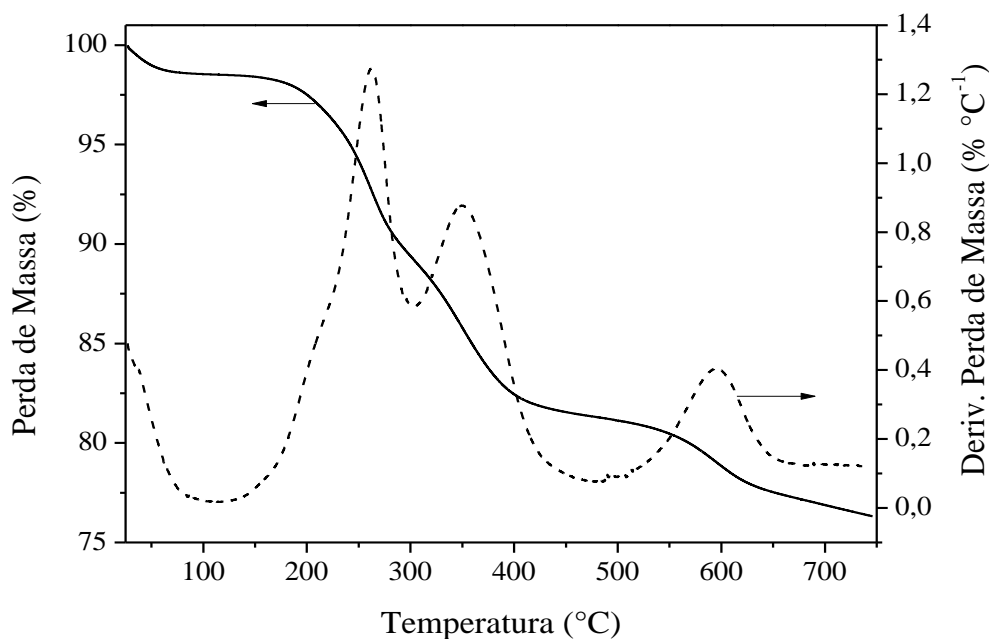


Figura 34. Derivada da perda de massa e perda de massa da argila organofílica.

A **Tabela IX** apresenta os parâmetros de degradação térmica obtidos do TPU, dos nanocompósitos e da nanoargila.

Tabela IX. Resultados da análise termogravimétrica (TGA) do TPU, nanocompósitos e nanoargila.

Amostra	*DTG _{1máx} (°C)	DTG _{2máx} (°C)	**T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)	Massa residual (%)
TPU	344,4	405,2	278,2	374,9	5,2
1%	339,1	406,6	267,5	370,3	8,7
2%	330,5	403,3	265,6	369,1	8,9
5%	323,9	400,6	267,3	363,8	12
10%	323,2	405,9	252,7	366,7	17,9
Argila	-	-	-	-	76,3

*. DTG_{1máx}(°C) = temperatura máxima da taxa de degradação

**T_{d1} (°C) = temperatura de degradação inicial

Os resultados de TGA para o TPU puro e para os nanocompósitos sintetizados ilustrados na **Figura 35 a e b** demonstram duas etapas de degradação, correspondente às fases rígidas e flexíveis. A primeira perda de massa ocorre na faixa de 250-360°C, fase essa atribuída à fase rígida (grupamento uretano) e a segunda perda de massa é atribuída a fase flexível (poliol) na faixa de 360-460°C^{15, 35-37, 62, 63}. As amostras se mantêm estáveis até uma temperatura de aproximadamente 250°C. Conforme a incorporação da organoargila para maiores porcentagens, tanto a fase rígida quanto a fase flexível sofrem um decréscimo na temperatura inicial de degradação, o que pode estar ocorrendo devido aos grupos reativos finais não interagirem com a superfície das nanopartículas inorgânicas de maneira efetiva, talvez ligações de hidrogênio ou ligações covalentes não foram formadas. Como visto pela análise de infravermelho, existe uma possível maior interação entre si das camadas do silicato orgânico modificada do que com as moléculas do TPU, corroboradas também pelo DMA onde foi citado essa possível interação não tão efetiva devido ao excesso de aglomerados, o que não contribuiu para um aumento da adesão de nanopartículas com a matriz polimérica, ocasionando uma dispersão não uniforme, como visto por MET e acarretando numa diminuição das propriedades de decomposição térmica. Ainda ocorreu uma limitada intercalação nas camadas de silicato, havendo uma intercalação parcial, que apesar de ser suportada pelas análise de difração picos intercalados, o MET mostra muitas regiões aglomeradas. A decomposição do modificador orgânico pode ter levado a colapsar as partículas da organoargila devido aos excessos de aglomerados, afetando a estabilidade térmica dos nanocompósitos⁵⁹, o que provavelmente influenciou nas propriedades de

diminuição do módulo de armazenamento conforme o aumento da temperatura para os nanocompósitos.

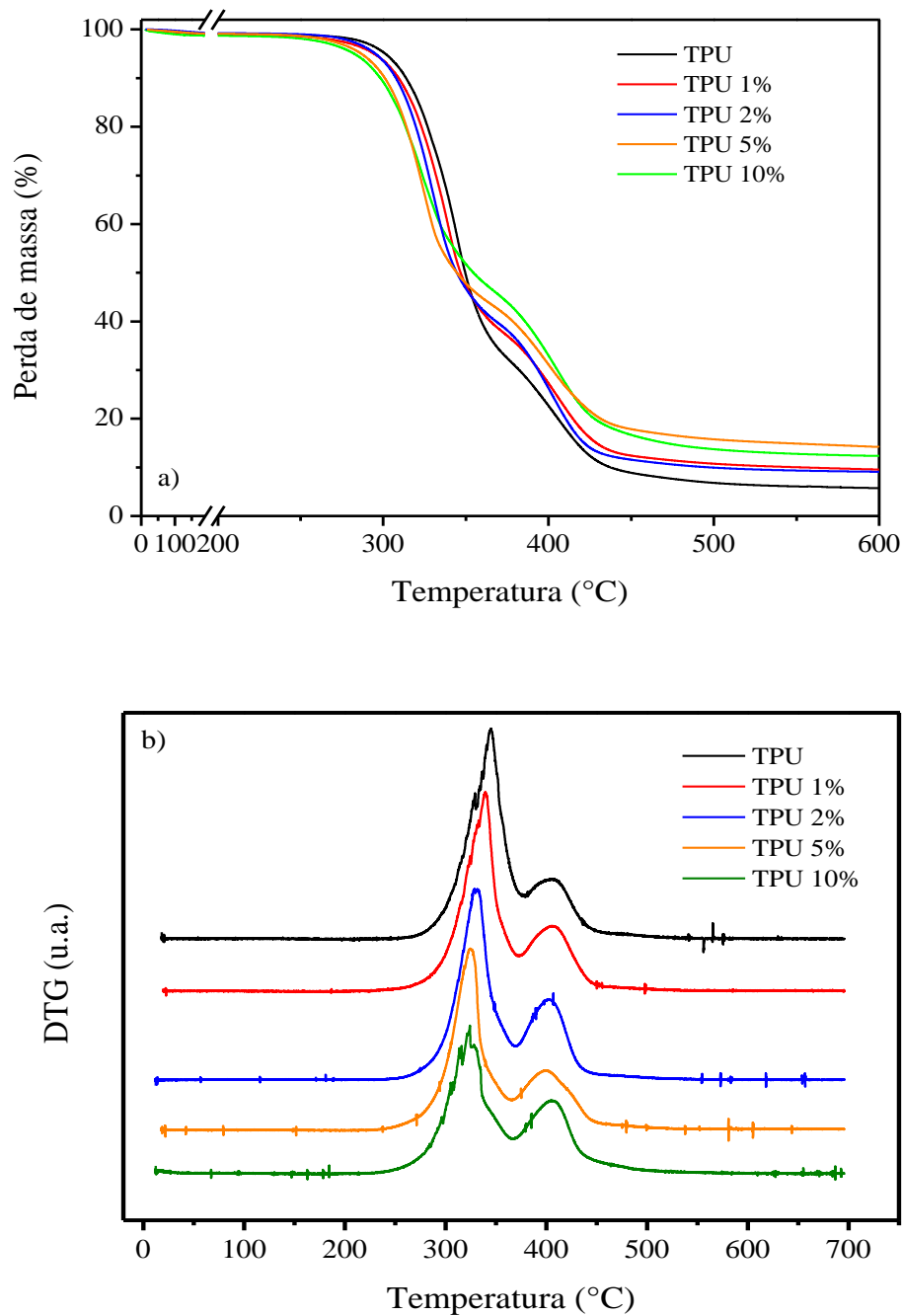


Figura 35. a) Perda de massa para e b) Derivada da perda de massa para os nanocompósitos.

Aceleração do processo de degradação incorporando organoargila em sistema polimérico já foi constatado por outros autores. Xu e equipe⁶⁴ constataram que a diminuição na estabilidade térmica foi atribuído ao efeito catalítico dos derivados de metal nas argilas,

que poderiam ter acelerado o processo de decomposição do polímero e também devido a larga quantidade de grupos hidroxilas exibirem uma degradação mais pronunciada devido aos grupos hidroxilas atuarem como sítios de ácido Bronsted, acelerando o processo de degradação. Talvez o efeito catalítico da água na montmorilonita e nos grupos hidroxila das camadas da argila aceleraram o efeito do modificador orgânico ⁵. Em trabalho sobre PBT/argilas, também foi reportado uma diminuição na estabilidade térmica devido a decomposição do intercalante orgânico da organoargila que acelera a decomposição do PBT, pois o empilhamento da organoargila pode levar a um acúmulo de calor e acelerar o processo de decomposição ⁶. Em trabalho de policaprolactona/cloisite 30B, a diminuição da estabilidade térmica se da devido a decomposição da argila organofílica levar grupos hidroxilas suscetíveis a liberar moléculas de água que levam a ϵ -caprolactona a produzir um ácido acelerando a sua decomposição ⁶⁵.

Através das curvas de DTG é possível evidenciar mais claramente dois processos diferentes de decomposição, permitindo que a decomposição de fases ocorresse de forma mais independente, fornecendo menores valores para a fase rígida ³⁵.

As análises de TGA demonstram então que a adição da nanocarga promoveu uma diminuição na temperatura de degradação inicial das fases rígidas (uretano) e flexíveis (poliol) do TPU. Uma provável explicação para a diminuição da estabilidade térmica da primeira perda de massa conforme o aumento da quantidade de montmorilonita, correspondente ao grupamento uretano, pode ser devido ao aumento do número de grupos uretanos, quanto mais fácil uretanos são formados menos estáveis serão, o que ocasiona numa diminuição da estabilidade térmica, pois a temperatura inicial de degradação da ligação uretano depende do tipo de isocianato e glicol usado ^{1, 66}. A organoargila pode estar resultando em um maior ordenamento nos segmentos rígidos e formando mais ligações de hidrogênio inter-uretano ⁴⁴.

Monteavaro e equipe demonstraram que a estabilidade térmica dos poliuretanos obtidos mostrou-se dependente do número de grupos uretanos por unidade de volume ⁶². Após a primeira etapa de decomposição, onde as ligações mais fracas do poliuretano vem sendo quebradas, a segunda e/ou terceira etapa de degradação depende da estrutura do segmento flexível e do arranjo tri-dimensional. Com o uso do infravermelho, Chattopadhyay demonstrou que a ruptura da ligação mais fraca, C-NH tem uma energia de ativação de aproximadamente 98 kJ/mol, correspondente a primeira etapa de degradação, sendo a temperatura inicial de degradação da ligação uretano dependente da estrutura do isocianato e

álcool utilizado ¹. Outra provável explicação é devido a degradação do agente orgânico que é adicionado a argila para a compatibilização com o sistema polimérico, como visto na curva de degradação da montmorilonita, isto é, a primeira etapa de degradação é amplamente dominada pela degradação do modificador orgânico presente na argila. Conforme Pattanayak, um provável mecanismo de reação pode ser assim descrito: “Alguns finais de cadeia do polímero com grupos NCO difundem na vizinhança das galerias da argila durante a síntese dos nanocompósitos e reagem com o grupo CH₂CH₂OH dos íons do quartenário de amônio produzindo ligações uretano CO-NH e as ligações uretano, por sua vez, formam ligações de hidrogênio com o segundo grupo CH₂CH₂OH residente no mesmo íon quartenário de amônio. Outra possibilidade é o grupo C=O dos segmentos rígidos da cadeia do poliuretano residirem nas vizinhança das partículas de argila formando ligações de hidrogênio com o grupo CH₂CH₂OH dos íons do quartenário de amônio.” Esta representação está ilustrada na **Figura 36** ⁴². Como a temperatura de degradação inicial da organoargila ocorre em uma temperatura menor do que a do TPU, a evolução do processo de degradação pode ser considerada ⁴¹. O primeiro estágio de degradação envolve a decomposição térmica do polímero intercalado, especialmente os polímeros presentes na superfície das galerias da argila. Os nanocompósitos degradam nesta primeira etapa de degradação mais rapidamente que o polímero puro, isto pode ser devido a degradação de pequenas moléculas entre as camadas ⁴⁹. O fato de diminuir a estabilidade térmica da degradação correspondente à fase flexível pode ser devido a adição de nanocargas aumentar a funcionalidade do polioliol, o que acarretaria numa diminuição da estabilidade térmica da fase flexível ⁶². Neste estágio a degradação é atribuída ao restante do polímero intercalado e também ao restante do sal presente na intergaléria da argila ⁴⁹.

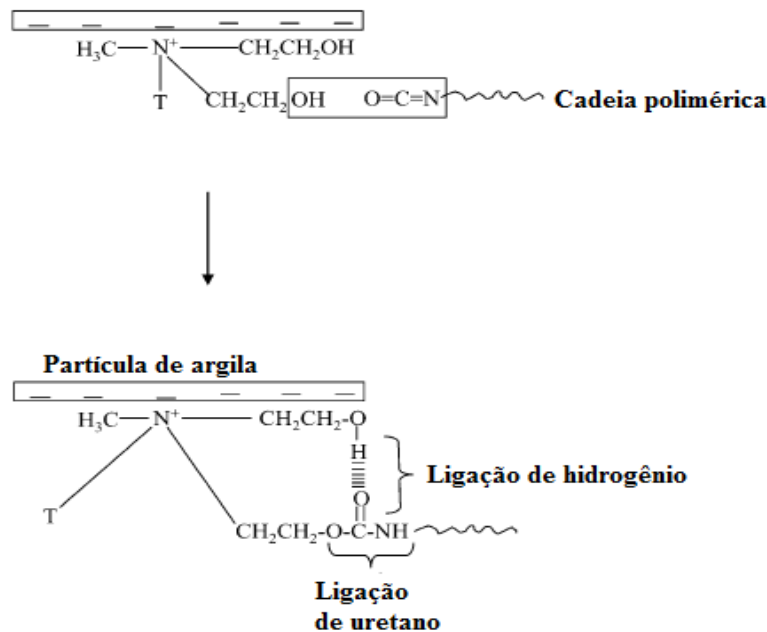


Figura 36. Ligação de hidrogênio pela argila tratada com a cadeia do poliuretano, adaptado de ⁴².

Como a degradação térmica do TPU ocorre em um processo de duas a três etapas ¹, onde a primeira etapa de degradação atribui-se a decomposição do segmento rígido, ligações uretanos, correspondentes a dissociação do isocianato e álcool, da formação de amins primárias e olefinas ou da formação de amins secundárias e a segunda e/ou terceira etapa de degradação corresponde a decomposição térmica do segmento flexível, perda da cadeia carbônica do polioliol ^{1, 63}, a adição de carga de argila organofílica modificada em sistemas poliméricos semelhantes tenderia a aumentar a estabilidade térmica do polímero, formando uma barreira contra a degradação ou “efeito labiríntico” ^{10, 15}, porém neste caso a estabilidade térmica diminui, talvez devido a carga não conseguir reagir com os grupamentos do TPU não promovendo o efeito de barreira.

Observou-se também que ocorre um aumento da massa residual conforme o aumento da concentração de argila organofílica, confirmando a compatibilidade da organoargila com a matriz do TPU ¹⁰ (mesmo que não atue de forma como desejada para o aumento da estabilidade térmica), devido à presença da montmorilonita em maiores concentrações se fazer necessário mais energia na forma de calor afim das ligações serem rompidas e os nanocompósitos sofrerem degradação a temperaturas mais elevadas, pois as camadas da organoargila provavelmente se encontram rearranjadas na superfície dos nanocompósitos, atuando neste caso como um isolador e barreira para transporte de massa aos produtos gerados durante a decomposição ⁶⁷. Estes resultados indicam que a reação polímero-argila

organofílica não teve um efeito de aumento da estabilidade térmica como esperado pelos autores.

Sobre excitação térmica, as ligações covalentes das cadeias do poliuretano sofrem efeito de vibração e rotação em um espaço local, podendo esta excitação levar a quebra e formar uma variedade de radicais fragmentados ou pequenas moléculas, que podem se recombinar mutuamente ou sofrer mais fragmentação. Essa fragmentação pode ser vaporizada, sofrer difusão ou ser carbonizada. A decomposição térmica do poliuretano segue uma rota semelhante a cisão randômica da cadeia, cisão de final de cadeia e ligação cruzada ¹.

A **Figura 37** ilustra a conversão (α) do processo de degradação em função da temperatura em diferentes taxas de aquecimento para o TPU e os nanocompósitos. Com o aumento da taxa de aquecimento um deslocamento de α para maiores temperaturas foi observado, este efeito deve-se a um fornecimento maior de calor em tempos menores.

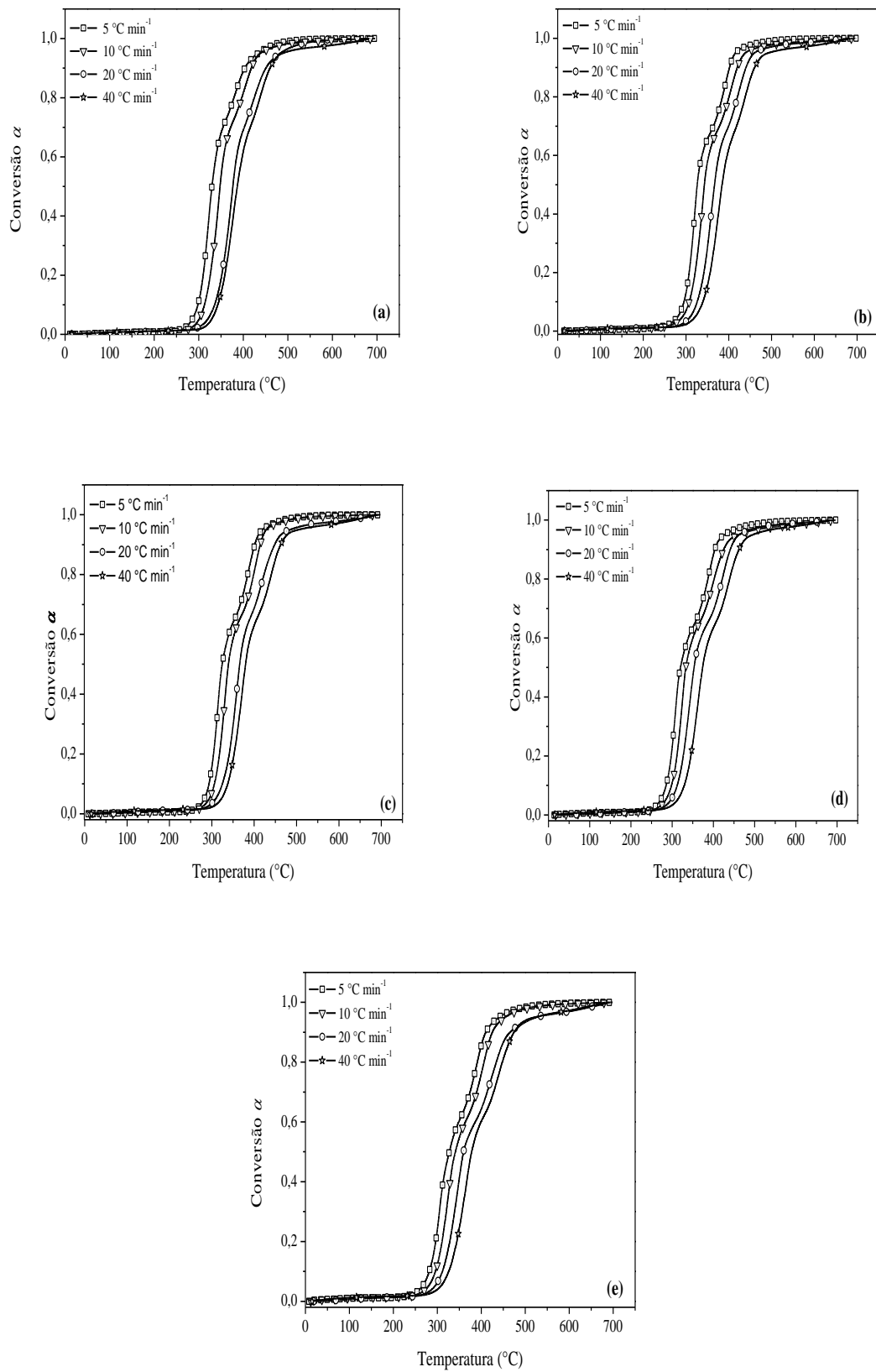


Figura 37. Conversão (α) do processo de degradação em função da temperatura em diferentes taxas de aquecimento ($5, 10, 20$ e $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) referentes a: a) TPU, b) TPU 1%, c) TPU 2%, d) TPU 5% e e) TPU 10%.

A **Figura 38** apresenta os resultados de $\log(\beta)$ vs $1/T$ em diferentes conversões para o TPU e os nanocompósitos, os ajustes foram traçados pelo método de FWO. É possível perceber através dos valores de α duas regiões específicas de degradação, como visto por TGA, compreendendo as fases rígidas e flexíveis. Para o TPU puro, os valores α entre 0.1 e 0.60 compreendem primeira etapa de degradação e os valores α entre 0.65 e 0.80 a segunda etapa de degradação. Com a adição de organoargila, os valores α a partir de 0.60 começam a deslocar-se para menores temperaturas, e o nanocompósito com 10% de argila apresentou pontos mais afastados, significando que para a organoargila em maiores porcentagens os fenômenos de degradação não ocorrem de maneira tão simultânea.

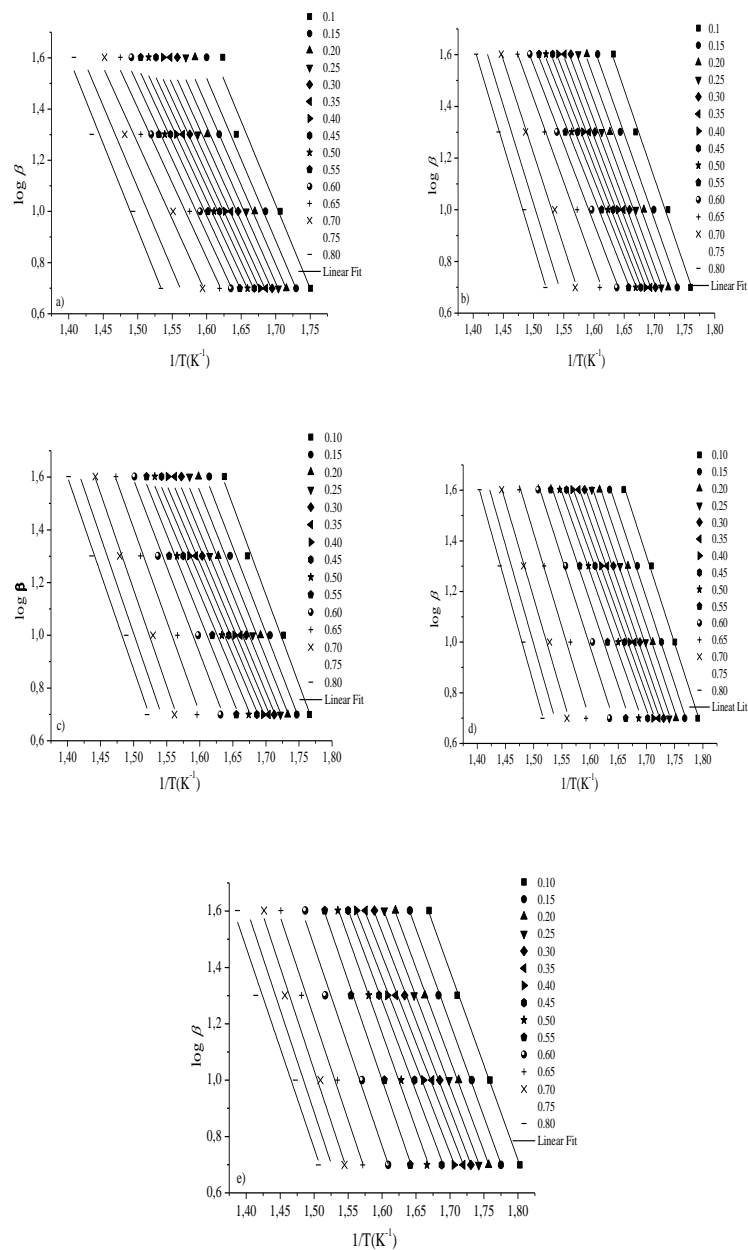


Figura 38. Ajuste traçado por FWO para a) TPU, b) TPU 1%, c) TPU 2%, d) TPU 5% e e) TPU 10%.

Os valores de E_a obtidos pelo método de FWO estão ilustrados na **Figura 39** e na **Tabela X**.

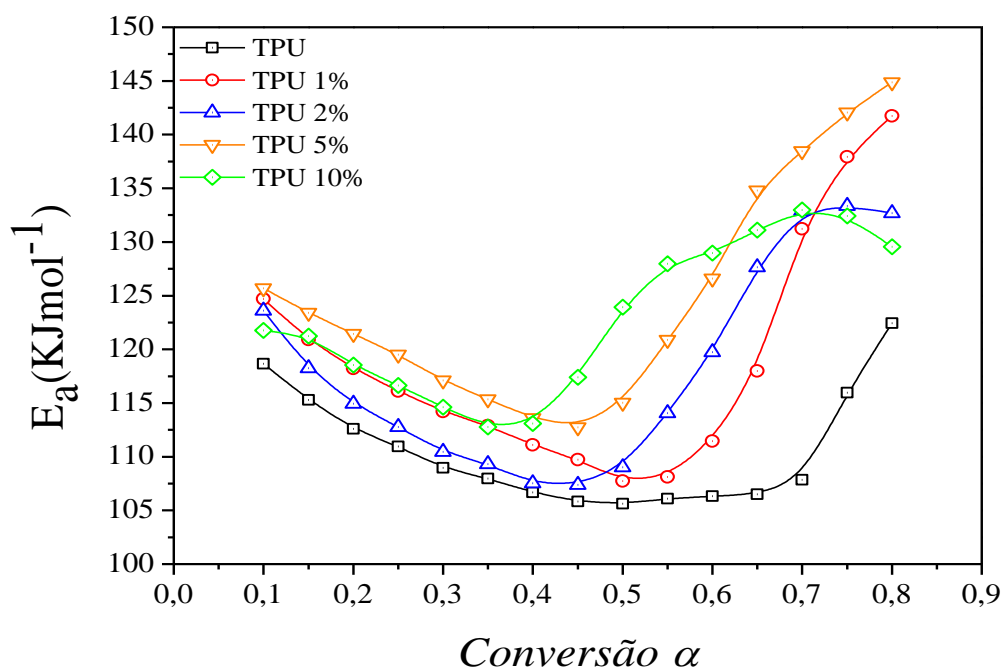


Figura 39. Valores de energia de ativação obtidos por FWO.

Foi observada uma tendência de aumento nos valores de E_a para as amostras contendo montmorilonita. Este comportamento pode estar ocorrendo devido a aglomerações de montmorilonita, vista por MET, ou devido ao confinamento das folhas da organoargila, necessitando maior energia de ativação devido a cadeia polimérica sofrer uma diminuição da mobilidade molecular³⁰, conforme visto no módulo de perda e na $Tan \delta$ através da análise de DMA. Os aglomerados formados podem modificar a cinética de polimerização, aumentando os valores de energia de ativação de polimerização. A dispersão da organoargila pode levar a um aumento no valor de E_a pela restrição dos segmentos moleculares e/ou também devido as camadas de silicato servirem como barreira atrasando o processo de aquecimento do segmento rígido¹⁰, apesar de não promover um aumento na estabilidade térmica. A incorporação da argila organofílica então pode ter levado a restrições que reduzem a concentração de cadeias elásticas, sendo necessária mais energia térmica para iniciar o processo de movimentação dos segmentos cooperativos, conforme visto pela $tan\delta$ nos nanocompósitos.

Todas as amostras apresentaram uma tendência de queda nos valores de E_a até aproximadamente $\alpha = 0,4$, isso pode ser explicado devido ao calor gerado pela reação em si,

como também ao efeito catalítico dos grupos uretanos formados. Após este valor de conversão, as amostras tendem a um aumento devido à restrição de movimento e difusão de moléculas com o aumento da viscosidade no sistema ³⁵.

Tabela X. Energia de ativação em função da conversão para o TPU e os nanocompósitos.

α	TPU		TPU 1%		TPU 2%		TPU 5%		TPU 10%	
	E_a	r	E_a	r	E_a	r	E_a	r	E_a	r
0.1	118.6	0.948	124.6	0.991	123.6	0.989	125.6	0.996	121.7	0.998
0.15	115.2	0.937	120.9	0.991	118.2	0.980	123.4	0.997	121.2	0.998
0.20	112.5	0.937	118.2	0.991	114.9	0.974	121.4	0.997	118.5	0.998
0.25	110.9	0.935	116.1	0.992	112.7	0.973	119.4	0.997	116.6	0.998
0.30	108.9	0.937	114.2	0.993	110.4	0.974	117.1	0.997	114.6	0.998
0.35	107.9	0.937	112.8	0.993	109.3	0.973	115.3	0.997	112.7	0.998
0.40	106.6	0.940	111	0.994	107.5	0.974	113.6	0.997	113	0.998
0.45	105.8	0.945	109.7	0.993	107.3	0.974	112.7	0.995	117.4	0.996
0.50	105.6	0.952	107.7	0.993	109	0.975	115	0.990	123.9	0.996
0.55	106	0.959	108.1	0.993	114	0.976	120.8	0.984	127.9	0.996
0.60	106.3	0.965	111.4	0.994	119.7	0.979	126.5	0.984	128.9	0.983
0.65	106.5	0.967	117.9	0.993	127.6	0.981	134.8	0.983	131.1	0.985
0.70	107.8	0.966	131.2	0.993	132.8	0.990	138.4	0.991	132.9	0.985
0.75	115.9	0.971	137.9	0.996	133.3	0.990	142	0.994	132.4	0.980
0.80	122.4	0.969	141.7	0.998	132.6	0.986	144.8	0.997	129.5	0.971

A **Figura 40** e **Figura 41** ilustram os resultados de $Z(\alpha)$ das curvas mestras obtidas pelos resultados teóricos da **Tabela XI** (em anexo) e dos valores experimentais obtidos pelo método de Criado (**Equação 20**, em anexo), respectivamente.

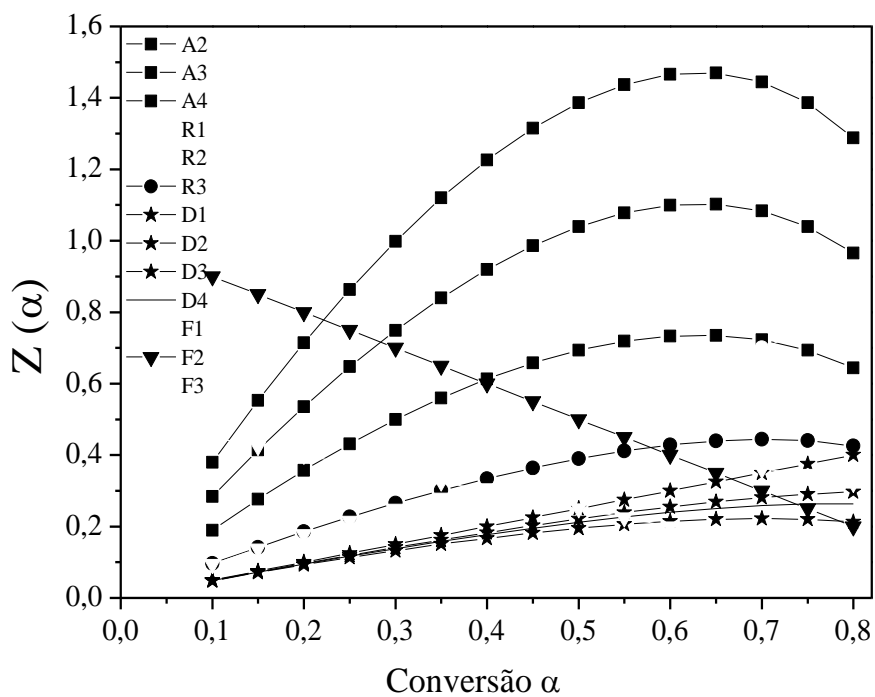


Figura 40. Curvas de $Z(\alpha)$ teórica em função de α .

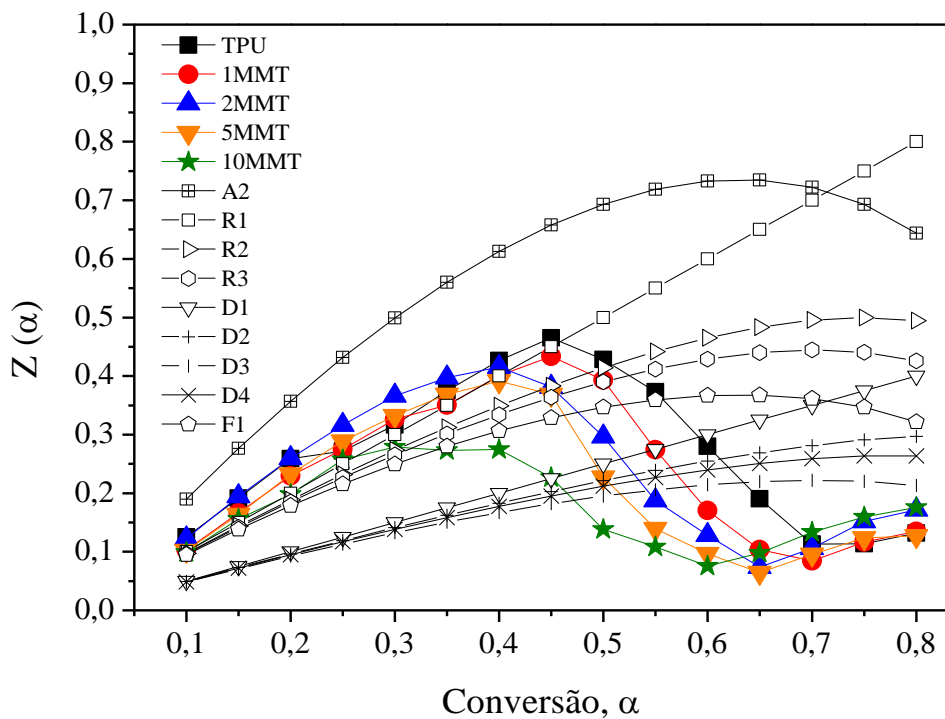


Figura 41. Curvas de $Z(\alpha)$ experimental em função de α .

Os mecanismos de decomposição observados até aproximadamente 0,30 α são do tipo R_1 , R_2 , R_3 e F_1 , resultado semelhante visto em outro trabalho ³⁵, mecanismos estes que compreendem reações controladas na superfície nas três dimensões, correspondente ao do tipo R_n e nucleação aleatória com um núcleo de partícula individual, F_1 . A partir de α 0,45 as amostras tendem a um comportamento difusivo, do tipo D_n . Materiais poliméricos tendem a não apresentar somente um mecanismo de degradação devido a não apresentar homogeneidade ao longo de sua estrutura molecular e o modelo do tipo R_n compreende a contração geométrica, onde a taxa de degradação é controlada pela reação resultante da interface até o centro da amostra, isto é, a nucleação ocorre rapidamente na superfície da amostra, ocasionando uma redução de área/volume até remanescer somente a organoargila, as moléculas orgânicas são consumidas primeiramente, o que talvez explique o TPU, na figura 41, a tender para os mecanismos difusivos D_n após uma taxa de conversão maior que os nanocompósitos, pois não há partículas inorgânicas em seu sistema. Após uma dada taxa de conversão, os materiais tendem a apresentar o modelo difusional, D_n , demonstrando que a degradação já não ocorre mais de forma heterogênea.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho nanocompósitos de poliuretano termoplástico e organoargila montmorilonita cloisite 30B foram preparados através de processamento reativo, sendo investigado suas propriedades morfológicas, a estrutura cristalina do material, propriedades viscoelásticas e térmicas. O método adotado consiste em fazer as camadas do silicato incharem dentro da solução de monômero fundido, ocasionado em folhas mais finamente dispersas e tornado a organoargila parte integral da estrutura final do polímero.

Medidas espectroscópicas foram usadas para investigar a microestrutura do TPU e o efeito da adição de organoargila sobre esta, sendo observado que as condições de síntese são favoráveis para a obtenção do poliuretano termoplástico, visto que a redução de sinais de grupos uretânicos indicam que a reação foi completada entre o pré-polímero e o butanodiol. As bandas de FTIR para os nanocompósitos e para o TPU apresentaram-se de maneira semelhante, indicando que a organoargila não interfere na estrutura segmentada do TPU devido ao fato de apresentar muitas regiões aglomeradas, visto por MET, preferindo uma reação mais efetiva entre si nas camadas do silicato orgânico modificado do que com as moléculas do TPU.

As análises de difração de raios X evidenciaram uma diminuição do grau de cristalinidade dos nanocompósitos e aumento dos cristais devido à organoargila dispersa ocasionar em não ordenamento para a formação de cristais.

A dispersão da nanoargila, observada pela análise de microscopia eletrônica de transmissão, evidenciou a formação de folhas de organoargila dispersas na matriz do poliuretano termoplástico de maneira intercalada, esfoliada e aglomerada em sua maior parte, devido ao reômetro de torque não possuir alto grau de cisalhamento e/ou devido a não ligação efetiva das ligações entre polímero/carga. Até concentrações com 5% de organoargila, a dispersão apresentou alguns pontos de esfoliação e intercalação, porém para a amostra com 10% de montmorilonita muitas regiões aglomeradas foram observadas.

As análises dinâmico-mecânicas demonstram transições α e β e também a influência da organoargila como propriedade de reforço ocasionando em um aumento no módulo de armazenamento inicial, ocorrendo uma diminuição neste módulo para os nanocompósitos em relação ao TPU após certa temperatura devido à adição da organoargila reduzir a estabilidade térmica dos nanocompósitos, observado por TGA. Os gráficos de módulo elástico apresentaram uma tendência de mais energia sendo dispersada no sistema para os

nanocompósitos devido à pobre dispersão vista por MET e a $Tan \delta$ demonstrou o efeito de reforço pelo ampliamiento das curvas, indicando ser preciso mais reforço para ocorrer a cooperatividade molecular, a organoargila está restringindo alguns movimentos de segmento de cadeia polimérica.

A incorporação de montmorilonita no poliuretano termoplástico ocasionou modificações significativas nas propriedades térmicas do material, principalmente diminuindo a estabilidade térmica do TPU, o que ocasionou em processos de fusão e cristalização mais sensíveis quando expostos a temperaturas acima de seu ponto de fusão, modificando os mecanismos de degradação em função da presença da argila organofílica no sistema.

Através do estudo cinético foi possível averiguar que a incorporação da montmorilonita aumentou os valores de energia de ativação e o mecanismo de degradação para todas as amostras seguiram uma tendência reação controlada pela fronteira da fase (R_n), nucleação aleatória com um núcleo e partícula individual (F_1) até uma taxa de conversão 0,30 α e comportamento difusivo (D_n) a partir da taxa de conversão 0,45 α .

A produção de nanocompósitos TPU/Montmorilonita por processamento reativo causa mudanças nos comportamentos microscópicos e macroscópicos no poliuretano termoplástico, sendo reflexo principalmente do grau de dispersão e reação no sistema.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C.; Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes *Polymer Science* **2009**, 34, 1068.
2. Chattopadhyay, D. K.; Raju, K. V. S. N.; Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, 352.
3. Jung, C.; Synthesis of Thermoplastic Polyurethanes and Polyurethane Nanocomposites Under Chaotic Mixing Conditions, Tese de Doutorado, Faculty of The University of Akron, Akron, **2005**.
4. Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Díaz, F. R. V.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização *Cerâmica* **2008**, 54, 213.
5. Qin, H.; Zhang, Z.; Feng, M.; Gong, F.; Zhang, S.; Yang, M.; The Influence of Interlayer Cations on the Photo-Oxidative Degradation of Polyethylene/Montmorillonite Composites *Journal of Polymer Science Part B: Polymers Physics* **2004**, 42, 3006.
6. Chow, W. S.; Cyclic Extrusion of Poly(butylene terephthalate)/Organo-Montmorillonite Nanocomposites: Thermal and Mechanical Retention Properties *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 110, 1642.
7. Okamoto, M.; Morita, S.; Kim, Y. H.; Kotaka, T.; Tateyama, H.; Dispersed structure change of smectic clay/poly(methylmethacrylate) nanocomposite by copolymerization with polar comonomers *Polymer* **2001**, 42, 1201.
8. Xiong, J.; Zheng, Z.; Jiang, H.; Ye, S.; Wang, X.; Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite *Composites Part A* **2007**, 38, 132.
9. Cervantes, J. M.; Espinosa, J. M.; Cauch-Rodriguez, J. V.; Ortega, A.; Torres, H.; Fernandez, A.; Roman, J.; TGA/FTIR studies of segmented aliphatic polyurethanes and their nanocomposites prepared with commercial montmorillonites *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94, 1666.
10. Barick, A. K.; Tripathy, D. K.; Effect of organoclay on thermal and dynamic mechanical properties of novel thermoplastic polyurethane nanocomposites prepared by melt intercalation technique *Polymers Advanced Technologies* **2010**, 21, 835.
11. Mishra, A. K.; Chattopadhyay, S.; Rajamohan, P. R.; Nando, G. B.; Effect of tethering on the Structure-property relationship of TPU-dual modified laponite clay nanocomposite prepared by ex-situ and in-situ techniques *Polymer* **2011**, 52, 1071.
12. Meng, X.; Wang, Z.; Yu, H.; Du, X.; Li, S.; Wang, Y.; Jiang, Z.; Wang, Q.; Tang, T.; A Strategy of Fabricating Exfoliated Thermoplastic Polyurethane/Clay Nanocomposite via Introducing Maleated Polypropylene *Polymer* **2009**, 50, 3997.
13. 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* **2011**, 52, 312.
14. Barick, A. K.; Tripathy, D. K.; Effect of Organoclay on Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites Prepared by Melt Compounding *Materials Science and Engineering* **2010**, 527, 812.
15. Bikiaris, D.; Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers *Thermochimica Acta* **2011**, 523, 25.
16. Herrera, M.; Matuschek, G.; Kettrup, A.; Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 78, 323.
17. Lage, L. G.; Kawano, Y.; Thermal Degradation of Biomedical Polyurethanes — A Kinetic Study Using High-Resolution Thermogravimetry *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 79, 910.
18. Seymour, R. W.; Cooper, S. L.; Thermal Analysis of Polyurethane Block Polymers *Macromolecules* **1973**, 6, 48.
19. Levchik, S. V.; Weil, E. D.; Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes - a review of the recent literature *Polymer International* **2004**, 53, 1585.

20. Barendrect, R. B.; Berg, P. J.; The Degradation of Polyurethane *Thermochimica Acta* **1980**, 38, 181.
21. Meng, X.; Du, X.; Wang, Z.; Bi, W.; Tang, T.; The investigation of exfoliation process of organic modified montmorillonite in thermoplastic polyurethane with different molecular weights *Composites Science and Technology* **2008**, 68, 1815.
22. Ionescu, M.; *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*; Rapra Technology: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, **2005**, p.
23. <http://www.poliuretanos.com.br/Cap1/11mercado.htm>, D. e.; (acesso em 04 de março de **2013**).
24. Verhoeven, V. W. A.; The Reactive Extrusion of Thermoplastic Polyurethane, Tese de Doutorado, University of Groningen, Groningen, **2006**.
25. Król, P.; Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers *Progress in Materials Science* **2007**, 52, 915.
26. Thomson, T.; *Polyurethanes as Specialty Applications: Principles and Applications*; Flórida, **2005**, p.
27. Frick, A.; Rochman, A.; Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC) *Polymer Testing* **2004**, 23, 413.
28. Dan, C. H.; Lee, M. H.; Kim, Y. D.; Min, B. H.; Kim, J. H.; Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites *Polymer* **2006**, 47, 6718.
29. Reddy, B. S. R.; *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*; In Tech: Rijeka, **2011**, p.
30. Gonella, L. B.; Nanocompósitos de Poliamida 6 com Montmorilonitas e Xisto, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2007**.
31. Mittal, V.; Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review *Materials* **2009**, 2, 992.
32. Halasa, A. F.; Wathen, G. D.; Hsu, W. L.; Matrana, B. A.; Massie, J. M.; Relationship between interchain spacing of amorphous polymers and blend miscibility as determined by wide-angle X-ray scattering *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, 43, 183.
33. Paul, D. R.; Robeson, L. M.; Polymer nanotechnology: Nanocomposites *Polymer* **2008**, 49, 3187.
34. Begshev, V. P.; Malkin, A. Y.; *Reactive Process of Polymers*; Chem Tec: Toronto, **1999**, p.
35. Fiorio, R.; Síntese e Caracterização de Poliuretano Termoplástico Contendo POSS via Extrusão Reativa, Síntese e Caracterização de Poliuretano Termoplástico Contendo POSS via Extrusão Reativa, Tese de Doutorado, **2011**.
36. Pizzato, L.; Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos de Elastômero Termoplástico de Poliuretano (TPU) com Argila, Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, **2009**.
37. Pistor, V.; De Conto, D.; Ornaghi, F. G.; Zattera, A. J.; Microstructure and Crystallization Kinetics of Polyurethane Thermoplastics Containing Trisilanol Isobutyl – POSS *Journal of Nanomaterials* **2012**, 10, 1155.
38. Ozawa, T.; A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1965**, 38, 1881.
39. Flynn, J. H.; Wall, L. A.; General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* **1966**, 70A, 487.
40. Criado, J. M.; Malek, J.; Ortega, A.; Applicability of the Master Plots in Kinetic Analys of Non-isothermal Data *Thermochimica Acta* **1989**, 147, 377.
41. Trovati, G.; Sanches, E. A.; Neto, S. C.; Mascarenhas, Y. P.; Chierice, G. O.; Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 115, 263.
42. Pattanayak, A.; Jana, S. C.; Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods *Polymer* **2005**, 46, 3275.

43. Fiorio, R.; Efeitos da Incorporação de Oligoureтанos de Baixa Massa Molar nas Propriedades Térmicas, Mecânicas e Reológicas do Poliuretano Termoplástico Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2007**.
44. Dan, C. H.; Kim, Y. D.; Lee, M.; Min, B. H.; Kim, J. H.; Effect of solvent on the properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites prepared by solution mixing *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 108, 2128.
45. Chen, T. K.; Tien, Y. I.; Wei, K. H.; Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites *Polymer* **2000**, 41.
46. Kloss, J. R.; Síntese e Caracterização de Poliuretanos Biodegradáveis à base de Poli(caprolactona) diol, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2007**.
47. Pistor, V.; Lizot, A.; Fiorio, R.; Zattera, A. J.; Influence of physical interaction between organoclay and poly(ethylene-co-vinyl acetate) matrix and effect of clay content on rheological melt state *Polymer* **2010**, 51, 5165.
48. Leite, I. F.; Raposo, C. M. O.; Silva, S. M. L.; Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas *Cerâmica* **2008**, 303.
49. Rehab, A.; Salahuddin, N.; Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay *Materials Science and Engineering A* **2005**, 399, 368.
50. Tien, Y. I.; Wei, K. H.; Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios *Polymer* **2001**, 42, 3213.
51. Alexandre, M.; Dubois, P.; Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials *Materials Science and Engineering* **2000**, 28, 1.
52. Carvalho, A. P.; Carvalho, M. B.; Pires, J.; Degree of crystallinity of dealuminated offretites determined by X-ray diffraction and by a new method based on nitrogen adsorption *Elsevier Science* **1997**, 19, 382.
53. Foner, H. A.; Adan, N.; The Characterization of Papers by X-Ray Diffraction (XRD) : Measurement of Cellulose Crystallinity and Determination of Mineral Composition *Journal of the Forensic Science Society* **1983**, 23, 313.
54. Angell, C. A.; Ngai, K. L.; McKenna, G. B.; McMillan, P. F.; Martin, S. W.; Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids *Journal of Applied Physics Reviews* **2000**, 88.
55. Pistor, V.; Ornaghi, F. G.; Ornaghi, H. L.; Zattera, A. J.; Dynamic mechanical characterization of Epoxy/Epoxyhexyl-POSS nanocomposites *Materials Science and Engineering A* **2012**, 532, 339.
56. Lazareti, C.; Nanocompósitos de Poliuretano Termoplástico com Argila Organofílica, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do ABC, Santo André, **2010**.
57. Fiorio, R.; Zattera, A. J.; Ferreira, C. A.; Effects of the incorporation of Low-Molecular-Weight Diurethanes on Thermal and Rheological Properties of Thermoplastic Polyurethanes *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 112, 2896.
58. Edwards, G.; Halley, P.; Kerven, G.; Martin, D.; Thermal stability analysis of organo-silicates, using solid phase microextraction techniques *Thermochimica Acta* **2005**, 429, 13.
59. Leszczynka, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J. R.; Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement *Thermochimica Acta* **2007**, 453, 75.
60. Mclauchlin, A. R.; Thomas, N. L.; Preparation and thermal characterisation of poly(lactic acid) nanocomposites prepared from organoclays based on an amphoteric surfactant *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94, 868.
61. Cervantes, J. M.; Cauch-Rodríguez, J. V.; Vasquez-Torres, H.; Garfias-Mesías, L. F.; Paul, D. R.; Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR *Thermochimica Acta* **2007**, 457, 92.

62. Monteavaro, L. L.; Silva, E. O.; Costa, A. P. O.; Dimitrios, G.; Annelise, E.; Petzhold, C. L.; Polyurethane networks from formiated soy polyols: Synthesis and mechanical characterization *Journal of American Oil Chemists Society* **2005**, *82*, 365.
63. Costa, A. P. O.; Preparação de Compósitos de Poliuretanas Elastômericas Rígidas Obtidas a partir de Fontes Renováveis, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2007**.
64. Xu, X.; Ding, Y.; Qian, Z.; Wang, F.; Wen, B.; Zhou, H.; Zhang, S.; Yang, M.; Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 113.
65. Labidi, S.; Azema, N.; Perrin, D.; Lopez-Cuesta, J.; Organo-modified montmorillonite/poly(caprolactone) nanocomposites prepared by melt intercalation in a twin-screw extruder *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *92*, 382.
66. Song, Y. M.; Chen, W. C.; Yu, T. L.; Linliu, K.; Tseng, Y. H.; Effect of Isocyanates on the Crystallinity and Thermal Stability of Polyurethanes *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *62*, 827.
67. Cai, Y.; Hu, Y.; Song, L.; Liu, L.; Synthesis and characterization of thermoplastic polyurethane/montmorillonite nanocomposites produced by reactive extrusion *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, 5785.
68. Kissinger, H. E.; Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1956**, *57*, 217.
69. Triptipakorn, S.; Damrongsakkul, S.; Ando, S.; Hemvichian, K.; Rimdusit, S.; Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and silicon-containing polyimide blends *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 1265.
70. Bianchi, O.; Castel, C. D.; Oliveira, R. V. B.; Bertuoli, P.; Hillig, E.; Nonisothermal Thermal Degradation of the Wood Using Thermogravimetry Measurements *Polímeros* **2010**, *20*.
71. Núñez, L.; Villanueva, M.; Núñez, M. R.; Rial, B.; Influence of an Epoxy Reactive Diluent on the Thermal Degradation Process of the System DGEBA n 0/1,2 DCH *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92*, 1199.
72. Yao, F.; Wu, Q.; Lei, Y.; Guo, W.; Xu, Y.; Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93*, 90.
73. Doyle, C. D.; Series Approximations to the Equation of Thermogravimetric Data *Nature* **1965**, *207*, 290.
74. Bianchi, O.; Oliveira, R. V. B.; Fiorio, R.; Martins, J. D. N.; Zattera, A. J.; Canto, L. B.; Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami–Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements *Polymer Testing* **2008**, *27*.
75. Pérez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M.; THE ACCURACY OF SENUM AND YANG'S APPROXIMATIONS TO THE ARRHENIUS INTEGRAL *Journal of Analysis and Calorimetry* **2000**, *60*, 909.
76. Poletto, M.; Pistor, V.; Zeni, M.; Zattera, A. J.; Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*.

ANEXOS

SUMÁRIO DE ANEXOS

	Página
Anexo I	
Método de Flynn-Wall-Ozawa _____	71
Método de Criado _____	74

MÉTODO DE FLYNN-WALL-OZAWA

A **Equação 6** representa a equação de Arrhenius, onde fornece que a magnitude da taxa constante, K_T , é determinada pela temperatura e é dada por:

$$K_T = Ae^{-E/RT} \quad (6)$$

onde R é a constante dos gases, T é a temperatura em Kelvin, e A e E são constantes que são propriedades dos materiais. A constante E é a energia de ativação, a energia de barreira oposta a reação. A constante A , chamada de fator de frequência muitas vezes, é a medida da probabilidade da molécula ter energia E que irá participar da reação ⁶⁸.

Para análises termogravimétricas, a fração de decomposição (α) é definida como a razão da perda de massa no tempo t para o total de perda de massa à temperatura de decomposição completa ⁶⁹. No estado sólido, o grau de conversão (α) em um experimento não-isotérmico pode ser representado pela **Equação 7**:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (7)$$

onde m é a perda de massa a cada instante a uma temperatura T , m_0 é a massa inicial e m_∞ é a massa final do experimento.

Para a degradação de polímeros, a taxa de conversão é proporcional a concentração do material que reage ⁶⁹. A taxa de conversão isotérmica, $(d\alpha/dt)$, em uma reação cinética do estado sólido, é uma função linear dependente da temperatura a uma velocidade constante, k ,

e a função de conversão é independente da temperatura, isto é representado pela **Equação 8** ^{70, 71}:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (8)$$

onde $k(T)$ é uma constante específica que é dada como função de conversão independente da temperatura, e $f(\alpha)$ depende do mecanismo de degradação particular ^{70, 72}. Substituindo a **Equação 6**, obtêm-se a **Equação 9**:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (9)$$

Os parâmetros como energia de ativação (E_a) e fator de frequência (A) podem ser estimados pela relação de Arrhenius, onde R e T são a constante dos gases e a temperatura absoluta, respectivamente. O grau de conversão da reação pode ser analisado como uma função da temperatura, visto que a temperatura da amostra pode ser controlada mediante determinada taxa de aquecimento constante ($\Phi = dT/dt$), onde a taxa de aquecimento utilizada no experimento causa uma dependência da temperatura e do tempo de aquecimento. A taxa de reação em um experimento não-isotérmico pode ser expressa pela equação geral, **Equação 10**:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\Phi} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (10)$$

A energia de ativação de uma determinada reação pode ser calculada através do método isoconversional de FWO a partir dos dados de perda de massa em função da temperatura. A taxa de reação, a uma determinada conversão (α) é função somente da temperatura. O método de FWO descreve o modelo onde a reação é independente das taxas de aquecimento utilizada nos experimentos, podendo ser representado através de uma função integral de conversão ($g(\alpha)$) por ^{35, 70}, **Equação 11**:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\Phi} \int_{T_i}^{T_f} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\Phi R} p(x) \quad (11)$$

Logaritmando a **Equação 11**, chegamos a **Equação 12**:

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = \log \frac{AE_a}{\Phi R} \quad (12)$$

O $\log AE_a/\Phi R$ é um termo independente da temperatura, **Equação 13**.

$$\log g(\alpha) \cong \log \frac{A}{R} - \log \Phi + \log p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (13)$$

Doyle propôs um método para reações químicas heterogêneas, **Equação 14**⁷³:

$$\log(\Phi) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log(g(\alpha(T))) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

onde $g(\alpha(T))$ é uma relação de conversão, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases, A um fator pré-exponencial, Φ é a taxa de aquecimento e T é a temperatura absoluta. O método isoconvencional assume que a taxa de reação é função somente da temperatura, porém para diferentes taxas de aquecimento a diferentes graus de conversão ($\alpha(T)$), uma relação linear pode ser observada plotando $\log(\Phi)$ versus T^{-1} , e a energia de ativação é obtida pelo declive das linhas retas^{35, 74}. Com a aproximação de Doyle para um intervalo de $\log p(E_a/RT)$ entre $20 < E_a/RT < 60$, a integral $p(x)$ pode ser simplificada e expressa da seguinte forma, **Equação 15**:

$$\log p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \cong -2,135 - 0,457 \frac{E_a}{RT} \quad (15)$$

Através dessas simplificações, a equação de FWO pode ser aplicada em estudos cinéticos de degradação térmica, **Equação 16**.

$$\log g(\alpha) \cong \log\left(\frac{E_a}{RT}\right) - \log \phi - 2,135 - 0,457\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (16)$$

O método de FWO utiliza diferentes taxas de aquecimentos, onde o grau de conversão α é representado por uma função linear de $\log(\Phi)$ versus $1/T$, e a energia aparente de ativação é obtida a partir da inclinação do ajuste linear. Energia aparente de ativação é denominada assim, pois pelo método de FWO ela é a soma das energias de ativação de reações químicas e processos físicos que ocorrem durante a conversão^{35, 70}.

MÉTODOS DE CRIADO

Criado e colaboradores propõem um método de determinação de mecanismo de degradação térmica⁷⁵. Este método baseia-se em reações no estado sólido, utilizando uma curva mestra representada pela função^{69-71, 76}, **Equação 17**:

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \pi(x) T \quad (17)$$

onde x é Ea/RT e $\pi(x)$ é uma função obtida por aproximação integral em relação a temperatura. Como a função $\pi(x)$ não pode ser obtida de forma algébrica, uma relação entre $\pi(x)$ e a função $Q(x)$ foi proposta, **Equação 18**:

$$\pi(x) = xe^{xQ(x)} \quad (18)$$

Combinando as equações 8, 17 e 18, $Z(\alpha)$ pode ser definido como, **Equação 19**:

$$Z(\alpha) = f(\alpha) - g(\alpha) \quad (19)$$

Combinando as equações 10 e 19, é possível derivar a relação, **Equação 20**:

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} e^{\frac{E_a}{RT}} Q(x) \quad (20)$$

Nesta equação acima, $x=E_a/RT$ e $Q(x)$ é uma aproximação integral que não pode ser expressa de uma forma analítica simples, uma equação rotacional foi proposta para $Q(x)$ para os valores de $x>20$ resultarem em erros inferiores a $10^{-5\%}$, neste caso, a quarta expressão rotacional^{35, 70}, **Equação 21**:

$$Q(x) = \frac{e^{-x}}{x} \left(\frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right) \quad (21)$$

Através do uso da **Equação 20** é possível construir a curva mestra $Z(\alpha)$ utilizando diferentes modelos mostrados na **Tabela X**.

Tabela XI. Equações dos mecanismos de degradação pelo método de Criado⁷⁵.

Mecanismo	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
A₂ nucleação e crescimento [Eq. Avrami (1)]	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A₃ nucleação e crescimento [Eq. Avrami (2)]	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A₄ nucleação e crescimento [Eq. Avrami (3)]	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$
R₁ Reação controlada na superfície (uma dimensão)	α	1
R₂ Reação controlada na superfície (contração dimensional)	$[1-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
R₃ Reação controlada na superfície (movimento de volume)	$[1-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$
D₁ Difusão em uma dimensão	α^2	$(1/2)\alpha^{-1}$
D₂ Difusão em duas dimensões (Eq. Valens)	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	$-[\ln(1-\alpha)]^{-1}$
D₃ Difusão em três dimensões (Eq. Jander)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$
D₄ Difusão em três dimensões (Eq. Ginsting Brounstein)	$[1-(2/3)\alpha]-1(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
F₁ Nucleação aleatória com um núcleo de partícula individual	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
F₂ Nucleação aleatória com dois núcleos de partícula individual	$1/(1-\alpha)$	$(1-\alpha)^2$
F₃ Nucleação aleatória com três núcleos de partícula individual	$1/(1-\alpha)^2$	$(1/2)(1-\alpha)^3$