

Nanocompósitos Derivados de Dispersões Aquosas de Poliuretano e Argila: Influência da Argila na Morfologia e Propriedades Mecânicas

Eliane Ayres, Rodrigo L. Oréfice

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG

Resumo: Foi sintetizada uma dispersão aquosa de poliuretano (PUD) na qual o poli(propileno glicol) (PPG) foi utilizado como segmento flexível. O segmento rígido foi baseado nos reagentes isoforona diisocianato (IPDI) e a diamina hidrazina (HZ), produzindo um poli(uretano-uréia). A PUD assim obtida foi modificada com Na⁺-montmorilonita (Na⁺-MMT) para gerar nanocompósitos (CPUD's) com 1, 3 e 5 % de argila. Neste processo, o aumento do espaçamento basal das camadas de silicato foi provocado pela água sem necessidade de qualquer tratamento químico da argila. De acordo com as curvas de difração de raios X (XRD), os nanocompósitos obtidos apresentaram partículas de argila intercaladas com o polímero, enquanto a técnica de espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS) detectou evidências de uma esfoliação parcial da montmorilonita. A esfoliação incompleta das partículas de argila indica re-agregação dos nanocomponentes (inicialmente delaminados na dispersão aquosa) durante a formação do filme. O grau de ligações de hidrogênio, avaliado por espectroscopia no infravermelho (FTIR), foi usado para investigar o efeito da argila no processo de separação de microfases do poliuretano e indicou uma tendência de perturbação da estrutura dos domínios do poliuretano com a presença da argila. A PUD exibiu valores de resistência à tensão na ruptura e alongamento na ruptura na faixa de 30 MPa e 1400% respectivamente. A adição de 1% de argila na PUD promoveu aumentos no módulo e tensão na ruptura de cerca de 230 e 20% respectivamente em relação ao polímero puro, sem perda significativa do alongamento na ruptura.

Palavras-chave: *Poliuretano, dispersão aquosa, nanocompósitos, SAXS.*

Nanocomposites derived from Polyurethane Aqueous Dispersion and Clay: Influence of the Clay on the Morphology and Mechanical Properties

Abstract: Waterborne polyurethane (PUD) was synthesized by using poly(propylene glycol) (PPG) as soft segment. The hard segment was formed by extending isophorone diisocyanate (IPDI) with hydrazine (HZ) producing poly(urethane-urea). PUD was reinforced with Na⁺-montmorillonite (Na⁺-MMT) to yield nanocomposites (CPUD's) with 1, 3 and 5% of clay. Water was used as swelling agent to make the basal space of silicate layers widen without any chemical treatment. According to XRD curves, the nanocomposites showed intercalation of the polymer with respect to the clay, while small angle X ray scattering (SAXS) results showed that some degree of clay exfoliation was present in the produced film. The incomplete exfoliation of the clay proved that a re-aggregation process of the nanocomponents (originally delaminated in the aqueous dispersion) had occurred during film formation. The degree of hydrogen bonding, evaluated by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), was used to investigate the effect of clay on the microphase separation of the polyurethane and indicated that the presence of the clay particles changed the structure of the polymer phase domains. PUD exhibited values of tensile strength and elongation at break about 30 MPa and 1400%, respectively. The incorporation of 1 weight % of MMT improved by 230 and 20% the modulus and strength on the polymer respectively, while keeping the elongation at break almost unchanged.

Keywords: *Polyurethane, aqueous dispersion, nanocomposites, SAXS.*

Introdução

Poliuretanos segmentados (PU's) são largamente utilizados nas mais diversas aplicações devido à possibilidade de variação de sua estrutura química^[1]. Geralmente a cadeia deste tipo de polímero consiste de segmentos "flexíveis" e "rígidos" que dão origem a uma segregação de micro-fases causada pela incompatibilidade entre os segmentos. Tal

morfologia tem influência nas propriedades térmicas e mecânicas dos poliuretanos. Na década de 1990 e neste início de milênio, há uma nítida e maior preocupação com o meio ambiente. Uma das estratégias associadas à idéia de preservação do meio ambiente está ligada ao desenvolvimento de sistemas que não possuam compostos orgânicos voláteis (VOC's)^[2]. No caso dos poliuretanos aquosos, eles são obtidos dispersando-se o poliuretano em água com o auxílio

de um emulsificante externo ou por meio da incorporação de grupos promotores de emulsificação na cadeia do poliuretano. Esta última técnica produz filmes com propriedades superiores. Os grupos emulsificadores podem ser segmentos não iônicos de poliéter ou grupos iônicos. PUD's contendo grupos iônicos são chamadas ionômeros e o processo para obtê-las é denominado de processo do pré-polímero. Para inserir os grupos iônicos, chamados de emulsificantes internos, usa-se um composto com as funções álcool e ácido tal como o ácido dimetilolpropiônico. A quantidade do mesmo deve ser alta o suficiente para garantir a estabilidade da dispersão, porém baixa o suficiente para minimizar a sensibilidade do filme curado à água^[3]. Para alcançar a solubilidade, os grupos ácidos são neutralizados com compostos básicos, por exemplo, aminas terciárias^[4-6]. Os filmes obtidos exibem boas propriedades para a maioria das aplicações e são formados por coalescência durante a evaporação de água. As partículas individuais de polímero deformam à medida que são forçadas a se unirem e eventualmente se inter-difundem. Provavelmente ocorrem ligações de hidrogênio e ligações cruzadas físicas entre as cadeias do polímero devido a forças eletrostáticas entre centros iônicos. Em decorrência disso, são desenvolvidas propriedades elevadas, tais como elasticidade e resistência à tração^[7].

As propriedades dos poliuretanos podem ser ajustadas através de duas estratégias. A primeira envolve a modificação de seus três blocos construtores básicos: o poliéter ou poliéster, o diisocianato, e o extensor de cadeia. A segunda é a introdução de componentes inorgânicos na matriz de poliuretano. Dentre as inúmeras possibilidades de materiais inorgânicos, a montmorilonita (MMT) vem sendo utilizada e testada para produzir nanocompósitos. Pequenas quantidades dessa nanocarga, na faixa de 1-5%, são suficientes para agregar ao polímero enormes aumentos em suas propriedades reduzindo, portanto, o custo e o peso dos artigos acabados em comparação com microcompósitos convencionais^[8].

No presente trabalho, poliuretanos derivados de dispersões aquosas foram modificados com partículas de MMT para geração de nanocompósitos intercalados e/ou esfoliados. A eficiência dessas argilas na modificação das propriedades do polímero é determinada principalmente pelo grau de dispersão na matriz polimérica. É necessário que se alcance um alto grau de dispersão para que as folhas individuais da argila fiquem expostas, isto é, para que sua grande área superficial fique em contato com a matriz polimérica. Normalmente essas folhas ficam empilhadas superfície contra superfície. Se a dispersão não é alcançada, diminui-se muito a área superficial da argila e, portanto, a área do polímero afetada pela argila. Neste caso, estarão presentes aglomerados de argila não dispersos. De acordo com Lagaly^[9], a limitação mais séria para se conseguir um alto grau de dispersão é a incompatibilidade entre os silicatos hidrofílicos e a maioria dos polímeros hidrofóbicos. Entretanto, devido à propriedade de inchamento e delami-

nação da montmorilonita sódica ou de lítio em dispersões aquosas^[10], no presente trabalho o aumento do espaçamento basal das camadas de silicato foi provocado pela água sem necessidade de qualquer tratamento químico da argila. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é a avaliação da morfologia e das propriedades mecânicas dos nanocompósitos sintetizados.

Experimental

Materiais utilizados

Foram utilizados poli(propileno glicol) (PPG 1000) ($M_n = 1000$ g/mol), poli(propileno glicol) (PPG 2000) ($M_n = 2000$ g/mol) e isoforona diisocianato (IPDI), fornecidos pela Bayer (Brasil). Dibutil dilaurato de estanho (DBDLT) e hidrazina (HZ, solução 64%) foram cedidos por Miracema Nuodex (Brasil) e Arch Química (Brasil) respectivamente. Estes reagentes foram utilizados sem qualquer tratamento. Trietilamina (TEA, 98%, Vetec) e ácido dimetilol propiônico (DMPA, 98%, Fluka) foram adquiridos e utilizados conforme recebidos. A argila montmorilonita (MMT) (Cloisite® Na⁺) foi comprada da Southern Clay Products (USA) e foi usada sem qualquer tipo de tratamento ou purificação.

Síntese da dispersão aquosa de poliuretano (PUD)

A dispersão aquosa de poliuretano (PUD) foi preparada através do processo do pré-polímero, utilizando-se um balão de três bocas com capacidade de 250 mL apropriado para polimerização e equipado com uma manta de aquecimento, um agitador mecânico, um termômetro, um condensador para refluxo e atmosfera de nitrogênio. PPG 1000, PPG 2000, DMPA e IPDI (NCO/OH = 2,3) foram adicionados ao reator na presença de DBDLT e a mistura reacional foi aquecida até 70-75 °C. Esta temperatura foi mantida até que a quantidade teórica de grupos NCO residual fosse atingida, calculada de modo que todos os grupos hidroxila reajam com os grupos isocianato. O teor de grupos NCO do pré-polímero foi determinado através do método de titulação com n-dibutilamina^[11]. Foi então obtido um pré-polímero com grupos NCO terminais. O pré-polímero foi resfriado até 50 °C e foi adicionada TEA a fim de neutralizar os grupos COOH do DMPA. O pré-polímero neutralizado foi então disperso em água e logo após foi adicionado o extensor de cadeia (HZ). A dispersão aquosa assim obtida contém 25% de sólidos totais e pH na faixa de 7,5. A Tabela 1 apresenta a formulação que deu origem à dispersão aquosa.

Tabela 1. Formulação (% em massa) da dispersão aquosa de poliuretano^a.

| IPDI ^a | PPG 1000 | PPG 2000 | DMPA | TEA | H ₂ O | HZ |
|-------------------|-------------|-------------|------|------|------------------|------|
| 8,37 | 4,96 | 9,27 | 0,92 | 0,70 | 74,72 | 1,06 |

^a0,01 % of DBDLT baseado nas quantidades de IPDI, PPG e DMPA.

Preparação dos nanocompósitos (CPUD's)

Nanocompósitos (CPUD's) contendo 1, 3 e 5% em massa de argila foram obtidos misturando-se uma dispersão aquosa de argila previamente preparada com PUD. A dispersão aquosa de argila (5% em massa) foi preparada em temperatura ambiente através de agitação vigorosa por 24 horas. Os filmes de poliuretano puro (PUD) e nanocompósitos (CPUD 1%, CPUD 3% e CPUD 5%), com espessura média de 1 mm, foram produzidos por vazamento das dispersões em moldes de Teflon®, secagem em temperatura ambiente por 1 semana e pós-cura em estufa à 60 °C por 24 h.

Caracterização

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os experimentos de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foram realizados em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000. Os espectros dos filmes foram obtidos usando-se a técnica ATR (Reflexão Total Atenuada) a partir de 32 varreduras com uma resolução de 4 cm⁻¹.

Difração de raios X (XRD)

A difração de raios X foi realizada em difratômetro de raios X modelo PW 3710 (Philips) com alvo de cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e equipado com filtro de Ni. Foram feitas varreduras a partir de $2\theta = 3,505$ até $9,995$ com uma taxa de $0,01^\circ \text{min}^{-1}$.

Propriedades Mecânicas

Uma máquina de tensão universal (EMIC-DL3000) foi usada para medir a resistência à tração e alongamento na ruptura de acordo com a norma ASTM D638. Para cada amostra foi reportado um valor médio de três corpos de prova. O desvio padrão calculado para os parâmetros obtidos foi sempre menor que 5%.

Espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS)

As curvas de espalhamento SAXS foram coletadas usando a linha SAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Brasil). O feixe de fótons usado na linha SAXS do LNLS vem de um dos doze magnetos que altera o caminho do feixe eletrônico no anel. O feixe branco é extraído do anel através de um caminho de alto vácuo. Depois de passar por uma fina janela de berílio, o feixe é monocromatizado ($\lambda = 1,608 \text{ \AA}$) e horizontalmente focalizado por um cristal curvo de silício monocristalino. O foco é localizado no plano de detecção. O plano de reflexão é o (111), o ângulo assimétrico, a faixa de energia e a resolução ($E/\Delta E$) usados foram respectivamente iguais a 10° , 6-12 keV ($1-2 \text{ \AA}$) e 1000 para uma típica distância detector-amostra. Um detector sensível a raios X (PSD) e um analisador multicanal foram usados para determinar a intensidade SAXS. A intensidade de espalhamento, $I(q)$, foi experimentalmente determinada como função do vetor "q" cujo módulo é dado por: $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta)$,

onde λ é o comprimento de onda do feixe de raios X e θ é a metade do ângulo de espalhamento. Condições de análise: comprimento de onda = $1,608 \text{ \AA}$, tempo de coleta = 600 s; distância detector-amostra = 540,6 mm. Os espectros foram corrigidos quanto ao background (espectro parasita) e a não homogeneidade do detector.

Resultados e Discussão

FTIR foi utilizado para fazer a identificação da estrutura química do poliuretano puro e também do poliuretano modificado com a argila. A Figura 1, na qual foram assinaladas as principais bandas, apresenta os espectros de FTIR do poliuretano puro (PUD) e de CPUD 5%. As bandas foram identificadas de acordo com Chattopadhyay et al.^[11] conforme aparece na Tabela 2.

A ausência da absorbância em torno de 2267 cm^{-1} mostrou que os grupos NCO livre do pré-polímero foram consumidos na reação de extensão de cadeia. A banda correspondente ao

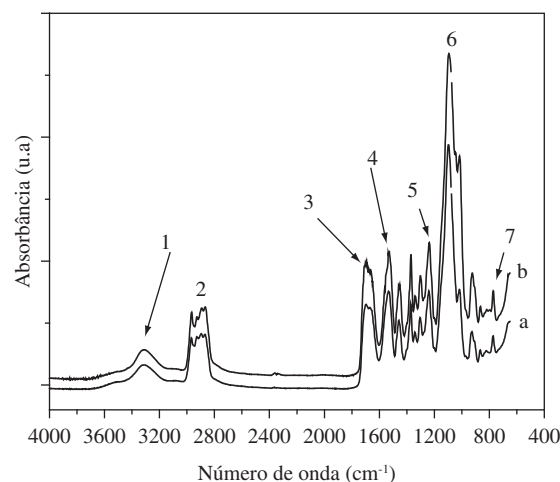


Figura 1. a) Espectros de FTIR referentes ao poliuretano puro (PUD); e b) nanocompósito CPUD 5%. Bandas de absorção identificadas na Tabela 2.

Tabela 2. Principais bandas identificadas no espectro de FTIR de PUD e CPUD 5%

| Banda | Frequência (cm ⁻¹) | Associada com |
|-------|--------------------------------|---|
| 1 | 3309 | 3150-3600 cm ⁻¹ (estiramento NH) |
| 2 | 2896 | 2800-3000 cm ⁻¹ (estiramento CH) |
| 3 | 1698 | 1600-1760 cm ⁻¹ (amida I: estiramento C=O) |
| 4 | 1528 | 1540 cm ⁻¹ (amida II: $\delta_{\text{N,H}} + \nu_{\text{C,N}} + \nu_{\text{C,C}}$) |
| 5 | 1236 | 1226-1292 cm ⁻¹ (amida III: $\nu_{\text{C,N}}$) |
| 6 | 1098 | 1105 cm ⁻¹ (estiramento C-O-C do éter) |
| 7 | 772 | 766 cm ⁻¹ (amida IV) |

estiramento de grupos N-H livre próximo a 3500 cm^{-1} não foi observada, a não ser por um pequeno ombro. Esse fato indica a presença de ligações de hidrogênio em praticamente todos os grupos N-H. Estas ligações de hidrogênio podem ser formadas pelos grupos N-H das ligações uretano ou uréia e as ligações éter do segmento macio (mistura de fases) ou podem ser formadas pelos grupos N-H das ligações uretano ou uréia e grupos carbonila dos próprios segmentos uretano ou uréia (segregação de fases). No caso de sistemas de dispersões aquosas de poliuretano, nos quais o DMPA foi incorporado, ainda existe a possibilidade desse tipo de ligação de hidrogênio ocorrer com os grupos carboxílicos do DMPA^[12]. A região próxima à 1046 cm^{-1} no espectro correspondente ao CPUD se mostra mais proeminente que a mesma região no espectro associado ao PUD. Tal fato sugere a presença de uma banda vibracional correspondente ao estiramento Si-O da argila^[13] no CPUD que, além de fraca (devido a concentração baixa de argila), coincide parcialmente com a absorção em 1098 cm^{-1} .

A análise do espectro de FTIR na região da carbonila em poli(éter-uretanos) possibilita distinguir entre as duas opções de ligações de hidrogênio do grupo N-H. Seymour et al.^[14], em um dos primeiros estudos envolvendo ligações de hidrogênio em poliuretanos segmentados, reportou a possibilidade da banda da carbonila da ligação uretano de poli(éter-uretanos) se dividir em duas. A banda em 1725 cm^{-1} atribuída ao grupo C=O livre e, se C=O participa de ligação de hidrogênio, uma segunda banda em frequência mais baixa ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) podem ser observadas. A fim de se analisar melhor essa região, foi feita a deconvolução da banda na região da carbonila para PUD e CPUD 5%. Essa deconvolução deu origem a quatro curvas conforme está mostrado nas Figuras 2 e 3. De acordo com Wen et al.^[12], a banda correspondente aos grupos carbonila derivados do DMPA com ligação de hidrogênio, absorvem em 1470 cm^{-1} e por isso não foram considerados nesta deconvolução. A Tabela 3 apresenta os parâmetros retirados a partir das curvas destas figuras.

A razão $A_{\text{HCO}}/A_{\text{FCO}}$ (área sob a banda de carbonila ligada/área sob a banda de carbonila livre), serve como índice do grau com que o grupo carbonila participa das ligações de hidrogênio e, quando comparado com outros sistemas, dá uma idéia do grau de separação de fases. Diversos autores^[15-17] definiram essa razão para os grupos carbonila do uretano como "R". Desse modo, quanto maior a proporção de carbonilas ligadas ou quanto menor a proporção de carbonilas livres, maior será o valor de R indicando um grau de separação de microfases maior.

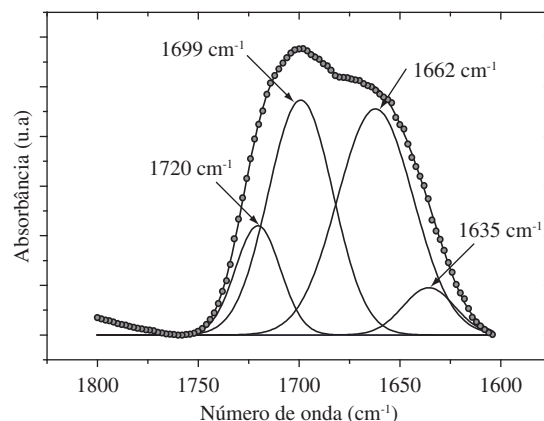


Figura 2. Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento CO para o poliuretano puro (PUD).

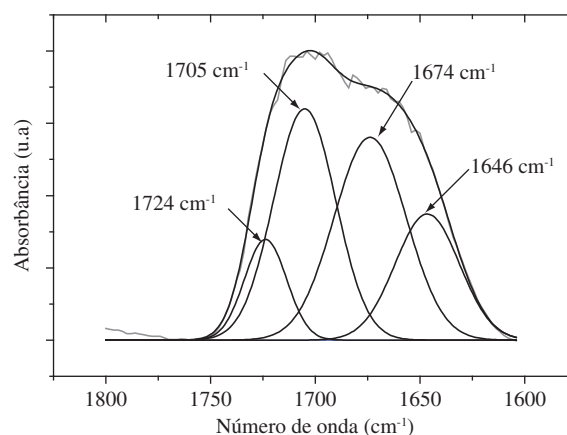


Figura 3. Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento CO para o nanocompósito CPUD 5%.

A partir da análise de FTIR ficou demonstrado que há formação de uréia durante a síntese do poliuretano, que pode então ser caracterizado como poli(éter-uretano-uréia). Neste caso, o valor de R se caracteriza pela razão $A_{\text{HCO}}/A_{\text{FCO}}$ referente ao somatório das carbonilas dos grupos uréia e dos grupos uretano. Os resultados apresentados na Tabela 3, que mostram um maior valor de "R" para o nanocompósito do que aquele para o polímero puro, está em desacordo com Pattanayak et al.^[8]. Estes autores concluíram que, no poli(éter-uretano), a presença da argila impedia a ligação de hidrogênio entre os segmentos rígidos, contribuindo no sentido de perturbar a separação de microfases do poliuretano, reduzindo o grau de separação de fase do sistema^[13]. O valor mais elevado de "R" para os nanocompósitos produzidos neste trabalho (como mostrado na Tabela 3) em relação ao

Tabela 3. Parâmetros retirados a partir das curvas obtidas com a deconvolução das bandas na região C=O referente ao poliuretano puro (PUD) e ao nanocompósito CPUD 5%.

| | Uréia ligada | Uréia livre | Uretano ligado | Uretano livre | R |
|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----|
| PUD | 1635 cm^{-1} | 1662 cm^{-1} | 1699 cm^{-1} | 1720 cm^{-1} | 0,8 |
| Área | 1,52 | 10,72 | 9,49 | 3,07 | |
| CPUD 5% | 1646 cm^{-1} | 1674 cm^{-1} | 1705 cm^{-1} | 1724 cm^{-1} | 1,2 |
| Área | 6,71 | 12,11 | 11,89 | 3,51 | |

poliuretano puro pode ser relacionado à formação de ligações de hidrogênio entre a superfície polar da argila e os grupos polares do poliuretano. Neste caso, o valor de R para o nanocompósito estaria levando em conta também essas interações e o valor real que representa o índice de ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos seria inferior àquele medido pelo procedimento adotado (dados de FTIR) e possivelmente até menor que os valores de “R” para o polímero puro.

XRD é uma técnica poderosa para se observar o grau de dispersão da argila e também o grau de desordem da estrutura da argila em nanocompósitos de poliuretano dentre outros polímeros. Geralmente reflexões intensas na faixa de $2\theta = 3-10^\circ$ indicam um sistema intercalado ordenado com camadas alternadas polímero/silicato. Por outro lado, quando se alcança a esfoliação, isto é, quando camadas individuais de silicato (1 nm de espessura) estão dispersas homogênea-mente na matriz, os difratogramas de XRD não apresentam picos para valores de 2θ nesta mesma faixa de ângulo devido a perda da identidade estrutural da argila. Experimentos de XRD para nanocompósitos poliméricos envolvem também o acompanhamento da variação do espaçamento basal da argila (d_{001}), calculado através da lei de Bragg, como medida da eficiência da intercalação do polímero entre as camadas da argila. A Figura 4 mostra a curva de difração de raios X na região de ângulos $2\theta = 3$ a 10° referente ao nanocompósito com diferentes teores de argila além da montmorilonita não modificada ($\text{Na}^+\text{-MMT}$).

As curvas de XRD desses materiais demonstram a perda gradual do pico característico da montmorilonita com a redução do teor de argila. Esse resultado pode ser atribuído tanto à desarticulação do empilhamento das camadas da argila (esfoliação), quanto à presença dominante de material amorfo (matriz de poliuretano). Para a amostra com 5% de argila (CPUD 5%), cuja curva ainda apresentou o pico correspondente ao espaçamento d_{001} da argila, verificou-se o deslocamento da posição do mesmo para um valor de 2θ um pouco mais baixo em relação à montmorilonita pura. Tal deslocamento indica uma pequena expansão basal da argila e su-

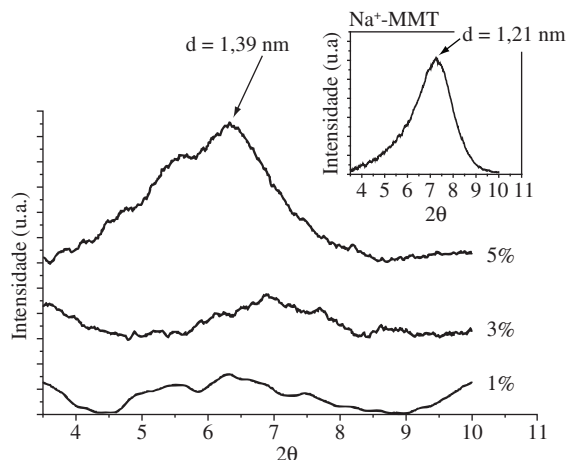


Figura 4. Curvas de difração de raios-X para CPUD 1%, 3% e 5%. Acima a curva de difração de raios-X referente a MMT pura.

gere a ocorrência, na amostra CPUD 5%, de intercalação do polímero nas galerias da argila. A presença de uma estrutura não totalmente esfoliada, ao contrário da esperada separação das camadas devido à hidratação, pode ser relacionada com o fenômeno chamado de reverso da esfoliação^[18], no qual as nanopartículas retornam ao seu empilhamento próximo do original, devido a uma segregação entre as fases polimérica e inorgânica durante o processo de formação do filme, isto é, a parte orgânica constituída pelo poliuretano e as partículas de silicato se localizam em fases diferentes.

Para as amostras com 3 e 1% de argila, a presença de picos de difração de raios X pouco definidos na faixa de $2\theta = 3$ a 10° pode ser um indício que parte da argila tenha sofrido esfoliação. Tal possível resultado exige o uso de outras técnicas de análise, como o espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS), para prover maiores informações sobre a nanoestrutura dos materiais (como será visto a seguir).

De acordo com Ray et al.^[19], a partir dos difratogramas de XRD, pode-se estimar o tamanho do cristalito (D) das camadas de silicato laminado intercaladas para cada nanocompósito, utilizando-se a equação de Scherrer, isto é, D é dado por (1):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

onde k é uma constante (de valor geralmente = 0,9), λ é o comprimento de onda dos raios X (0,154 nm), β é a largura do pico XRD (em radianos) e é medido pela largura total na metade do máximo, e θ é a posição do pico de XRD. Apesar da baixa cristalinidade apresentada nos difratogramas da Figura 4, foram calculados valores aproximados de D para cada amostra, a partir de curvas suavizadas (não mostradas) nas quais foi evidenciado o pico residual característico da montmorilonita. Tais valores estão apresentados na Tabela 4. Ficou estabelecido que o tamanho do cristalito, isto é, a espessura (d argila \approx D) das camadas empilhadas de silicato dispersas nos nanocompósitos tende a ser menor para o teor mais baixo de argila. Dividindo o valor de D pelo valor de $d_{(001)}$ de cada nanocompósito, pode-se estimar o número de camadas individuais de silicato empilhadas. Esses valores também estão apresentados na Tabela 4. Esta análise ilustrativa sugere que concentrações mais baixas de argila, no caso 1%, permitem a manutenção de uma dispersão mais eficiente do componente inorgânico na matriz polimérica, restringido eventos relacionados com a re-agregação dos nanocomponentes durante a formação do filme.

Tabela 4. Parâmetros característicos para os nanocompósitos CPUD (5, 3 e 1%).

| Parâmetros característicos/ conteúdo em massa de argila | 5% | 3% | 1% |
|--|-------------|-------------|-------------|
| $d_{(001)}$ (nm) | 1,39 | 1,33 | 1,4 |
| D (nm) | 3,68 | 4,17 | 3,04 |
| $D/d_{(001)}$ | 2,6 | 3,1 | 2,1 |
| Nº de lâminas empilhadas | \approx 3 | \approx 3 | \approx 2 |

Uma segunda fase de dimensões coloidais em uma matriz de densidade eletrônica constante apresenta espalhamento de raios X de baixo ângulo se existir diferenças na densidade eletrônica entre as fases. SAXS, como técnica analítica, envolve medir a intensidade dos feixes espalhados em função do ângulo definido pela direção do feixe de raios X incidente. Neste trabalho, SAXS foi usado para prover informações relacionadas com o efeito da presença da argila na estrutura dos domínios do poliuretano. A Figura 5 mostra as curvas de espalhamento SAXS para poliuretanos sem argila e contendo 5% em massa de argila. A curva de espalhamento referente ao poliuretano puro (PUD) mostra um pico de espalhamento em valores de q (vetor espalhamento) em torno de $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, indicando a presença de uma fonte de espalhamento na amostra que pode ser relacionada com a distância (L) entre domínios do poliuretano através da aplicação da equação de Bragg:

$$L = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (2)$$

Onde q_{\max} é o valor do vetor espalhamento “ q ” para o máximo do pico de espalhamento.

A curva de espalhamento referente ao poliuretano com argila (CPUD 5%) na Figura 5 mostra que o pico de espalhamento referente à presença de separação de microfases no poliuretano puro não é mais visível, indicando que a argila contribuiu para gerar uma reestruturação das microfases do polímero no sentido de produzir sistemas com separação de fase menos proeminente.

Para se determinar a presença ou não e a possível posição de picos de espalhamento SAXS obscurecidos pelo background (como observado na curva de espalhamento referente ao CPUD 5%), um procedimento matemático foi usado para filtrar os dados de espalhamento relacionados com a difração de Bragg dentro de um background devido ao espalhamento tipo Guinier. Este procedimento matemático envolveu ajustar, à curva experimental, uma combinação de fatores ligados a um decaimento exponencial (espalhamento de Guinier) e uma função Gaussiana (capaz de identificar os picos de di-

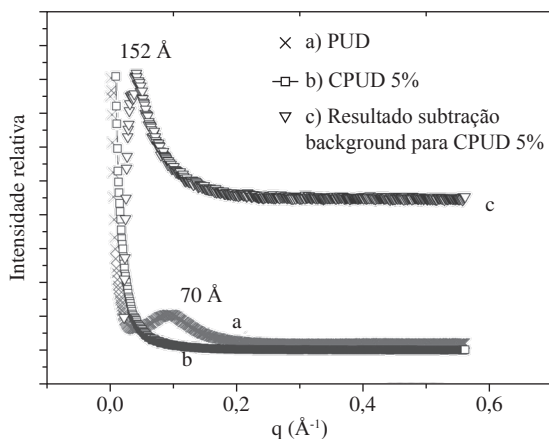


Figura 5. Curvas de espalhamento SAXS para a) PUD; b) CPUD 5%; e c) após subtração do background (espalhamento de Guinier) para CPUD 5%.

fração de Bragg)^[20]. Na Figura 5 é exibido o resultado da subtração entre a curva original do CPUD 5% e a curva referente ao background derivado do espalhamento tipo Guinier. Este procedimento se mostrou bem sucedido em revelar mais claramente um pico de difração em valores de $q = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$. Tal valor de q pode ser convertido em distância através da equação de Bragg (2), que resulta em uma distância entre centros de espalhamento de 152 \AA . Esta distância é bem superior àquela observada para a distância entre domínios no poliuretano puro PUD (70 \AA). Assim, este fato combinado com a observação da baixa intensidade de espalhamento do pico (que só foi bastante intensificada após o procedimento matemático descrito acima) permite sugerir que os centros de espalhamento detectados na amostra CPUD 5% se referem à distância entre partículas de argila esfoliadas. Os valores de distância entre partículas esfoliadas são coerentes com valores medidos para outros sistemas^[21] e indicaram que a adição de argila no PUD gerou um sistema com partículas intercaladas e esfoliadas. Através da combinação das técnicas de XRD e SAXS, foram reveladas informações relevantes sobre a morfologia dos nanocompósitos poliuretano/argila investigados no presente trabalho. Entretanto, para a observação direta da morfologia, dispersão e tamanho das partículas de argila deve ser utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A Figura 6 revela como a presença das partículas de argila altera as propriedades mecânicas de PUD. A Tabela 5 reúne os valores de módulo, tensão na ruptura e alongamento

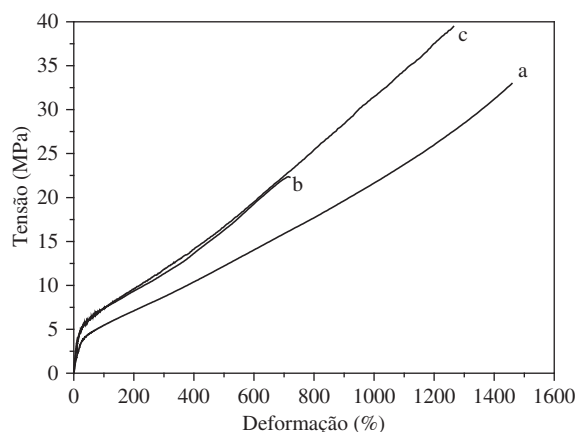


Figura 6. Curvas de tensão-deformação para a) PUD; b) CPUD 5%; e c) CPUD 1%.

Tabela 5. Parâmetros mecânicos de PUD, CPUD 5% e CPUD 1%

| | Módulo (MPa) | Tensão na ruptura (MPa) | Alongamento na ruptura (%) |
|----------------------|--------------|-------------------------|----------------------------|
| PUD | 24 | 33 | 1457 |
| Desvio padrão | 4,401 | 2,480 | 4,947 |
| CPUD 5% | 133 | 22 | 725 |
| Desvio padrão | 4,315 | 1,286 | 5,485 |
| CPUD 1% | 56 | 39 | 1194 |
| Desvio padrão | 3,600 | 1,930 | 2,455 |

na ruptura que foram coletados durante os ensaios mecânicos de filmes do polímero puro e nanocompósitos com 5 e 1% de argila.

Essas partículas atuam no módulo da mesma maneira que um aumento da fração em massa do domínio rígido e ao mesmo tempo impõe uma barreira à mobilidade das cadeias dos segmentos macios reduzindo o alongamento. No caso das amostras com 5% de argila, a redução do valor da tensão na ruptura pode ser indicativa do impedimento da formação de ligações de hidrogênio no interior do domínio rígido do nanocompósito, conforme foi discutido durante os experimentos de FTIR. Além disso, alguns aglomerados de argila podem estar atuando como defeitos no material.

A Figura 6 demonstra que a redução do teor de argila para 1% conseguiu restringir o processo de re-agregação da argila e promover um aumento significativo no módulo de PUD e também da tensão na ruptura, apresentando uma redução não tão significativa do alongamento. Finalmente, a grande vantagem dos nanocompósitos em relação aos compósitos convencionais é que os primeiros conseguem promover aumentos no módulo e resistência sem perder as características elásticas do polímero original^[22]. Os testes mecânicos enfatizaram que isso só é possível quando se consegue uma esfoliação razoável da argila e essa esfoliação também está relacionada com o teor de argila empregado. A adição de 1% de argila promoveu aumentos no módulo e tensão na ruptura de cerca de 230% e 20% respectivamente. Acima de 1% de argila, a tensão na ruptura diminui provavelmente devido à agregação da argila na matriz de poliuretano.

Conclusões

O presente trabalho demonstrou a possibilidade de se produzir poliuretanos e nanocompósitos utilizando-se água como solvente. Neste momento em que existe uma preocupação crescente com os problemas ambientais esse tipo de síntese é de alta relevância. Através de experimentos de FTIR e SAXS foi sugerido que a presença da argila interfere nas ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos diminuindo a segregação de micro-fases. Os experimentos de XRD e SAXS indicaram que houve esfoliação parcial da argila na matriz de poliuretano. Vale a pena lembrar que é necessária a utilização da técnica de microscopia eletrônica de transmissão para demonstrar este tipo de morfologia. Foi observado que a inserção de 1% em massa de argila no poliuretano gera materiais com propriedades mecânicas interessantes com módulos e tensões na ruptura cerca de 230 e 20% mais elevadas que as do polímero puro respectivamente e sem redução significativa do alongamento na ruptura.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, FAPEMIG e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas/Brasil) pelo uso da técnica SAXS.

Referências Bibliográficas

1. Ayres, E. - “*Desenvolvimento de Poliuretanos Modificados a partir da Inserção de Entidades Inorgânicas*”, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia da UFMG (2002).
2. Wicks, Z. W. Jr.; Wicks, D. A. & Rosthauser, J. W. - Progress in organic coatings, **44**, p.161 (2002).
3. Mirgel, V. - Progress in Organic Coatings, **22**, p.273 (1993).
4. Delpech, M. C. & Coutinho, F. M. B. - Polymer Testing, **19**, p.939 (2000).
5. Coutinho, F. M. B. & Delpech, M. C. - Polymer degradation and Stability, **70**, p.49 (2000).
6. Jang, Y. J.; Jhon, Y. K.; Cheong, I. W. & Kim, J. H. - Colloids and Surfaces, **196**, p.135 (2002).
7. Noble, K. L. - Progress in Organic Coatings, **32**, p.131 (1997).
8. Pattanayack, A. & Jana, S. C. - Polymer, **46**, p.3275 (2005).
9. Lagaly, G.; Reese, M. & Abend, S. - Applied Clay Science, **14**, p.83 (1999).
10. Quirk, J. P. - Langmuir, **13**, p.6241 (1997).
11. Chattopadhyay, D. K.; Sreedhar, B. & Raju, K. V. S. N. - Polymer, **47**, p.3814 (2006).
12. Wen, T. C.; Wang, Y. J.; Cheng, T. T. & Yang, C. H. - Polymer, **40**, p.3979 (1999).
13. Lee, H. T. & Lin, L. H. - Macromolecules, **39**, p.6133 (2006).
14. Seymour, R. W.; Estes, G. M. & Cooper, S. L. - Macromolecules, **3**, p. 579 (1970).
15. Wang, C. B. & Cooper, S. L. - Macromolecules, **16**, p.775 (1983).
16. Tien, Y. I. & Wei, K. H. - Macromolecules, **34**, p.9045 (2001).
17. Pattanayak, A. & Jana, S. C. - Polymer, **46**, p.5183 (2005).
18. Ellis, T. S. - Polymer, **44**, p.6443 (2003).
19. Ray, S. S.; Yamada, K.; Masami, O. & Ueda, K. - Polymer, **44**, p.857 (2003).
20. Koo, C. M.; Ham, H. T. & Kim, S. O. - Macromolecules, **35**, p.5116 (2002).
21. Ray, S. S. & Okamoto, M. - Prog. Polym. Sci., **28**, p.1539 (2003).
22. Le Baron, P. C.; Wang, Z. & Pinnavaia, T. J. - Applied Clay Science, **15**, p.11 (1999).

Enviado: 28/02/07

Reenviado: 19/05/07

Aceito: 16/06/07