

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO REFORÇADO COM NANOCRISTAIS DE
CELULOSE**

Rogério Prativiera

São Carlos
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO REFORÇADO COM NANOCRISTAIS DE
CELULOSE

Rogério Prativiera

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dr^a Alessandra de Almeida Lucas

Coorientadora: Dr^a Rosario Elida Suman Bretas

Agência financiadora: CAPES

São Carlos

2014

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P912o Prativiera, Rogério
Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliuretano termoplástico reforçado com nanocristais de celulose / Rogério Prativiera. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
185 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Nanocristais de celulose. 2. Poliuretano termoplástico. 3. Nanocompósitos. 4. Tratamento superficial. 5. Percolação. I. Título.

DEDICATÓRIA

Aos meus amados pais, Sérgio Prativiera (em memória) e Elisabeth H. Prativiera, que proporcionaram o melhor para eu alcançar meus objetivos e ser quem eu sou hoje.

À minha querida esposa, Daniane C. C. Vitte Prativiera, pelo incentivo, apoio e amor durante todos esses 18 anos de convivência e meu filho tão querido e amado, Davi Prativiera.

À todos aqueles de boa vontade que participam da construção de um Mundo Bem Melhor.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2010)

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2007)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
ROGÉRIO PRATAVIERA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 15 DE JULHO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:

Alessandra de Almeida Lucas
Profa. Dra. ALESSANDRA DE ALMEIDA LUCAS

Orientadora

PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN

PPG-CEM/UFSCar

Ademar Collà Ruvolo Filho
Prof. Dr. ADHEMAR COLLÀ RUVOLO FILHO

PPG-CEM/UFSCar

Antonio José Felix de Carvalho
Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ FELIX DE CARVALHO

SMM/EESC/USP

Juliano Marini
Prof. Dr. JULIANO MARINI

UNIFEI / Itabira

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado a oportunidade e o privilégio de viver ao lado de seres especiais nesta vida.

Aos meus pais, Sérgio Prativiera (em memória) e Elisabeth Hernandes Prativiera, e meu irmão, Alexandre Prativiera, pelo amor, carinho, conselhos e incentivos durante todos esses anos.

À minha esposa, Daniane Cassandra Costa Vitte Prativiera, pelo incentivo, apoio e amor durante todos esses 18 anos de convivência, ao meu filho, Davi Prativiera, por me permitir sentir um amor tão grande que ainda não havia sentido.

Às minhas queridas orientadoras Alessandra de Almeida Lucas e Rosario Elida Suman Bretas pela orientação, apoio e compartilhamento de ideias para a realização deste trabalho. Aos co-orientadores de Estrasburgo Luc Avérous e Eric Pollet pelas experiências profissionais e pessoais proporcionadas.

Às empresas Orion Madeira Balsa e *International Paper* do Brasil pelo fornecimento de balsa e polpa de eucalipto para a obtenção de Nanocristais de Celulose.

À CAPES, através da Rede Nanobiotec Brasil pela concessão da bolsa.

À UFSCar, DEMa e PPG-CEM pela infra-estrutura oferecida.

Ao Prof. Antonio José Félix de Carvalho e à USP pelo suporte no preparo de amostras.

Aos meus colegas Aline Silva, César Beatrice, Wilson Neto, João Paulo, André Marcomini, Pablo Muñoz, Daniel Horácio, Talyta Torrezan, Kaori Shiya, pela convivência e auxílio. Em especial à Carolina Morelli, pelo auxílio no desenvolvimento do processo de extração dos Nanocristais de Celulose, discussão de ideias e resultados, Juliano Marini e Bruno Bernardes pelo companheirismo e desenvolvimento do trabalho no Brasil e na França.

Aos técnicos de laboratório Lourival, Fernando, Osvaldo pelos treinamentos em alguns equipamentos utilizados e pela paciência prestada durante esses quatro anos. Aos colegas e técnicos de laboratório da França, em especial à Chheng.

Aos funcionários e docentes do DEMa/UFSCar, que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho.

À Juliana Olivato, Thaise Koplín, e outros tantos brasileiros que conheci em Estrasburgo, e a todos os meus amigos que me proporcionam ótimos momentos.

“Nas grandes batalhas da vida,
o primeiro passo para a vitória
é o desejo de vencer.”

Mahatma Gandhi

RESUMO

Neste trabalho o potencial de reforço de Nanocristais de Celulose (NCC) em uma matriz de poliuretano termoplástico com matéria prima parcialmente de fonte renovável (Bio-TPU) foi avaliado. Os nanocompósitos foram obtidos no estado fundido e por solução. Os NCC utilizados foram obtidos por hidrólise ácida da polpa Kraft de eucalipto previamente branqueada, e foram utilizados depois de liofilizados e após tratamento superficial. Dois tipos de tratamentos superficiais foram realizados: enxertia de polímeros e enxertia de oligômeros. As características estruturais, geométricas, teor de cristalinidade e estabilidade térmica dos NCC antes e após o tratamento superficial foram determinados por técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difratometria de raio-x de alto ângulo (WAXD) e análise termogravimétrica (TGA), respectivamente. Apenas a enxertia de oligômeros pôde ser comprovada por FTIR. Os Nanocompósitos foram preparados com frações mássicas de NCC variando de 0,1 a 5,0 % (m/m) e foram avaliados quanto às propriedades reológicas em regime permanente e oscilatório para determinar o nível de dispersão dos NCC no TPU. Todos apresentaram boa mistura por solução. No estado fundido apenas os NCC tratados apresentaram boa mistura. A deformação e a recuperação elástica dos nanocompósitos no estado fundido foram analisadas em ensaios reológicos de fluência. A morfologia foi avaliada por espalhamento de raio-x a baixo ângulo (SAXS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo possível verificar que a inclusão de NCC não alterou a conformação do TPU. Os nanocompósitos também foram caracterizados quanto às suas propriedades: i) mecânicas (testes de tração), ii) térmicas ((DSC) e TGA), iii) termomecânicas (análise termo dinâmico mecânica (DMTA)) e iv) óticas. Os nanocompósitos obtidos com 5 % de reforço apresentaram melhor desempenho e comparando-se os resultados dos nanocompósitos obtidos no estado fundido e por solução conclui-se que o desempenho de ambos foi similar.

Palavras Chave: Nanocristais de celulose; poliuretano termoplástico; nanocompósitos; tratamento superficial; percolação; estado fundido.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF TPU/CNC NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

In this study the potential of cellulose nanocrystals (CNC) as a reinforcement of a thermoplastic polyurethane partially obtained from renewable sources (Bio-TPU) was investigated. The nanocomposites were obtained in the melt state and from solution casting. The CNC were obtained from acid hydrolysis of eucalyptus kraft pulp. They were freeze dried and used with and without surface treatment. Two types of surface treatment were employed: polymer grafting and oligomers grafting. Only the effectiveness of the second treatment could be confirmed by FTIR. CNC' structural and geometric characteristics, crystallinity degree and thermal stability were determined by infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), wide angle X-ray diffraction (WAXD) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. The concentrations of CNC were varied between 0.1 and 5.0 wt %. The rheological properties of the nanocomposites were evaluated in the steady state and oscillatory measurements in order to evaluate the level of dispersion CNCs in TPU. The nanocomposites obtained by solution casting showed good dispersion. In the melt state, only those obtained with treated CNC showed good dispersion. The deformation and elastic recovery of the nanocomposites tests in the melt state were evaluated through creep and constrained recoil rheological essays. Their morphologies were studied by small angle X-ray scattering (SAXS) and scanning electron microscopy (SEM). It was possible to prove the inclusion of CNC in TPU did not change its conformation. The nanocomposites were also characterized according to their: i) mechanical properties, through tensile tests, ii) thermal properties, by using differential scanning calorimetry (DSC) and TGA, iii) thermo-mechanical properties, evaluated by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and iv) optical properties, through opacity the nanocomposites with 5.0 wt % of CNC shown better performance and similar results were found from solution casting and melt state processing techniques.

Key words: Cellulose nanocrystals; thermoplastic polyurethane; nanocomposites; surface treatment; percolation; melting state.

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| BANCA EXAMINADORA..... | i |
| AGRADECIMENTOS | iii |
| RESUMO | v |
| SUMÁRIO | ix |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | xiii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xv |
| SÍMBOLOS E ABREVIACÕES | xxi |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 OBJETIVOS..... | 5 |
| 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 7 |
| 3.1 Poliuretano Termoplástico (TPU)..... | 7 |
| 3.2 Fibra vegetal | 14 |
| 3.2.1 Balsa (<i>Ochroma lagopus</i>)..... | 17 |
| 3.2.2 Eucalipto (<i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Eucalyptus urophylla</i>) | 18 |
| 3.2.3 Algodão comercial..... | 18 |
| 3.3 Celulose | 19 |
| 3.4 Nanocristais de celulose (NCC) | 19 |
| 3.5 Obtenção dos Nanocristais de Celulose | 21 |
| 3.6 Tratamentos químicos..... | 26 |
| 3.6.1 Enxertia de polímeros..... | 26 |
| 3.6.1.1 Grafting onto | 26 |
| 3.6.1.2 Grafting from | 27 |
| 3.7 Nanocompósitos poliméricos | 28 |
| 3.8 Espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS)..... | 46 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 51 |
| 4.1 Materiais | 51 |
| 4.2. Métodos..... | 53 |
| 4.2.1 Fluxograma | 54 |
| 4.2.2 Obtenção dos NCC de balsa, eucalipto e algodão | 54 |
| 4.2.3 Caracterização dos NCC..... | 57 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 4.2.3.1 | Presença de lignina e hemicelulose | 57 |
| 4.2.3.2 | Cristalinidade | 57 |
| 4.2.3.3 | Resistência térmica | 58 |
| 4.2.3.4 | Caracterização morfológica | 58 |
| 4.2.4 | Tratamento químico superficial | 58 |
| 4.2.4.1 | Rota 1 - NCC + Pré-polímero (2 etapas) | 59 |
| 4.2.4.1.1 | Pré-polímero 1 | 59 |
| 4.2.4.1.2 | Pré-polímeros 2 e 3 | 60 |
| 4.2.4.2 | Rota 2 – NCC + Oligômero (1 etapa) | 61 |
| 4.2.5 | Obtenção dos nanocompósitos | 61 |
| 4.2.5.1 | Filmes obtidos por solução | 62 |
| 4.2.5.2 | Reometria de Torque | 62 |
| 4.2.6 | Caracterização dos nanocompósitos e do TPU puro | 63 |
| 4.2.6.1 | Análises térmicas (TGA e DSC) | 63 |
| 4.2.6.2 | Ensaio reológicos | 64 |
| 4.2.6.3 | Ensaio mecânico sob tração | 65 |
| 4.2.6.4 | Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA) | 66 |
| 4.2.6.5 | Espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS) | 66 |
| 4.2.6.6 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 67 |
| 4.2.6.7 | Opacidade | 68 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 69 |
| 5.1 | Obtenção de NCC e comprovação da eficiência dos ataques químicos utilizados | 69 |
| 5.2 | Produtividade da obtenção dos NCC de Balsa, Eucalipto e Algodão | 70 |
| 5.3 | Teor de cristalinidade do NCC –Eucalipto | 72 |
| 5.4 | Razão de aspecto média (L/d) | 73 |
| 5.5 | Caracterização dos NCC de Eucalipto com e sem modificação química superficial | 74 |
| 5.5.1 | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .. | 74 |
| 5.5.1.1 | Tratamento superficial – pré-polímeros | 74 |
| 5.5.1.2 | Tratamento superficial - oligômero | 79 |
| 5.5.2 | Análise de raio-x de alto ângulo (WAXD) | 81 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 5.5.3 | Análise Termogravimétrica (TGA) | 82 |
| 5.6 | Caracterização dos nanocompósitos e do TPU | 85 |
| 5.6.1 | Avaliação do comportamento térmico e estrutural do TPU | 85 |
| 5.6.1.1 | Calorimetria exploratória diferencial (DSC) | 85 |
| 5.6.1.2 | Análise Termogravimétrica (TGA) | 86 |
| 5.7 | Caracterização dos nanocompósitos de TPU/NCC obtidos por fusão..... | 88 |
| 5.7.1 | Reometria de torque e conformação de placas por compressão | 88 |
| 5.7.2 | Caracterização reológica..... | 95 |
| 5.7.2.1 | Regime permanente – Viscosidade vs Taxa de cisalhamento | 95 |
| 5.7.2.2 | Regime oscilatório – G', G'' vs Frequência | 97 |
| 5.7.2.3 | Fluência e Recuperação elástica | 101 |
| 5.7.3 | Caracterização térmica | 103 |
| 5.7.3.1 | Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) | 103 |
| 5.7.3.2 | Análise termogravimétrica (TGA) | 105 |
| 5.7.4 | Caracterização térmica dinâmico mecânica (DMTA) | 107 |
| 5.7.4.1 | Tan delta vs Temperatura | 107 |
| 5.7.4.2 | Módulo de armazenamento vs Frequência | 110 |
| 5.7.5 | Propriedades Mecânicas..... | 111 |
| 5.8 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 118 |
| 5.9 | Caracterização dos nanocompósitos de TPU/NCC obtidos por solução | 122 |
| 5.9.1 | Opacidade..... | 124 |
| 5.9.2 | Caracterização Térmica | 126 |
| 5.9.2.1 | Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) | 126 |
| 5.9.2.2 | Análise termogravimétrica (TGA) | 129 |
| 5.9.3 | Análise mecânica em tração | 131 |
| 5.9.4 | Espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS)..... | 137 |
| 6 | CONCLUSÃO | 149 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 153 |
| | APÊNDICE A | 165 |
| | APÊNDICE B | 173 |
| | APÊNDICE C | 181 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 3.1 – Velocidade relativa de reações típicas dos isocianatos [20]. | 10 |
| Tabela 3.2 – Módulo elástico, tensão e deformação na ruptura de TPU com diferentes concentrações de HS e SS. | 13 |
| Tabela 3.3 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de TPU/NCC. | 43 |
| Tabela 4.1 – Procedimento de obtenção dos NCC a partir de 60 g de serragem da madeira balsa..... | 55 |
| Tabela 5.1 – Dados das quantidades de NCC extraídos da Balsa, Eucalipto e Algodão..... | 71 |
| Tabela 5.2 – Dados para determinação do índice de cristalinidade do eucalipto e seus NCC pelo método de Segal. | 73 |
| Tabela 5.3 – Valores dos torques e temperaturas finais de processo para TPU puro e TPU/NCC sem tratamento superficial. | 90 |
| Tabela 5.4 – Valores dos torques e temperaturas finais de processo para TPU puro e TPU/NCC com tratamento superficial. | 91 |
| Tabela 5.5 – Transições vítreas dos SS e HS do TPU puro e dos nanocompósitos de TPU/NCC. | 104 |
| Tabela 5.6 – Entalpia de cristalização dos nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido..... | 105 |
| Tabela 5.7 – Dados dos ensaios mecânicos do TPU (pélete) e dos nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido. | 116 |
| Tabela 5.8 – Dados de opacidade interna e total dos filmes dos nanocompósitos de TPU/NCC obtidos por solução. | 125 |
| Tabela 5.9 – Transições vítreas dos SS e HS do TPU puro e dos filmes de nanocompósitos de TPU/NCC. | 126 |
| Tabela 5.10 – Entalpia de cristalização dos nanocompósitos obtidos por solução..... | 128 |
| Tabela 5.11 – Dados dos ensaios mecânicos dos nanocompósitos obtidos por solução..... | 135 |
| Tabela 5.12 – Valores das distâncias médias entre fases de densidade eletrônica iguais para os filmes de TPU/NCC sem tratamento superficial. | 139 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 – Ilustração de uma possível estrutura do TPU. | 11 |
| Figura 3.2 – Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV refere-se à fibra de eucalipto [28]. | 15 |
| Figura 3.3 – Cadeia molecular da celulose (Celobiose) [41]. | 19 |
| Figura 3.4 – Morfologia do NCC obtidos de a) rami [43], b) algodão [44], c) sisal [14] e d) tunicado [45]. | 20 |
| Figura 3.5 – Fotografia da suspensão aquosa de NCC obtidos de MCC observada entre polarizadores cruzados: A) sem birrefringência e B) com birrefringência [47]. | 22 |
| Figura 3.6 – Tamanho dos NCC vs tempo de hidrólise com ácido sulfúrico a 45°C [15]. | 25 |
| Figura 3.7 – Curva tensão deformação para a borracha natural reforçada com celulose e montmorilonita [56]. | 29 |
| Figura 3.8 – Representação esquemática das partículas de nanoargila e suas interações entre si e com as cadeias poliméricas [59]. | 30 |
| Figura 3.9 – Fração volumétrica no limite de percolação vs razão de aspecto de fibras aleatoriamente distribuídas [60]. | 33 |
| Figura 3.10 - Esquema de rede percolada para sistemas com NCC com diferentes razões de aspecto. Adaptada de [49]. | 33 |
| Figura 3.11 – Efeito do aumento de número de partículas por volume nas respostas viscoelásticas dos nanocompósitos [9]. | 35 |
| Figura 3.12 – (a) Nanocompósitos de PA12 com (●) 0%, (○) 0,25%, (■) 0,5%, (□) 0,75% e (▲) 1%, em massa, de MMT tratada com surfactante polar [62] e (b) Influência da temperatura na viscosidade de nanocompósitos de PBT / MMT também tratada com surfactante polar [63]. | 36 |
| Figura 3.13 – Esquema da estrutura do nanocompósito TPU/NCC com a) um sistema percolado e b) um sistema com aglomerados de NCC [66]. | 38 |
| Figura 3.14 – Módulo relativo (E/Em) em função da concentração de reforço de nanocargas de: Nanocristais de Celulose (NCC), celulose microcristalina (CMC), nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM), nanotubos de | |

| | |
|---|----|
| carbono de parede simples (NTCPS), argila organofílica e laponita, em matriz de poliuretano. E = módulo elástico do nanocompósito, E_m = módulo elástico da matriz [72]. | 41 |
| Figura 3.15 – Relação tensão contra deformação de alguns materiais [72]. | 42 |
| Figura 3.16 – Curva típica de SAXS de uma poliamida 6 corrigida em relação a fatores experimentais [86]. | 47 |
| Figura 3.17 – Padrões de espalhamento de SAXS de a) sistema com orientação aleatória e b) sistema com orientação preferencial na direção DM [92]. | 50 |
| Figura 4.1 – Estrutura química do poliol poliéster. | 51 |
| Figura 4.2 – Estrutura química do álcool oleico utilizado no tratamento superficial dos NCC. | 52 |
| Figura 5.1 – Espectrograma da madeira Balsa, Algodão, Papel cartonado de Eucalipto e seus respectivos NCC. | 69 |
| Figura 5.2 – Difratoograma de raio-x de alto ângulo do eucalipto e dos NCC de eucalipto obtido com hidrólise ácida de 1 h. | 72 |
| Figura 5.3 – Micrografias dos NCC obtidas por MET para determinação da razão de aspecto média. | 74 |
| Figura 5.4 – Espectros de FTIR do butanodiol, álcool oleico e poliol poliéster. | 75 |
| Figura 5.5 – Espectrograma do pré-polímero 1 (MDI+Poliol Poliéster) para diferentes tempos de reação. | 76 |
| Figura 5.6 – Espectrogramas dos pré-polímeros a) 2 e b) 3. | 77 |
| Figura 5.7 – Espectrograma dos NCC com e sem tratamento com o pré-polímero 3 (MDI + álcool oleico) com relação entre quantidade de grupos NCO do pré-polímero e OH livres do NCC de 10 e 100 %. | 78 |
| Figura 5.8 – Espectrograma evidenciando a reação entre MDI e NCC para tempos de reação de 0; 15 e 30 min. | 79 |
| Figura 5.9 – Espectrograma evidenciando a enxertia do oligômero na superfície do NCC. | 81 |
| Figura 5.10 – Difratoogramas dos NCC com e sem tratamento superficial com oligômero. | 82 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.11 – Termograma do pré-polímero (oligômero utilizado) e dos NCC tratados com diferentes condições de lavagem por centrifugação após o tratamento..... | 83 |
| Figura 5.12 – Curva de DSC do pélete de TPU..... | 86 |
| Figura 5.13 – Termograma do pélete de TPU..... | 87 |
| Figura 5.14 – Curvas de Torque e Curva Típica de Temperatura em função do tempo para os nanocompósitos obtidos por fusão com NCC sem tratamento superficial..... | 88 |
| Figura 5.15 – Curva de Torque e Temperatura (típica) vs Tempo para os nanocompósitos obtidos por fusão com NCC com tratamento superficial. | 90 |
| Figura 5.16 – Fotografias das placas (10 x 10 x 0,1 cm) preparadas com os nanocompósitos obtidos por fusão..... | 95 |
| Figura 5.17 – Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento do TPU em pélete e do TPU processado no misturador interno a 170°C por 10 min. | 96 |
| Figura 5.18 – Curva de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento para os materiais processados por fusão; a) TPU + NCC sem tratamento, b) TPU + NCC tratado. | 97 |
| Figura 5.19 – Curvas de G' (em preto) e G'' (em vermelho) do pélete de TPU e da matriz pura de TPU processado no Haake. | 98 |
| Figura 5.20 – Curvas de G' (em preto) e G'' (em vermelho) dos nanocompósitos de TPU com NCC sem tratamento superficial..... | 99 |
| Figura 5.21 – Curvas de G' (em preto) e G'' (em vermelho) dos nanocompósitos de TPU com NCC com tratamento superficial..... | 100 |
| Figura 5.22 – Curvas de fluência e de recuperação elástica dos nanocompósitos obtidos por fusão de TPU com a) NCC sem tratamento superficial e, b) NCC tratados. | 102 |
| Figura 5.23 – Termograma dos nanocompósitos obtidos por fusão de TPU com a) NCC sem tratamento e, b) NCC tratados..... | 106 |
| Figura 5.24 – Curva tan δ vs Temperatura da análise de DMTA para os nanocompósitos de TPU com NCC tratados..... | 107 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.25 – Variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os nanocompósitos de TPU com NCC tratados..... | 108 |
| Figura 5.26 – Esquema da estrutura molecular do TPU a) sem NCC, e b) com NCC..... | 109 |
| Figura 5.27 – Curva de Módulo de Armazenamento (E') em função da Frequência dos nanocompósitos (TPU com NCC não tratados) obtidos em reômetro de torque por fusão. | 110 |
| Figura 5.28 – Curva de Módulo de Armazenamento (E') em função da Frequência dos nanocompósitos obtidos por fusão de TPU com NCC tratados. | 111 |
| Figura 5.29 – Curvas representativas de tensão vs deformação dos nanocompósitos de TPU/NCC sem tratamento obtidos por processamento no estado fundido..... | 112 |
| Figura 5.30 – Curvas representativas de tensão vs deformação dos nanocompósitos de TPU/NCC com tratamento obtidos por processamento no estado fundido..... | 113 |
| Figura 5.31 – Módulos obtidos para os nanocompósitos obtidos por fusão com: a) 100 %; b) 300 % de deformação..... | 117 |
| Figura 5.32 – Micrografias obtidas por MEV da placa prensada de pélete de TPU fraturada criogenicamente..... | 119 |
| Figura 5.33 – Visualização de esferas na superfície dos nanocompósitos obtidos com NCC com tratamento superficial. A concentração de NCC dos nanocompósitos são, respectivamente a) 0,3 %; b) 3,0 %; c) 5,0 %; d) 5,0 %..... | 120 |
| Figura 5.34 – Presença de aglomerados de NCC sem tratamento superficial na superfície do TPU. As imagens referem-se às amostras de concentrações de NCC iguais a: a) 3,0 %; b) 5,0 %..... | 121 |
| Figura 5.35 – NCC menos aglomerado destacado no nanocompósito de TPU com 0,3 % de NCC sem tratamento superficial..... | 122 |
| Figura 5.36 – Aspecto visual dos filmes de TPU/NCC obtidos por solução i) sem tratamento superficial; ii) com tratamento superficial; a) 0 %NCC; b) 0,1 | |

| | |
|--|-----|
| %NCC; c) 0,3 %NCC; d) 0,5 %NCC; e) 1,0 %NCC; f) 3,0 %NCC; g) 4,0 %NCC; h) 5,0 %NCC..... | 124 |
| Figura 5.37 – Gráfico de barras com dados de opacidade interna e total dos filmes dos nanocompósitos de TPU/NCC obtidos por solução. | 126 |
| Figura 5.38 – Termograma dos nanocompósitos obtidos por solução de TPU com a) NCC sem tratamento e, b) NCC com tratamento..... | 130 |
| Figura 5.39 – Curvas representativas de tensão vs deformação dos nanocompósitos de TPU/NCC sem tratamento obtidos por solução. | 131 |
| Figura 5.40 – Curvas representativas de tensão em vs deformação dos nanocompósitos de TPU/NCC com tratamento obtidos por solução. | 132 |
| Figura 5.41 – Módulos obtidos para os nanocompósitos obtidos por solução com: a) 100 %; b) 300 % de deformação..... | 136 |
| Figura 5.42 – Padrões de espalhamento bidimensional dos filmes de TPU com NCC sem tratamento superficial com concentrações iguais a: a) 0 %; b) 0,1 %; c) 0,3 %; d) 0,5 %; e) 1,0 %; f) 3,0 %; g) 4,0 %; h) 5,0 %. | 137 |
| Figura 5.43 – Curva de SAXS do filme de TPU com correção de Lorentz. | 138 |
| Figura 5.44 – Estrutura molecular espacial do MDI em seu estado de a) menor energia livre; b) maior energia livre. Os eixos de visualização das figuras que estão uma ao lado da outra são perpendiculares entre si. Em c) é ilustrada a estrutura química tradicionalmente representada. | 141 |
| Figura 5.45 – a) Estrutura espacial do BDO em seu estado de maior e menor energia. Os eixos de visualização das figuras que estão uma ao lado da outra são perpendiculares entre si. Em b) é ilustrada a estrutura química normalmente representada. | 142 |
| Figura 5.46 – Estrutura espacial do Poliálcool Poliéster em seu estado de maior energia visto por dois ângulos diferentes. Em b) é ilustrada a estrutura química normalmente representada. | 143 |
| Figura 5.47 – Estrutura química de uma molécula de BDO reagida com uma molécula de MDI. | 144 |
| Figura 5.48 – Estrutura química de duas moléculas de BDO reagidas com uma molécula de MDI. | 145 |
| Figura 5.49 – Modelo de estrutura do TPU. | 146 |

Figura 5.50 – Modelo da estrutura do TPU na presença de NCC. Os NCC estão representados pelos retângulos azuis. 147

SÍMBOLOS E ABREVIações

ω - Frequência angular de oscilação

ϕ – Concentração

ϕ_V – Fração Volumétrica

η – Viscosidade

$\dot{\gamma}$ - Taxa de cisalhamento

Θ – ângulo de espalhamento

λ – Comprimento de onda

ν – Vibração de estiramento

AM – Anidrido Maléico

BDO – 1,4-butanodiol

CNC – Nanocristais de Celulose

C=O – Grupo carbonila

D – Distância média de domínios com mesma densidade eletrônica

DMAc – Dimetil Acetamida

DMF – N,N-dimetilformamida

DMTA – Análise Térmica Dinâmico Mecânica

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

E' – Módulo de Armazenamento

E'' – Módulo de Perda

FTIR – Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier

G' – Módulo de Armazenamento

G'' – Módulo de Perda

HDI – hexametileno diisocianato

HS – Segmentos Rígidos

L/D – Razão de Aspecto

LiCl – Cloreto de Lítio

MCC – Celulose Microcristalina

MDI – 4,4'- difenilmetano diisocianato

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MFC – Microfibrila de celulose

MWNT – Nanotubos de carbono de parede múltipla

NaOH – Hidróxido de Sódio

NCO – Grupo isocianato

NCC – Nanocristais de Celulose

OH – Grupo hidroxila

PEG – Polietileno Glicol

PHB – Polihidroxibutirato

PHBV – poli-(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)

PLA – Poli ácido láctico

PMVEMA – Poli(metil vinil ácido-co-maleico)

PU – Poliuretano

q – vetor espalhamento

S1 – Camada 1 da fibra vegetal

S2 – Camada 2 da fibra vegetal

S3 – Camada 3 da fibra vegetal

SAXS – Espalhamento de raio-X a baixo ângulo

SS – Segmentos Flexíveis

TDI – 2,4 e 2,6-tolueno diisocianato

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

TPU – Poliuretano Termoplástico

WAXD – Difractometria de raio-X de alto ângulo

1 INTRODUÇÃO

O poliuretano é um polímero amplamente usado devido a grande variedade de propriedades que apresentam. Algumas das diversas aplicações deste material são os adesivos, espumas, que são utilizados no setor automotivo, em eletrodomésticos, na construção civil, e na área médica [1]. Devido às preocupações ambientais e ao estoque limitado de petróleo, buscam-se materiais oriundos de fonte renovável, de acordo com um desenvolvimento sustentável, para substituir os polímeros convencionais [2 - 5]. Dentro do universo dos poliuretanos existem os poliuretanos termoplásticos (TPUs) que apresentam como características elevada elasticidade e transparência. O polímero utilizado neste trabalho é um TPU oriundo parcialmente de fonte renovável (Bio-TPU) obtido da reação entre 4,4'-difenílmetano diisocianato (MDI), 1,4-Butanodiol (BDO) e um poliálcool poliéster oriundo do óleo de colza.

As fibras vegetais são muito utilizadas como reforço em polímeros para obter compósitos com melhores propriedades de resistência mecânica, degradabilidade, etc., quando comparados com os materiais puros. Muitos estudos comprovam que a utilização de reforços em escala nanométrica em baixas concentrações é capaz de melhorar significativamente propriedades mecânicas como o módulo elástico e, tensão e deformação na ruptura [6 – 10]. As regiões cristalinas das fibras vegetais, denominadas Nanocristais de Celulose (NCC), possuem grande potencial para serem utilizadas como reforço em matrizes poliméricas principalmente por apresentarem alto módulo elástico (em torno de 150 GPa), baixa densidade (em torno de 1,2 g/cm³) e de serem obtidos de fontes renováveis [11]. A obtenção destes NCC é realizada através de tratamentos químicos da fibra vegetal com bases e ácidos fortes [12 – 16] de acordo com o procedimento que será descrito mais adiante. Os principais fatores desfavoráveis ao uso dos NCC são a sua baixa estabilidade térmica; forte tendência a se aglomerarem quando secos, o que dificulta uma boa dispersão e distribuição na matriz polimérica, e a má dispersão na maioria dos solventes orgânicos. Para solucionar este último problema é comum utilizar

troca de solvente para conseguir manter a suspensão estável em outro meio líquido diferente da água [17].

A maioria dos nanocompósitos obtidos com NCC são filmes preparados por solução devido à boa dispersividade destes nanocristais em meio aquoso e por não precisar submeter o sistema à temperatura de processamento do polímero, que poderia degradar o reforço. Apesar de o nanocompósito ser obtido mais facilmente como filme por solução, o maior desafio é a obtenção do sistema com boa dispersão e distribuição do reforço através de técnicas de produção tradicionais a partir do estado fundido, como extrusão e injeção. Os NCC e o TPU apresentam grupos OH (hidroxila, presente na celulose) e C=O (carbonila, presente no grupo uretano), respectivamente, fator que contribui para uma boa interação interfacial entre eles por ligações de hidrogênio. Entretanto, devido ao grande número de grupos OHs presentes na superfície dos NCC eles tendem a se aglomerar facilmente, sendo este o principal fator que dificulta a boa mistura do reforço na matriz polimérica, uma vez que apenas as forças cisalhantes presentes no processo não são capazes de desagrega-los. Para evitar ou dificultar a aglomeração dos NCC após secagem, tratamentos superficiais podem ser realizados, o que podem levar também ao aumento da interação carga-matriz nos compósitos. Os NCC podem ter suas superfícies modificadas por diversos métodos, sendo os principais: *grafting from* (enxertia de polímero sintetizado); *grafting onto* (enxertia de polímero via polimerização *in situ*); silanização; e adição de monoisocianato [17]. Um dos métodos de tratamento superficial, abordado neste trabalho, foi a enxertia de oligômeros na superfície dos NCC liofilizados, via polimerização *in situ*. Não há na literatura trabalhos publicados que tratem da enxertia de oligômeros, a partir da reação entre MDI e álcool oleico, na superfície de NCC previamente liofilizados. Esta característica dá ineditismo a este trabalho, o qual está incluído em um projeto maior, pertencente à Rede Nanobiotec – Brasil, que tem como principal objetivo obter nanocompósitos de NCC com matrizes poliméricas através de processos de processamento a partir do estado fundido.

Os NCC foram escolhidos como reforço devido ao grande potencial já descrito acima; a escolha da matriz de TPU se deu principalmente por se tratar

de um material parcialmente de fonte renovável ainda pouco estudado e que pode ter suas propriedades melhoradas, poder ser processado a baixas temperaturas e, ser um material de ampla aplicação mercadológica, como nos setores automotivo, eletroeletrônico, calçadista, materiais esportivos, etc. [18].

2 OBJETIVOS

Os principais objetivos desta pesquisa foram:

1. Efetuar o tratamento superficial nos Nanocristais de Celulose (NCC) com oligômero a fim de melhorar a mistura dos mesmos na matriz de TPU;
2. Determinar a melhor rota de processamento para obtenção de nanocompósitos de TPU/NCC com boa dispersão e distribuição da carga na matriz polimérica;
3. Avaliar o potencial de reforço dos NCC (sem e com tratamento superficial) em matriz de TPU;
4. Propor um modelo estrutural do nanocompósito que possa ser usado para entender as respostas do material frente às solicitações térmicas e mecânicas aplicadas.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As pesquisas com nanocompósitos de elastômeros com fibras naturais têm crescido cada vez mais devido a grande gama de aplicação dos elastômeros, e pelo fato de pesquisadores já terem comprovado nas últimas décadas que fibras naturais de ordem micro e nanométricas podem ser usadas como reforços para melhorar propriedades mecânicas dos compósitos [19]. Dentre estes materiais, podemos citar o TPU reforçado com NCC.

3. 1 Poliuretano Termoplástico (TPU)

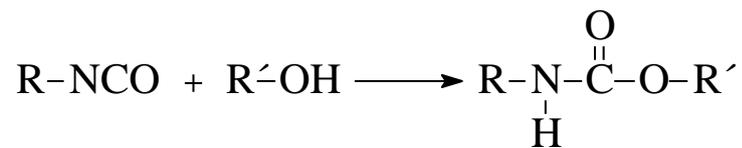
Os TPUs são polímeros de cadeias lineares obtidos a partir da reação entre diisocianatos e diois de cadeia longa com massa molar média entre 600 e 4.000 g/mol. Podem estar presentes ainda extensores de cadeia (diois de cadeia curta) com massa molar entre 61 a 400 g/mol. A reação pode acontecer em uma única etapa, onde todos os reagentes são misturados juntos; ou então em duas etapas, onde o poliol reage primeiro com o isocianato em excesso, formando o pré-polímero, que numa segunda etapa reage com o extensor de cadeia na presença ou não do poliol utilizado na obtenção do pré-polímero. O teor de NCO livre do pré-polímero é dado pela relação isocianato/poliol (grupo NCO/grupo OH) utilizada. Se esta relação é muito superior ao dobro da estequiométrica, o produto resultante, denominado semi ou quase-pré-polímero, possui excesso de isocianato livre não reagido, o que acarreta no aumento da toxicidade do material. Na reação de duas etapas, com a formação do pré-polímero é possível controlar melhor a poliadição para formar as estruturas segmentadas [20].

A maioria das reações dos isocianatos nos poliuretanos ocorre através da adição à dupla ligação C=N. Neste caso, um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono eletrofílico e o átomo de hidrogênio ativo é então adicionado ao nitrogênio. A reatividade dos isocianatos pode ser aumentada ou diminuída no caso de haver, respectivamente, grupos aceptores de elétrons ou doadores ligados ao grupamento NCO; a reatividade

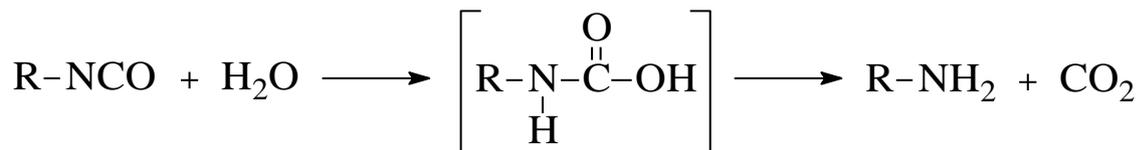
também pode ser diminuída no caso de haver impedimento estérico no grupo isocianato ou no composto com hidrogênio ativo [20].

Na tecnologia de obtenção dos poliuretanos as principais reações dos isocianatos se dão com: [1, 20]

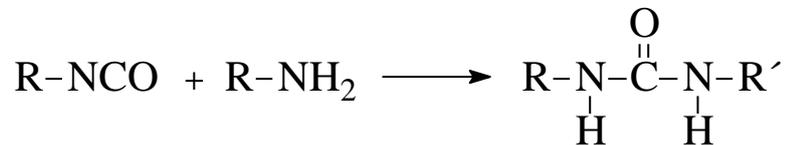
(1) Polióis, originando o poliuretano;



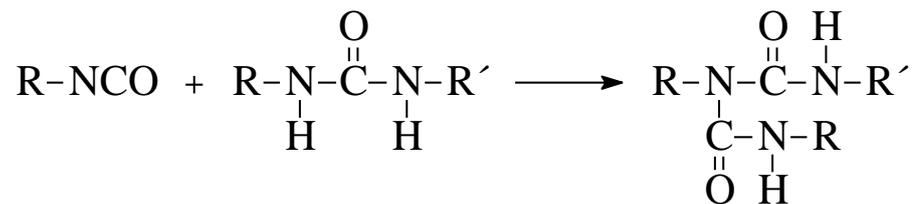
(2) Água, gerando amina e liberando gás carbônico;



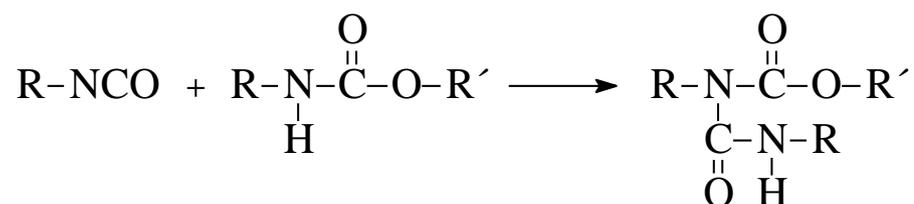
(3) Aminas, formando ureia;



(4) Ureia, originando ligação cruzada biureto;



(5) Grupos uretanos, formando ligação cruzada alofanato.



Observa-se das reações de 1 a 5 anteriormente ilustradas que durante a síntese do TPU é interessante que a mesma ocorra sem a presença de água, caso contrário o isocianato poderá reagir com a mesma originando amina, que por sua vez poderá reagir com o isocianato formando ureia, a qual poderá reagir com o isocianato resultando em ligações cruzadas biureto.

O controle da temperatura durante a síntese do TPU é um fator essencial para não haver reticulação do sistema. Em temperaturas acima de 80 e 100°C, podem ocorrer reações secundárias do tipo biureto e alofanato, respectivamente [20, 21]. Entretanto, estas ligações são fracas e reversíveis, bastando apenas que o material seja submetido a temperaturas maiores que 150°C para ter um material sem reticulação [1]. Para a síntese do TPU é aconselhável utilizar temperaturas abaixo de 80°C.

O TPU obtido deve apresentar a razão NCO/OH próximo de 1. Se a razão for superior a 1,1, obtém-se moléculas com finais de cadeia NCO que podem reagir com grupos uretanos (reação (5)) formando ligações cruzadas alofanatos. Se a razão for abaixo de 0,96, tem-se uma quantidade de grupo OH maior do que de grupo NCO no sistema, implicando em reação preferencial dos polióis com os isocianatos não reagidos, ou com o grupo NCO presente em cadeias mais curtas, devido à maior facilidade de movimentação destas cadeias em relação às cadeias longas, resultando em polímeros com baixa massa molar [20].

A reatividade dos grupos NCO depende da estrutura do isocianato e a reação pode ocorrer com diferentes velocidades entre os diversos compostos contendo átomos de hidrogênio ativo. As velocidades relativas das principais reações dos isocianatos são apresentadas na Tabela 3.1.

Devido aos componentes que constituem os TPUs, eles apresentam segmentos rígidos (diisocianatos e dióis de cadeia curta) empacotados, e segmentos lineares flexíveis (dióis de cadeia longa) enovelados, e sua estrutura pode ser esquematizada conforme Figura 3.1. Os grupos uretanos presentes na cadeia polimérica, oriundos da reação do diisocianato com diol, podem interagir entre si por ligações de hidrogênio ou por dipolo-dipolo. Estes

tipos de interações são responsáveis pelas interações intermoleculares presentes na estrutura do TPU. Além destas interações, se o diisocianato for constituído por um anel aromático, pode haver interação dipolo-dipolo induzido entre eles [22]. Estas interações é que possibilitam a origem de domínios rígidos com cadeias poliméricas empacotadas e organizadas conforme esquematizado na Figura 3.1. As interações citadas também podem acontecer em menor grau nos domínios flexíveis, entretanto, neste caso não há um empacotamento com organização das cadeias poliméricas.

Tabela 3.1 – Velocidade relativa de reações típicas dos isocianatos [20].

| COMPOSTO COM HIDROGÊNIO ATIVO | ESTRUTURA TÍPICA | VELOCIDADE RELATIVA* |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| Amina alifática 1 ^{ária} | R-NH ₂ | 100.000 |
| Amina alifática 2 ^{ária} | RR'-NH | 20.000 – 50.000 |
| Amina aromática 1 ^{ária} | Ar-NH ₂ | 200 – 300 |
| Hidroxila 1 ^{ária} | RCH ₂ -OH | 100 |
| Água | HOH | 100 |
| Ácido Carboxílico | RCOOH | 40 |
| Hidroxila 2 ^{ária} | RR'CH-OH | 30 |
| Uréia | R-NH-CO-NH-R | 15 |
| Hidroxila 3 ^{ária} | RR'R''C-OH | 0,5 |
| Uretano | R-NH-CO-O-R | 0,3 |
| Amida | RCO-NH ₂ | 0,1 |

* da reação não catalisada a 25°C

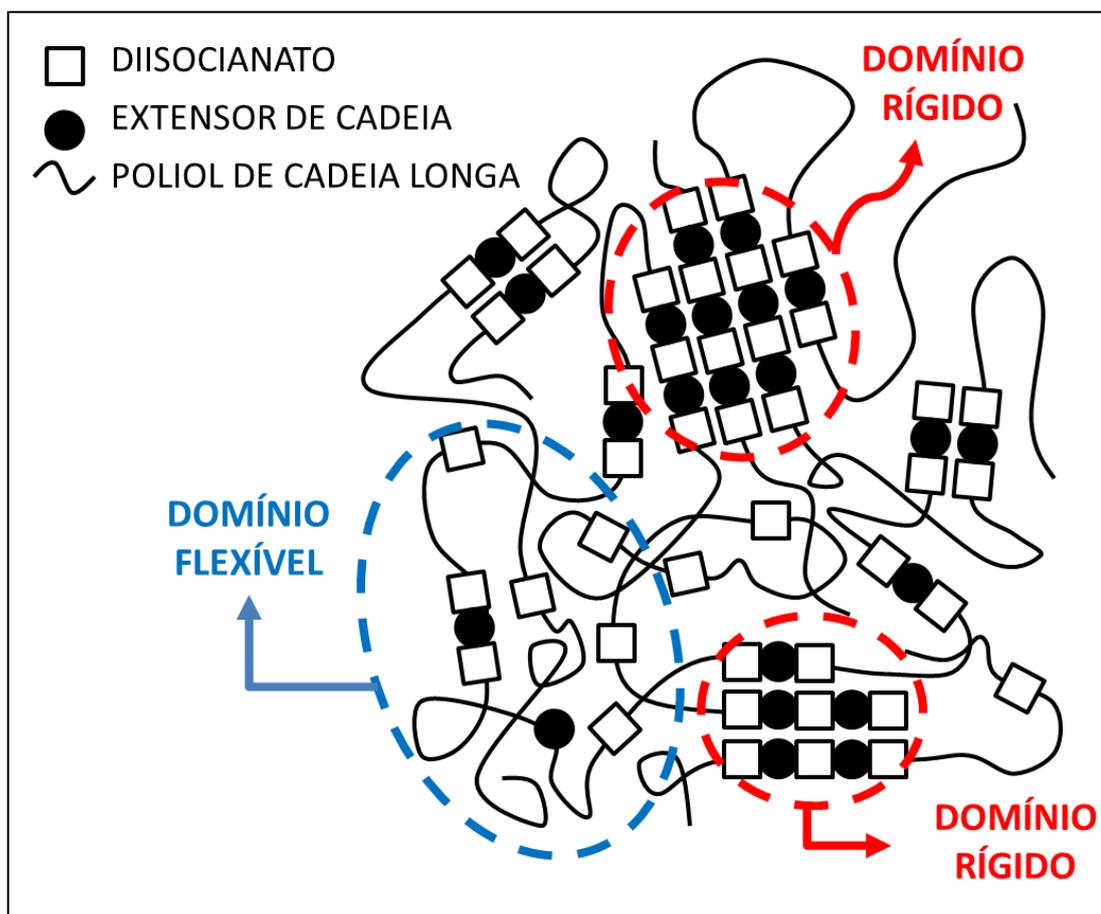


Figura 3.1 – Ilustração de uma possível estrutura do TPU.

Sob condições apropriadas, os TPUs podem ser processados no estado fundido através das técnicas de injeção, extrusão, sopro, etc sem que haja degradação dos grupos uretanos. Devido à diversidade de combinações de segmentos flexíveis e rígidos os TPUs podem ser formulados como materiais diferentes, desde os elastoméricos macios e flexíveis, aos plásticos duros com alto módulo, o que faz deles materiais com ampla aplicação comercial, sendo muito utilizados para a fabricação de produtos de alta performance nas indústrias de transporte, construção de máquinas e equipamentos, revestimento de fios e cabos, e em artigos esportivos, de lazer e de limpeza [7].

Os segmentos rígidos, quando organizados, dão origem a domínios rígidos que controlam as propriedades a elevadas temperaturas e propriedades termomecânicas [20, 23, 24]. Os diisocianatos mais utilizados para a obtenção

destes materiais são o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), a mistura (80:20) dos isômeros 2,4 e 2,6-tolueno diisocianato (TDI), e hexametileno diisocianato (HDI). Os extensores de cadeia comumente utilizados são os glicóis lineares como o etileno glicol, 1,4-butanodiol, e 1,6-hexanodiol [20].

Os segmentos flexíveis controlam as propriedades de flexibilidade em baixas temperaturas e a resistência química a solventes e intempéries [20, 23, 24]. Os polióis mais utilizados como segmento flexível em TPUs são os polióis poliésteres e poliéteres [20].

As propriedades físicas e mecânicas do TPU dependem basicamente, da composição dos segmentos rígidos e flexíveis, do comprimento dos últimos e da sua sequência de distribuição, da existência ou não de ramificações e ligações cruzadas, e da massa molar. Já os fatores que afetam a morfologia e consequentemente o comportamento reológico do TPU são a fração volumétrica e a estrutura química dos segmentos rígidos e flexíveis, a existência ou não de ligações de hidrogênio, a massa molar e a história térmica a qual foi submetido [24].

O TPU utilizado neste trabalho é constituído por um poliálcool poliéster (diol de cadeia longa), oriundo do óleo de colza, por 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) e pelo extensor de cadeia 1,4-butanodiol (BDO) e foi sintetizado por Ferrer e colaboradores conforme descrito na literatura [25]. Os TPUs obtidos por Ferrer apresentavam frações de segmentos rígidos (HS) de 10, 20, 30 e 40 % e foram submetidos a ensaios de tração. Os valores da tensão e deformação na ruptura e do módulo elástico estão sumarizados na Tabela 3.2. Observa-se destes dados que o aumento de segmentos rígidos no TPU aumenta o módulo elástico e diminui a deformação na ruptura do sistema, conforme esperado.

Tabela 3.2 – Módulo elástico, tensão e deformação na ruptura de TPU com diferente concentrações de HS e SS.

| Amostra | Tensão na ruptura (MPa) | Deformação na ruptura (MPa) | Módulo elástico (MPa) |
|---------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| TPU (10 % HS) | 1,3 ± 0,1 | > 600 | 0,7 ± 0,0 |
| TPU (20 % HS) | 3,7 ± 0,1 | > 600 | 2,5 ± 0,1 |
| TPU (30 % HS) | 5,6 ± 0,3 | 430 ± 40 | 8,6 ± 0,5 |
| TPU (40 % HS) | 1,5 ± 0,4 | 25 ± 7 | 11,1 ± 1,2 |

* Dimensões dos corpos de prova utilizados:30, 10 e 1,5 mm de comprimento, largura e espessura, respectivamente . Velocidade de ensaio foi de 20 mm/min.

O óleo de colza, utilizado para a obtenção do polioli poliéster utilizado na síntese do TPU deste trabalho, é comumente classificado como óleo de canola, porém esta afirmação não é verdadeira. O óleo de colza, extraído da planta de colza (*Brassica napus*) apresenta no seu estado natural ácido erúico e glucosinolatos, que são medianamente tóxicos em altas doses. O óleo de canola cujo nome advém da contração em inglês do termo “azeite canadense de baixo teor de ácido” (“Canadian oil low acid”) foi desenvolvida por dois cientistas canadenses, Baldur Stefansson e Richard Downey, através da extração da planta de colza geneticamente modificada com baixos teores de ácido erúico e de glucosinolatos, tornando este óleo saudável e próprio para consumo [26].

Características mecânicas de elastômeros

Um elastômero é um polímero que tem propriedades muito elásticas. Quando submetidos à tração, assim que se retira a solicitação, tendem a retornar ao seu estado natural original rapidamente, característica esta que o diferencia de um termoplástico convencional. Alguns elastômeros podem sofrer cristalização induzida pela orientação das moléculas quando tracionados, mas

estes cristais se desfazem quando os elastômeros voltam ao seu estado natural.

Dependendo da quantidade e dos tipos de monômeros utilizados na síntese do TPU ele pode apresentar características elastoméricas, o que é o caso do TPU utilizado neste estudo. Neste caso, em termos de propriedades mecânicas, quando submetido às solicitações de tração, o TPU tende a apresentar um comportamento onde mesmo um baixo nível de tensão é capaz de gerar elevada deformação. Os elastômeros apresentam um aumento significativo da tensão depois de uma elevada deformação e, à baixíssimas tensões, a relação entre tensão e deformação geralmente não é perfeitamente linear. Estes fatores fazem com que o módulo elástico seja comumente calculado utilizando o método das secantes [27]. Para efeito de comparação entre elastômeros e seus compósitos, é interessante avaliar o módulo secante calculado à deformações de 100 e 300 % por causa da aumento da tensão que o material sofre a elevadas deformações.

3.2 Fibra vegetal

A fibra vegetal, ou fibra lignocelulósica, apresenta uma estrutura complexa constituída por três camadas (S1, S2 e S3), sendo a segunda camada (S2) a principal responsável pelas propriedades mecânicas da fibra. Esta camada apresenta uma série de microfibrilas de celulose cristalina com diâmetros de 10 a 30 nm resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas. Elas são organizadas em um arranjo espiral e constituídas por longas cadeias de celulose organizadas no sentido da fibra [28] conforme ilustrado na Figura 3.2. Observa-se que a fibra vegetal apresenta microfibrilas cristalinas de celulose e regiões com fases amorfas constituídas principalmente pela hemicelulose e lignina. Pode-se dizer que a fibra vegetal é um material compósito, uma vez que apresenta regiões altamente cristalinas, constituídas pelas microfibrilas, atuando como reforço numa “matriz” de regiões amorfas, constituídas pela hemicelulose e lignina. Além destes constituintes, as fibras também são formadas, em menor quantidade, por ceras, resinas, amido,

pectinas e substâncias inorgânicas como cálcio, silício, potássio e magnésio [29].

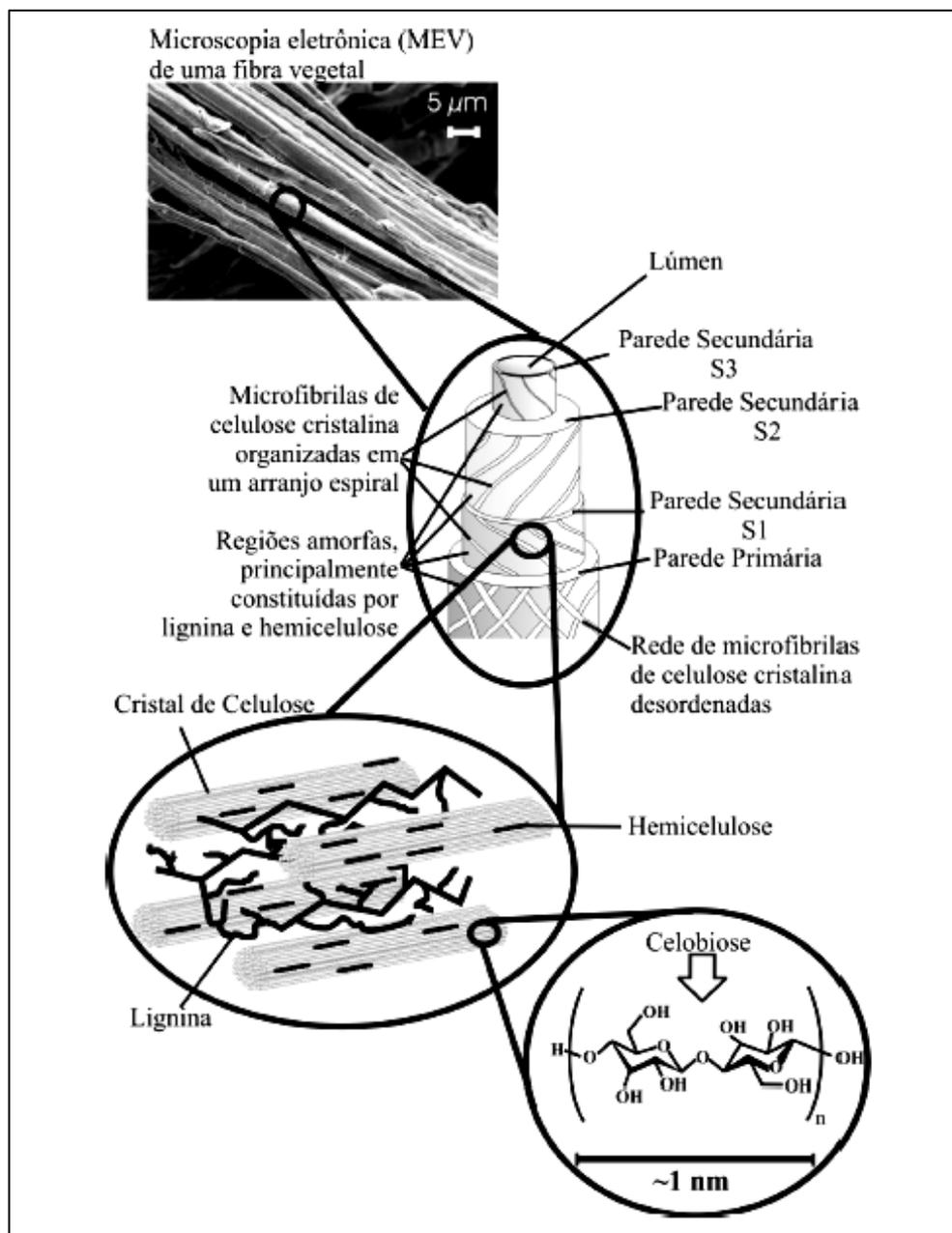


Figura 3.2 – Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV refere-se à fibra de eucalipto [28].

Além da fibra *in natura*, alguns reforços são utilizados em estudo para a obtenção de compósitos e nanocompósitos poliméricos, obtidos de uma fibra vegetal, tais como: i) celulose microcristalina (CMC); ii) nanofibrilas de celulose (NFC); e iii) Nanocristais de Celulose (NCC). A seguir são apresentadas de forma sucinta as características de obtenção e as dimensões dos reforços citados. Todos são obtidos a partir da remoção de parte da lignina e hemicelulose por degradação ou dissolução (mercerização) seguido da etapa de branqueamento.

- i) CMC – Após as etapas de mercerização e branqueamento a CMC apresenta agregados de cristais ainda com presença de lignina e hemicelulose. Quanto às dimensões, as fibras apresentam dimensões transversais e longitudinais entre 20 e 80 nm, e entre 200 e 400 nm, respectivamente [13];
- ii) NFC – Após a mercerização e branqueamento das fibras elas são submetidas a altas forças cisalhantes, resultando em fibras com cristais de celulose. Dependendo da fonte, podem apresentar dimensões transversais entre 10 e 200 nm, e dimensão longitudinal da ordem de 200 μm [12]. Muitas vezes estas fibras são chamadas de microfibrilas de celulose (MFC), devido ao comprimento que atinge a ordem de micra [30, 31];
- iii) NCC – A etapa de hidrólise ácida é realizada após a mercerização e branqueamento das fibras, resultando em regiões cristalinas isoladas. Dependendo da fonte, podem apresentar dimensões transversais entre 5 e 20 nm, e comprimento da ordem de 200 nm [14]. É importante ressaltar que após a obtenção dos NCC ainda pode haver presença de celulose amorfa nos cristais de celulose. Dependendo do tempo de hidrólise, as reações podem ocorrer de forma a atacar a estrutura cristalina da celulose, diminuindo o seu índice de cristalinidade, e dimensões dos NCC [15].

Encontra-se na literatura diversos nomes para os tipos de fibras citadas. No caso dos Nanocristais de Celulose, encontram-se trabalhos com as seguintes denominações: *nanowhiskers* [32]; celulose nanocristalina [33]; *whiskers* [34, 35]; microcristais de celulose [36]; cristalitos de celulose [37]; etc.. Ou seja, diversos autores se referem ao mesmo reforço com nomes diferentes. Recentemente normas TAPPI, ISO e CSA suprimiram a necessidade de normatização da terminologia utilizada e padronizaram os *nanowhiskers* de celulose como Nanocristais de Celulose [38]. Logo, para saber qual o tipo de reforço cada autor se refere em seus trabalhos é imprescindível conhecer seu método de obtenção.

Existem inúmeras fontes de matérias primas a partir das quais os Nanocristais de Celulose podem ser obtidos. Neste trabalho, os NCC foram obtidos da serragem da madeira balsa, do algodão e da polpa *Kraft* prensada de eucalipto.

3.2.1 Balsa (*Ochroma lagopus*)

A balsa é uma árvore que apresenta boa resistência às intempéries como chuva, sol e vento e, além disso, cresce muito rápido e quando adulta apresenta uma copa que fornece grande área de sombra. Estas características fornecem um ambiente propício ao crescimento de outras árvores mais nobres como mogno, cumarú e angelim que não têm resistência às intempéries, fazendo da balsa uma ferramenta natural que pode ser utilizada no reflorestamento e recuperação de áreas degradadas conforme apresentado no projeto Fênix Amazônico [39]. Devido ao seu rápido crescimento, que pode ser de até 14 m em 14 meses [40] dependendo do ambiente em que é plantada, ela pode ser colhida em ciclos de 1 ou 2 anos, gerando receita de curto prazo para seus agricultores.

Quando seca, a madeira balsa apresenta uma densidade média muito baixa de 48 Kg/m³ o que faz dela uma madeira extremamente leve e que é utilizada na produção de aeroplanos, maquetes, estruturas de compósitos, etc. Assim como muitas outras madeiras, o teor de celulose da madeira balsa é de

aproximadamente 52 % [29]. Associando as informações descritas neste tópico, nota-se que esta madeira é uma fonte de obtenção de NCC interessante do ponto de vista comercial e ambiental.

3.2.2 Eucalipto (*Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*)

O eucalipto é uma madeira de interesse comercial e, quase sempre é plantado em monocultura segundo um manejo florestal, onde as árvores são plantadas e cortadas de uma forma ambientalmente correta. A polpa *Kraft* prensada do eucalipto utilizada neste trabalho foi previamente trabalhada na indústria, onde a madeira já passou por determinado processo de polpação e branqueamento. Por esta razão a maior parte da lignina e hemicelulose presente na fibra vegetal pura é removida, fazendo com que a polpa apresente aproximadamente 90% de celulose, sendo que o teor de celulose na madeira de Eucalipto é da ordem de 52 % [29]. Este fator facilita o processo de obtenção dos NCC por não ser necessário realizar muitas etapas para a eliminação da lignina e da hemicelulose do sistema, além de aumentar o rendimento do processo devido ao maior teor de celulose.

3.2.3 Algodão comercial

O Algodão é uma fibra branca ou esbranquiçada obtidas dos frutos de algumas espécies do *Gossypium* pertencente à família *Malvaceae*. Assim como o eucalipto, ele é um produto de amplo interesse comercial para uso na área médica e têxtil. O algodão é constituído quase que em sua totalidade por celulose (94 %), enquanto os outros 6 % restantes fazem referência à proteínas, cinzas, cera, etc.. Devido ao seu elevado teor de celulose, ele também é uma fonte promissora para a obtenção de NCC.

3.3 Celulose

A celulose é um polímero natural linear cuja unidade repetitiva (celobiose) é formada a partir de duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas conforme ilustrado na Figura 3.3.

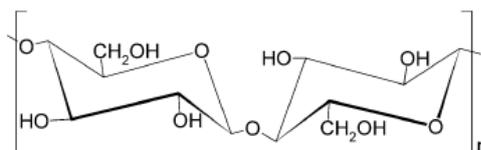


Figura 3.3 – Cadeia molecular da celulose (Celobiose) [41].

A celobiose apresenta seis grupos hidroxilas que permitem interações intra ou intermoleculares através de ligações de hidrogênio. Entretanto, as duas hidroxilas ligadas ao CH_2 são mais reativas que as demais, onde estas são praticamente inativas por impedimento estérico. Por esta razão a celulose tende a formar cristais que são praticamente insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos [28]. Entretanto, a celulose não é totalmente cristalina; há regiões cristalinas e amorfas, e tanto o grau de cristalinidade como a massa molar variam de acordo com sua origem e processamento. A celulose apresenta boa resistência química à bases fortes, porém, é facilmente hidrolisada em açúcares solúveis em água quando atacadas por ácidos [42].

3.4 Nanocristais de celulose (NCC)

Os NCC podem ser obtidos tanto de fibras naturais (madeira, algodão, sisal) como de animais marinhos (tunicados). Eles apresentam elevado grau de cristalinidade e elevada área superficial. As dimensões de seus cristalitos dependem da matéria prima e da metodologia empregada para obtenção dos mesmos e, o rendimento do processo é maior quanto maior a quantidade de celulose da fonte. A Figura 3.4 ilustra a morfologia dos NCC obtidos por microscopia eletrônica de transmissão de rami, algodão, sisal e tunicado.

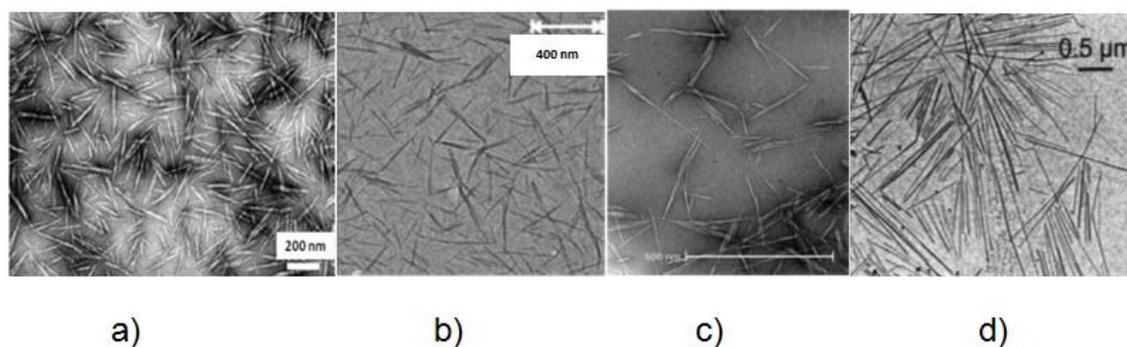


Figura 3.4 – Morfologia do NCC obtidos de a) rami [43], b) algodão [44], c) sisal [14] e d) tunicado [45].

Os NCC de algodão podem apresentar dimensões, transversal e longitudinal (comprimento), da ordem de 10 e 150 nm respectivamente; já nos NCC obtidos de tunicados o valor da dimensão transversal é aproximadamente o mesmo do algodão, enquanto que o comprimento pode chegar até a 2 μm [41]. A razão entre a dimensão longitudinal (L) e a dimensão transversal (D) fornece o valor da razão de aspecto (L/D) do reforço. Em termos de eficiência do reforço, quanto maior a razão de aspecto obtida, maior será a capacidade de reforço. Mas esta afirmação só é válida se for considerado que os materiais comparados apresentam mesma eficiência da interface carga-matriz e as fibras se encontram igualmente dispersas e distribuídas.

Os NCC apresentam um grande potencial para serem utilizados como reforço por apresentarem elevado módulo elástico (em torno de 150 GPa), dimensões nanométricas, baixa densidade, além de serem obtidos de fontes renováveis e apresentarem características de biodegradabilidade. O valor do módulo elástico teórico dos NCC foi calculado como sendo 167,5 GPa [11], enquanto que o valor experimental de NCC de tunicados já foi determinado como 143 GPa [46].

A obtenção de NCC em laboratório é um processo caro e bastante demorado devido ao baixo rendimento. Entretanto, devido ao grande potencial destas fibras atuarem como reforço, algumas empresas do Canadá investiram

em plantas para produção industrial dos NCC e produzem atualmente 1 ton/dia [46].

3.5 Obtenção dos Nanocristais de Celulose

O processo de obtenção dos NCC consiste basicamente em eliminar a maior parte dos componentes amorfos (lignina, hemicelulose) e componentes como ceras, resinas, amido, substâncias inorgânicas, etc., procedentes da madeira. O processo de branqueamento realizado em laboratório é semelhante ao empregado pelas indústrias de papel e celulose que submetem as fibras a ataques químicos com bases e ácidos fortes. Devido à falta de organização dos constituintes amorfos das fibras, eles são preferencialmente atacados durante o ataque químico das fibras, principalmente no processo de hidrólise ácida. Isto culmina na clivagem transversal das microfibrilas em pequenos monocristais de escala nanométrica [41].

Quando a matéria prima se encontra na forma de madeira o primeiro passo deve ser aumentar a área superficial (transformar a madeira em pó ou farinha de madeira) para facilitar o ataque químico à fibra. A obtenção dos NCC pode ser dividida em até 8 etapas conforme descrito a seguir [14]:

- 1) Lavagem do pó em água quente – Esta lavagem serve para eliminar resíduos solúveis em água como algumas ceras, resinas, etc.
- 2) Polpação – Nesta etapa a fibra é submetida à polpação com uma base forte com a finalidade de eliminar a maior parte da lignina e da hemicelulose. A base mais utilizada para este processo é o NaOH.
- 3) Branqueamento – Esta etapa é realizada principalmente para a retirada da lignina residual impregnada nas fibras de celulose, deixando as fibras brancas. O branqueamento da fibra é realizado com agentes branquejantes como o clorito ou hipoclorito de sódio, o oxigênio ou o peróxido de hidrogênio.

- 4) Hidrólise ácida – A hidrólise ácida tem a função de eliminar a celulose amorfa rapidamente para isolar os NCC. Os ácidos mais utilizados para este processo são o ácido sulfúrico ou o ácido clorídrico.
- 5) Centrifugação – Após os ataques químicos, a solução obtida é centrifugada para se obter suspensões estáveis dos nanocristais em água. Pode-se comprovar a existência dos NCC bem dispersos em água através da visualização de birrefringência com o auxílio de lentes polarizadoras conforme ilustrado na Figura 3.5.
- 6) Diálise – As suspensões obtidas devem ser colocadas em membranas semipermeáveis e então submetidas à diálise em água até atingir um pH neutro.
- 7) Sonicação e filtração – A suspensão neutralizada deverá receber um tratamento de ultrassom, para desagregação de possíveis aglomerados, seguido da etapa de filtração para a separação dos NCC de possíveis partículas não hidrolisadas.
- 8) Liofilização – A suspensão pode passar pelo processo de liofilização para a obtenção dos NCC secos, ou então ser armazenada na forma de suspensão em baixas temperaturas; isto depende da rota de obtenção dos nanocompósitos.

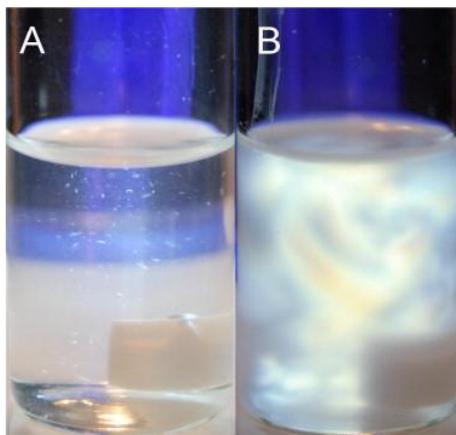


Figura 3.5 – Fotografia da suspensão aquosa de NCC obtidos de MCC observada entre polarizadores cruzados: A) sem birrefringência e B) com birrefringência [47].

A celulose cristalina pode ser hidrolisada em glicose em cada uma das etapas de 1 a 4, porém, em meio alcalino a reação é lenta enquanto que em meio ácido a reação de hidrólise é extremamente rápida. Isso faz com que as condições de reação utilizadas (temperatura, tipo e concentração dos reagentes), aliadas às condições iniciais da fibra (dimensões e umidade), determinem a velocidade, o tempo da reação e as características finais dos NCC como a razão de aspecto.

A estabilidade da dispersão dos NCC nas suspensões aquosas obtidas conforme descrito anteriormente depende da dimensão dos nanocristais e das cargas superficiais presentes após a etapa de hidrólise ácida. Alguns trabalhos comprovam que NCC obtidos por hidrólise ácida com o ácido sulfúrico originam suspensões mais estáveis do que aqueles oriundos da hidrólise com ácido clorídrico. Isso ocorre devido a presença de cargas negativas (grupos sulfatos) na superfície dos NCC que ocasionam um equilíbrio eletrostático devido às forças de repulsão entre elas [41, 48]. Depois de liofilizados a redispersão dos NCC é mais difícil, pois a grande quantidade de grupos hidroxilas na celobiose propicia a formação de ligações de hidrogênio, favorecendo então a aglomeração dos nanocristais [41]. Favier e colaboradores [49] estimaram que, se dois NCC com seção transversal de 15 nm cada um estiverem em contato, perpendicularmente entre si, apresentam no mínimo 1.500 ligações de hidrogênio.

Se o material de partida apresentar baixa concentração de lignina e hemicelulose, pode-se iniciar o processo de obtenção dos nanocristais diretamente da etapa de hidrólise [15]. A concentração dos componentes amorfos na matéria prima é que irá determinar a quantidade de vezes que as etapas de polpação e branqueamento devem ser realizadas. Muitos estudos foram realizados para determinar as melhores condições de obtenção dos NCC com maior razão de aspecto possível [14 – 16, 50, 51].

Um trabalho interessante realizado nesta área foi feito por Dong e colaboradores [15]. Eles estudaram a influência da temperatura e do tempo de hidrólise ácida sobre as características nos NCC obtidos a partir do papel filtro pulverizado com 98 % de fibra de algodão. Na etapa de hidrólise ácida, a

concentração do ácido e a razão ácido/papel foram mantidas constantes e iguais a 64 % e 8,75:1 (mL/g) respectivamente. Eles observaram que temperaturas baixas (26°C), requerem tempos muito longos de hidrólise. Nesta temperatura, após 1h de reação o sistema ainda apresentava viscosidade elevada e foi possível visualizar em microscópio ótico fragmentos grandes da fibra. Por outro lado, ao realizarem a reação a 65°C, após 1h de reação o sistema ficou da cor preta e com a viscosidade muito baixa. Porém, durante o processo eles observaram que após 10min de hidrólise o sistema apresentou uma coloração amarelada e uma viscosidade intermediária entre as citadas anteriormente. Ao realizar a hidrólise com temperatura intermediária (45°C) o controle da reação foi mais fácil, pois a reação aconteceu de forma mais lenta e, após 1 h o sistema apresentou uma coloração marfim e com uma viscosidade intermediária. Concluíram destas observações que, para uma temperatura constante, com o passar do tempo, a coloração do sistema tende a ficar cada vez mais escura, e a viscosidade do sistema tende a diminuir devido à digestão primeiramente das regiões amorfas seguido da degradação da celulose cristalina. Logo, os fatores viscosidade e coloração do sistema podem ser utilizados como indicativos para idealizar os parâmetros tempo e temperatura da hidrólise.

Determinada a temperatura (45°C) que propicia uma reação de hidrólise mais controlada, eles realizaram um estudo com espectroscopia de correlação de fótons para determinar a variação do comprimento dos NCC com o transcorrer do tempo para a referida temperatura. A Figura 3.6 ilustra este comportamento, onde o comprimento dos NCC decai de forma exponencial com o aumento do tempo de hidrólise.

A queda abrupta no início do processo foi relacionada à fácil digestão da celulose amorfa pelo ácido, enquanto que a posterior queda mais gradual foi referida ao consumo da celulose cristalina, que devido à sua estrutura mais organizada, empacotada, tende a ser consumida mais vagarosamente pelo ácido. De acordo com o gráfico, observa-se que após 1 h de reação a 45°C, os comprimentos dos NCC permanecem praticamente estáveis.

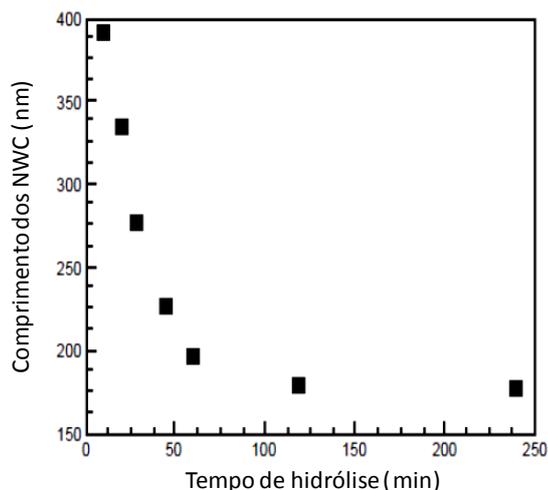


Figura 3.6 – Tamanho dos NCC vs tempo de hidrólise com ácido sulfúrico a 45°C [15].

Outro estudo muito interessante foi o realizado por Bondeson e colaboradores [16] que variaram alguns parâmetros usados na hidrólise ácida durante a obtenção dos NCC. Os parâmetros variados foram: concentração da solução de ácido sulfúrico; razão de fibra/solução ácida; temperatura e tempo; variaram também o tempo do tratamento de ultrassom, porém este parâmetro não resultou em mudanças significativas. Observou-se que o rendimento maior se deu quando a hidrólise foi realizada com concentrações elevadas do ácido sulfúrico e maiores tempo e temperatura de hidrólise. Entretanto, estes parâmetros elevados, contribuem para a diminuição do tamanho dos NCC. Se os parâmetros citados forem muito baixos a obtenção pode ser ineficiente, resultando em fibras de ordem micrométricas.

Observa-se deste estudo que o rendimento da obtenção dos NCC pode ser aumentado, porém com uma diminuição da razão de aspecto dos NCC obtidos. Para otimizar a obtenção dos NCC obtendo-se bom rendimento e boa razão de aspecto dos cristais, deve-se utilizar valores intermediários dos estudados.

Outros bons resultados de obtenção dos NCC foram obtidos por Siqueira e colaboradores [14], que submeteram a fibra de sisal por três vezes à etapa de polpação com solução aquosa de NaOH – 4 % (m/m) por 2 h e 80°C.

Posteriormente a fibra foi branqueada por quatro vezes com uma solução constituída por partes iguais de uma solução tampão de acetato e solução aquosa de clorito de sódio – 1,7 % (m/m) por 4 h a 80°C. A hidrólise ácida foi realizada com uma solução de ácido sulfúrico – 65 % (m/m) por 40 min a 50°C. É importante ressaltar que, entre uma etapa e outra as fibras foram lavadas em água para a remoção de possíveis constituintes já hidrolisados, e que todas as etapas foram realizadas sob constante agitação. Com isso, os NCC apresentaram comprimento médio de 215 ± 67 nm e diâmetro médio de $5 \pm 1,5$ nm.

O mesmo grupo de cientistas realizou a obtenção dos NCC do capim dourado com as etapas muito parecidas às citadas no trabalho anterior [50]. A diferença no procedimento foi que a etapa de branqueamento foi realizada por três vezes por 2 h e a hidrólise ácida durou 60 min. O resultado foi a obtenção de NCC com comprimento médio de 300 nm e diâmetro médio de 4,5 nm.

3.6 Tratamentos químicos

Há uma série de tratamentos superficiais empregados para modificar a superfície dos NCC, dentre os quais se destacam: *grafting onto* (enxertia de polímero via polimerização *in situ*); *grafting from* (enxertia de polímero sintetizado); silanização; adição de monoisocianato [17]. Os tratamentos superficiais dos NCC, abordados neste trabalho e que serão discutidos a seguir, foram a enxertia de oligômeros por *grafting onto* e a enxertia de polímeros por *grafting from*.

3.6.1 Enxertia de polímeros

3.6.1.1 *Grafting onto*

Esta técnica de tratamento superficial consiste em primeiramente obter um polímero e somente depois dele sintetizado, enxertá-lo na superfície no nanocristal. Este procedimento permite caracterizar o polímero antes da

reação, conhecendo-se exatamente suas características. Entretanto, é um procedimento que apresenta baixo rendimento de reação devido ao impedimento estérico das cadeias poliméricas longas e da alta viscosidade do meio reacional [52].

3.6.1.2 Grafting from

Esta técnica consiste em reagir os monômeros com as hidroxilas reativas da superfície dos NCC com posterior crescimento da cadeia polimérica. A desvantagem deste sistema é não poder caracterizar o polímero que está sendo enxertado. Entretanto, diferentemente do que ocorre no procedimento *grafting onto*, é um procedimento com bom rendimento da reação. Isso porque os monômeros apresentam elevada mobilidade, baixo impedimento estérico e o meio reacional se apresenta com baixa viscosidade [52].

Rueda e colaboradores [53] enxertaram cadeias de poliuretano em NCC pelo método de *grafting from* para usar o material obtido na área biomédica. O resultado final foi que o sistema obtido favoreceu a adesão e a proliferação de células de tecido conjuntivo (fibroblastos).

O tratamento superficial pode ser realizado para melhorar a compatibilidade do reforço com a matriz, ou ainda melhorar a dispersão dos NCC em solventes orgânicos. Siqueira e colaboradores [14] enxertaram um monoisocianato na superfície dos NCC e possibilitaram a boa dispersão destes em diclorometano além de melhorar a compatibilidade com a matriz e a dispersividade no sistema PCL/NCC obtido por solução.

Em um trabalho realizado por Yao e colaboradores [54], eles conseguiram aumentar a tensão e a deformação na ruptura do TPU puro em 4,5 vezes e 1,8 vezes, respectivamente, com a grafitação do TPU em CMC. Para tanto, o CMC foi reagido numa primeira etapa com MDI e PTMG em DMF, durante 2h sob fluxo de nitrogênio a 80°C. Posteriormente, foi adicionado o extensor de cadeia (1,4-BDO) e a reação ocorreu por mais 1 h. Posteriormente

a obtenção do material, o mesmo foi vertido em molde de teflon para a obtenção de filmes do nanocompósito.

3.7 Nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos são compósitos constituídos por uma matriz polimérica reforçada por cargas ou reforços que apresentam pelo menos uma das suas dimensões na escala nanométrica (10^{-9} m), menor que 100 nm. A adição de um reforço nanométrico em uma matriz polimérica, mesmo em pequenas quantidades, geralmente proporciona uma melhora nas propriedades térmicas, resistência mecânica, propriedades de barreira, etc., sem perda nas propriedades óticas dos nanocompósitos quando comparados com os polímeros puros ou compósitos convencionais [6 – 10]. A maioria das propriedades dos nanocompósitos depende da interação carga-matriz e carga-carga [55], das propriedades intrínsecas do reforço e da matriz, da fração volumétrica utilizada e da formação ou não de uma rede de percolação onde os reforços constituem uma estrutura rígida, em forma de rede, reforçando mais eficientemente a matriz. Além disso, se o reforço apresentar elevada razão de aspecto e elevada área superficial, aliada aos requisitos listados anteriormente, a melhora do módulo elástico pode ser ainda mais significativa. Além destas características entre reforço e matriz, o método de obtenção dos compósitos (filmes por solução, extrusão, injeção, etc.) e seus parâmetros de processo influenciarão significativamente na possibilidade de haver ou não boa dispersão e distribuição do reforço na matriz, características essenciais para uma maior efetividade do reforço na matriz polimérica [41].

Em um estudo sobre o efeito nas propriedades mecânicas que a adição de cargas de montimorilonita e celulose tipo II causam na borracha natural, Mariano e colaboradores [56] mostraram que a adição de cargas tende a aumentar o módulo, a resistência à tração da matriz polimérica (Figura 3.7). Eles também chegaram à conclusão de que fatores como, dispersão e distribuição das cargas e formação de sistema percolado, influenciarão na resposta mecânica do material.

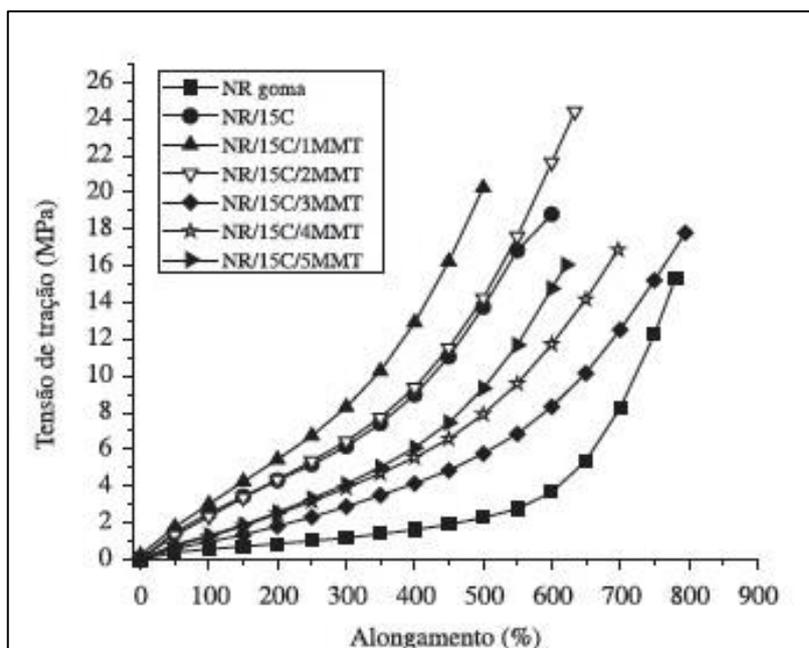


Figura 3.7 – Curva tensão deformação para a borracha natural reforçada com celulose e montmorilonita [56].

Para obter informações quanto ao estado de dispersão e distribuição de reforços na matriz polimérica, é comum utilizar técnicas de caracterização como difratometria de raio-x de alto ângulo (WAXD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos são muito sensíveis às suas estruturas [9], e estas propriedades podem ser medidas por reometria de placas paralelas aliada a reometria capilar, o que permite otimizar as condições de processamento dos materiais.

Antes de demonstrar como tais técnicas podem ser utilizadas para determinar as propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos, é importante discutir o conceito de rede de percolação.

Um sistema apresenta uma rede de percolação mecânica quando as cargas que o compõe deixam de atuar simplesmente como cargas individuais e passam a fazer parte de uma estrutura rígida em forma de rede, e uma melhora significativa das propriedades pode ser observada. A fração volumétrica de carga no limite de percolação depende da razão de aspecto e orientação da

carga, tipo de interação carga-carga e interação carga-matriz [41]. É importante ressaltar que é possível que o sistema atinja um estado de percolação mecânica sem haver contato entre as cargas. Neste caso, a livre rotação dos reforços não é permitida devido à sobreposição de seus raios de giração, o que dificulta a relaxação e a mobilidade das cadeias poliméricas [57], dando origem à rede tridimensional devido à elevada anisotropia das nanocargas [58]. A interação carga-carga por ligações de hidrogênio dos NCC tende a favorecer a formação da rede percolada, porém, há um limite da quantidade de reforço que deve ser utilizado para evitar que ele se aglomere e prejudique o desempenho do compósito. A Figura 3.8 representa um esquema de sistema percolado com as esferas de atuação (raios de giração) das nanocargas.

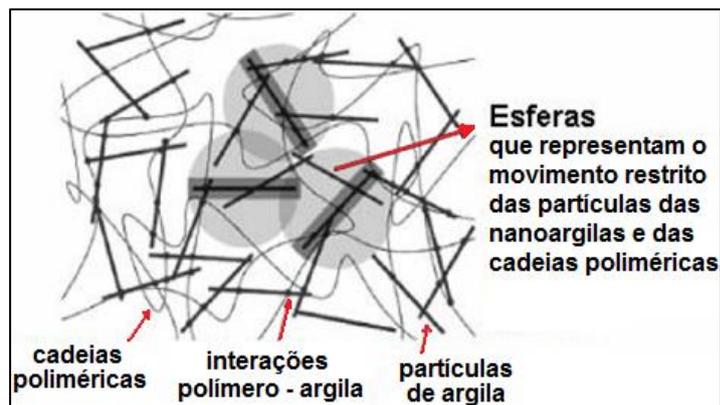


Figura 3.8 – Representação esquemática das partículas de nanoargila e suas interações entre si e com as cadeias poliméricas [59].

Favier e colaboradores [60] realizaram um trabalho com compósitos de látices reforçados com NCC extraídos de tunicados obtidos por solução. Com o propósito de entender como a rigidez elástica do compósito evoluía com o aumento da fração volumétrica dos NCC e justificar as elevadas propriedades mecânicas a altas temperaturas obtidas, sugeriram um modelo muito útil baseado na teoria de percolação. No entanto, vale ressaltar que o estudo discutido a seguir não leva em consideração as possíveis interações carga-

carga e carga-matriz, fatores que se otimizados, tendem a diminuir a quantidade do valor da fração volumétrica de NCC no limite de percolação [41].

Para a determinação da fração volumétrica (ϕ_V) de NCC no limite de percolação foi realizado uma simulação e modelagem com um conjunto tridimensional contendo 5000 NCC de formato cilíndrico e determinada razão de aspecto aleatoriamente distribuídos e orientados. As propriedades mecânicas foram analisadas através da teoria da percolação e de um modelo simples de Voigt e o resultado foi a dedução de uma equação (equação 3.1 [60]) que mostra como a fração volumétrica de NCC no limite de percolação diminui drasticamente com o aumento da razão de aspecto (L/D) dos nanocristais. A Figura 3.9 ilustra este comportamento.

$$\phi_V = \frac{0,7}{(L/D)} \quad (3.1)$$

Fazendo as devidas alterações na Equação 3.1 chega-se na relação da fração mássica (ϕ_m) de NCC no limite de percolação, conforme apresentado nas equações a seguir:

$$\phi_V = \frac{V_C}{V_T} \quad (3.2)$$

Onde V_C é o volume dos NCC e V_T é o volume total do nanocompósito

Substituindo-se volume (V) pela razão entre massa (m) e densidade (ρ), tem-se:

$$\phi_V = \frac{(m_C/\rho_C)}{(m_T/\rho_T)} \quad (3.3)$$

Onde m_C e m_T são as massas dos NCC e total do sistema, respectivamente; e ρ_C e ρ_T são as densidades dos NCC e total do sistema, respectivamente.

Rearranjando a Equação 3.3 obtêm-se:

$$\phi_V = \left(\frac{m_C}{m_T}\right) \times \left(\frac{\rho_T}{\rho_C}\right) \quad (3.4)$$

A razão entre m_C e m_T representa a fração mássica (ϕ_m) de NCC no nanocompósito.

Com a substituição da Equação 3.4 na Equação 3.1 é possível chegar na relação dada pela Equação 3.5 que fornece a informação da fração mássica de NCC no limiar de percolação.

$$\phi_m = \left(\frac{0,7}{(L/D)}\right) \times \left(\frac{\rho_C}{\rho_T}\right) \quad (3.5)$$

Como a quantidade de reforço utilizado é baixa, pode-se considerar o valor da densidade total como sendo o valor da densidade do polímero.

Favier e colaboradores [49] ressaltam que para haver percolação, é necessário haver interação mecânica entre as cargas. De acordo com esta afirmação, conclui-se que o valor encontrado na equação 3.5 deve ser inferior ao que realmente é necessário para se atingir o limiar de percolação, pois é necessário mais carga no sistema para ocupar os volumes vazios dos raios de giração de forma a promover o contato mecânico entre as nanocargas.

A Figura 3.10 esquematiza dois sistemas percolados com NCC em contato mecânico. Verifica-se que quanto maior é a razão de aspecto das fibras, menor é a quantidade de reforço no sistema para ser formada a rede percolada.

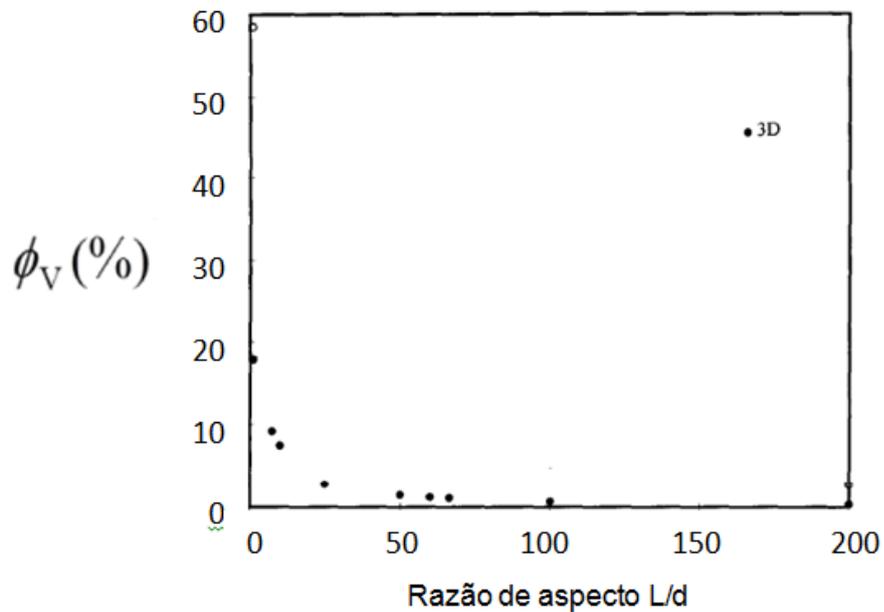


Figura 3.9 – Fração volumétrica no limite de percolação vs razão de aspecto de fibras aleatoriamente distribuídas [60].

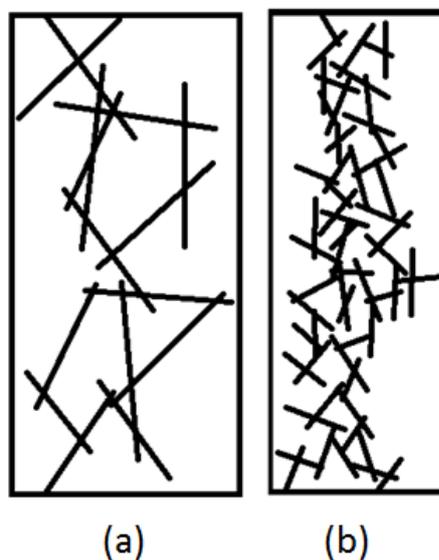


Figura 3.10 - Esquema de rede percolada para sistemas com NCC com diferentes razões de aspecto. Adaptado de [49].

No processo de obtenção dos NCC a partir de fibras vegetais se obtém uma distribuição de valores de razão de aspecto e o valor utilizado para o

cálculo do limite de percolação segundo a equação 3.1 mencionada é o da média das razões de aspecto. Corroborando com as conclusões apresentadas anteriormente [49], Balberg e colaboradores [61] demonstraram que o valor de reforço necessário para atingir o limiar de percolação, calculado para sistemas com fibras com uma distribuição do valor de L/D , é menor do que aquele onde se considera apenas um único valor da razão de aspecto.

Conforme mostrado, encontram-se na literatura estudos que mostram que o valor determinado pela equação 3.5 pode estar acima ou abaixo do necessário para se atingir um estado de percolação. Assim, a referida equação deve ser utilizada para calcular um valor de referência como sendo aproximadamente a quantidade mínima de NCC que deve ser utilizado para se obter um sistema com rede percolada.

A investigação do sistema para identificar se este está percolado pode ser feita por reometria rotacional.

Conforme ilustrado na Figura 3.11, pode-se acompanhar o comportamento dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') do material, em função da frequência (ω) com o aumento da concentração de reforço (ϕ).

Se a matriz polimérica apresentar um comportamento predominantemente viscoso no estado fundido ($G'' > G'$), observa-se que inicialmente, com a adição de uma pequena quantidade de reforço, não há alteração do comportamento das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ em relação ao da matriz polimérica. Porém, com o aumento da quantidade de reforço a declividade da curva de $G'(\omega)$ na zona terminal começa a diminuir de 2 para 1. Quando a quantidade de reforço, bem disperso no polímero, alcança o limite necessário para formação de uma rede percolada o comportamento de $G'(\omega)$ se altera, com sua inclinação tendendo a zero e ocorrendo também um duplo cruzamento com a curva de $G''(\omega)$. O primeiro cruzamento decorre de uma interação relativamente boa entre a carga e a matriz na concentração analisada. Entretanto, com o aumento da frequência de oscilação, este arranjo é desfeito e o comportamento viscoso volta a ser predominante. Observa-se

que com o aumento da frequência de oscilação o valor de G' volta novamente a ser predominante. Isto ocorre devido ao pouco tempo que o sistema tem para relaxar. Com a formação da rede percolada, a curva de $G'(\omega)$ passa a ser sempre maior que a de $G''(\omega)$, e o nanocompósito passa a ter um comportamento mais elástico, semelhante ao de um sólido, recebendo o nome de pseudo-sólido. Conclui-se, então, que tanto o número de partículas por volume quanto o grau de dispersão do reforço no polímero são os fatores principais desta resposta [9].

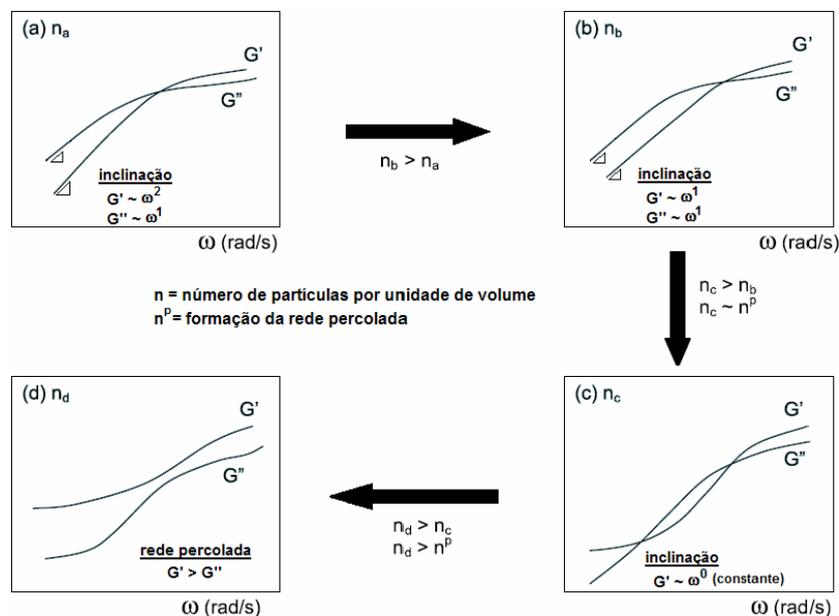


Figura 3.11 – Efeito do aumento de número de partículas por volume nas respostas viscoelásticas dos nanocompósitos [9].

Para confirmar a formação de uma rede percolada em nanocompósitos, podem-se realizar também medidas reológicas em regime permanente a baixas taxas de cisalhamento. O sistema percolado tende a apresentar um comportamento de um fluido de Bingham, ou seja, o nanocompósito apresenta elevada pseudoplasticidade e é necessário atingir uma tensão crítica para que ele flua. Os resultados obtidos das medidas reológicas de um sistema percolado serão semelhantes aos apresentados na Figura 3.12.

A partir de estudos de nanocompósitos de poliimidas com argila [59] atribuiu-se o aumento significativo da viscosidade (η_0) a baixas taxas de cisalhamento com a fração volumétrica de argila à formação de uma rede tridimensional percolada que é promovida pela elevada razão de aspecto das argilas. Cada pequeno aglomerado ou partícula está ancorado pela matriz e pelos demais aglomerados e partículas, restringindo a relaxação das cadeias poliméricas da matriz, quando solicitadas sob cisalhamento.

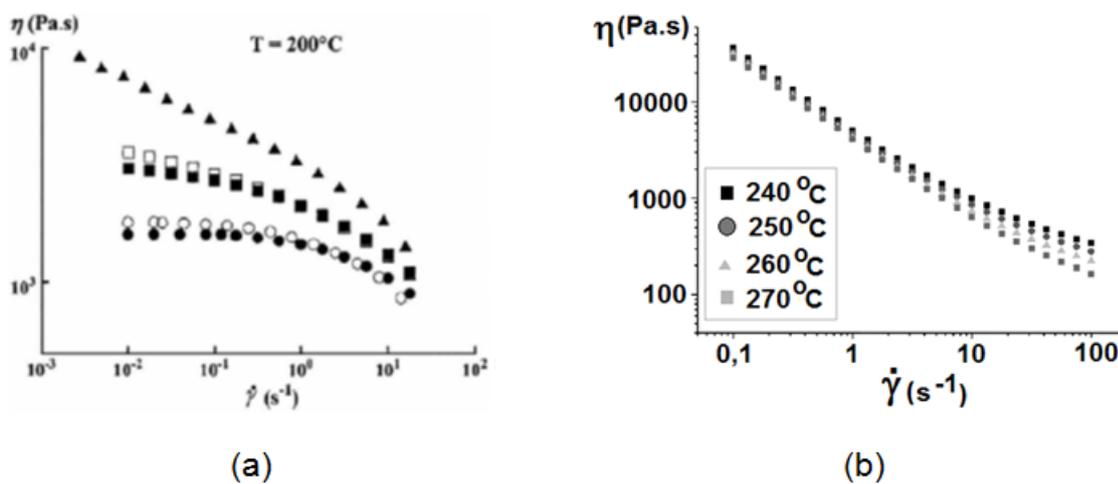


Figura 3.12 – (a) Nanocompósitos de PA12 com (●) 0%, (○) 0,25%, (■) 0,5%, (□) 0,75% e (▲) 1%, em massa, de MMT tratada com surfactante polar [62] e (b) Influência da temperatura na viscosidade de nanocompósitos de PBT / MMT também tratada com surfactante polar [63]

Dessa forma, o aumento significativo de η_0 envolve diversos fatores que devem ser levados em consideração, como as interações físico-químicas entre o polímero e a argila através de ligações de hidrogênio, a concentração e o tamanho e distribuição de tamanho dos aglomerados e das partículas de nanoargila [64].

Para materiais poliméricos puros, a sua viscosidade (η) é inversamente proporcional à temperatura; porém, para nanocompósitos com a presença de uma estrutura percolada, observa-se que não há variação da viscosidade com

o aumento da temperatura a baixas taxas de cisalhamento (Figura 3.13-b) e, portanto, o princípio de superposição tempo-temperatura não é aplicável a esses materiais. Eles se comportam de forma semelhante aos sólidos, onde a temperatura não apresenta grande influência sobre a sua viscosidade.

Em relação à curva completa de viscosidade, $\eta(\dot{\gamma})$, Lele e colaboradores [65] observaram que em elevadas taxas de cisalhamento a rede percolada se quebraria e o nanocompósito apresentaria uma tensão de escoamento, e logo em seguida ele apresenta uma elevada pseudoplasticidade, associada à orientação dos aglomerados e das partículas de argila na direção do fluxo e quebra da estrutura reticular dos mesmos. Conclui-se, portanto, que a rede de percolação não é estável e que há uma tensão crítica a partir da qual o nanocompósito começa a fluir sob pressão.

Além do estudo reológico dos materiais é importante caracterizá-los termo-mecanicamente para melhor correlacionar suas estruturas com as propriedades.

Floros e colaboradores [66] obtiveram resultados muito interessantes ao reforçar uma matriz de TPU com NCC, onde eles conseguiram melhorar o desempenho mecânico e térmico do TPU. Eles obtiveram filmes de TPU/NCC com frações de 0,1 a 2,5 % em massa de reforço. A mistura da matriz e do reforço foi realizada por solução, e após a mistura o solvente foi retirado por um evaporador rotativo. O nanocompósito seco foi então prensado e caracterizado. Os autores verificaram que os espectros de raio-x de alto ângulo não foram modificados com a inclusão de NCC, concluindo que a inclusão dos NCC não alterou a estrutura cristalina do TPU. Através da análise termogravimétrica foi comprovado que a estabilidade térmica da matriz foi melhorada com a adição dos NCC. Em relação às propriedades mecânicas foi observado que o sistema TPU/NCC apresentou aumento do módulo elástico chegando a valores de 400 MPa e, também apresentou ganho do alongamento na ruptura, deformando-se em torno de 150 a 200 %. Através da análise de FTIR não foi possível ver nenhum novo pico no espectrograma do sistema TPU/NCC em relação ao TPU puro, o que levou à conclusão que o tipo de interação dos NCC com a matriz se deu por ligações de hidrogênio. Com isso eles propuseram um modelo de

interação do reforço com a matriz conforme apresentado na Figura 3.13. Normalmente, a adição de nanocargas em polímeros faz com que a deformação na ruptura diminua, ao contrário do que aconteceu neste trabalho.

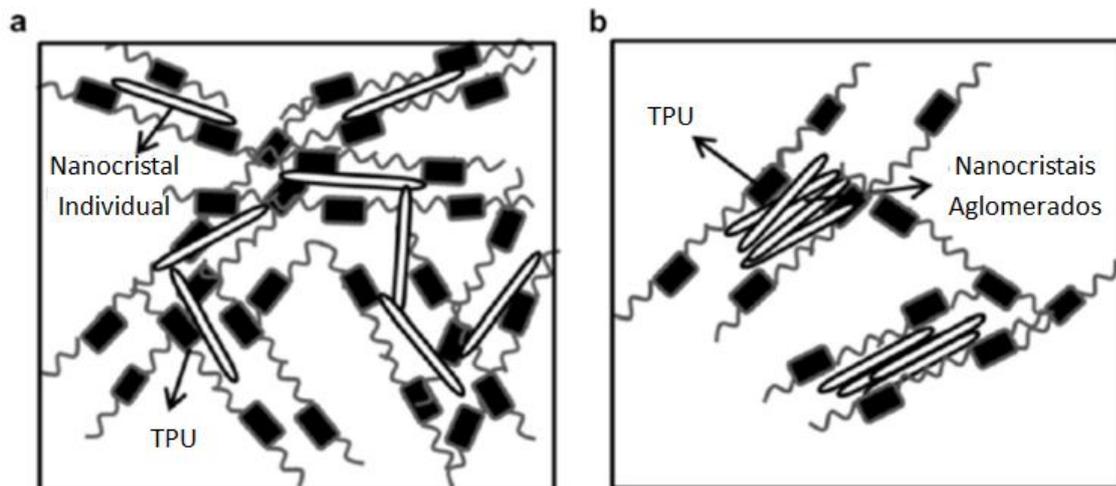


Figura 3.13 – Esquema da estrutura do nanocompósito TPU/NCC com a) um sistema percolado e b) um sistema com aglomerados de NCC [66].

Wu e colaboradores [67] e Richardson e colaboradores [68] avaliaram sistemas de TPU/CMC e TPU/NCC, respectivamente, e também relataram aumento na elongação na ruptura. Eles atribuíram este aumento à elevada interação interfacial carga-matriz.

Wu e colaboradores [67] obtiveram filmes do nanocompósito de poliuretano (PU) reforçado com microfibrilas cristalinas (MCC (Avicel Ph105) – fornecido como um pó com tamanho médio de partícula de 50 μm) por solução com evaporação do solvente. O PU foi sintetizado em duas etapas, porém a adição das MCC foi realizada de duas formas distintas. Na primeira rota o pré-polímero foi obtido na presença da microfibrila (5 % em massa) e posteriormente reagido com o extensor de cadeia. Neste caso a microfibrila reagiu com os grupos isocianatos através de ligações covalentes, e acabou atuando como um agente de reticulação. O compósito obtido apresentou um aumento do módulo elástico em torno 30 % quando comparado com o PU puro,

porém, a tensão e a deformação verdadeira na ruptura tiveram uma diminuição em torno de 20 e 25 % respectivamente. Numa segunda rota, o pré-polímero foi primeiramente obtido e somente depois este foi reagido com o extensor de cadeia na presença da microfibrila (3, 5 e 10 % em massa). Desta forma a microfibrila interagiu com os segmentos rígidos do PU através de ligações de hidrogênio. Quando comparados com o PU puro, os compósitos com 3, 5 e 10 % tiveram seu módulo elástico aumentado em torno de 50, 160 e 330 % (7,4, 12,9 e 21,1 MPa), respectivamente, e quando a comparação foi feita entre a tensão verdadeira na ruptura (TPU puro = 39 MPa), os aumentos foram em torno de 110, 560 e 445 % (83, 257 e 212 MPa), respectivamente; já para a comparação com a deformação na ruptura os aumentos foram em torno de 20, 50 e 40 % (540, 970 e 785 %), respectivamente. Com isso, os autores concluíram que o melhor resultado foi aquele obtido para o compósito obtido pela segunda rota, onde as MCC foram adicionadas depois da obtenção do pré-polímero, com concentração da fibra de 5 %.

Richardson e colaboradores [68] reforçaram um PU comercial com NCC e obtiveram nanocompósitos por solução e por extrusão para avaliar características mecânicas por tração. O módulo de Young dos filmes teve um aumento de 70 % e a elongação na ruptura de 26 %. Esta elongação na ruptura também foi atribuída à boa interação entre carga e matriz. Os materiais obtidos por extrusão apresentaram um aumento da tenacidade de 110 % em relação ao material puro; já a deformação na ruptura não apresentou variação significativa. Ambos os nanocompósitos não apresentaram variação no efeito de memória do PU com a adição de NCC.

Os dois últimos trabalhos apresentados atribuem o aumento da elongação na ruptura à elevada interação dos NCC com a matriz polimérica de PU por ligações de hidrogênio, entretanto, a interferência do reforço na formação dos domínios rígidos do TPU deve ser considerado quando se analisa esta propriedade. Chen e colaboradores [69] verificaram que a inclusão de nanotubos de carbono em matriz de TPU pode interferir na cristalização pelos segmentos rígidos originados a elevadas deformações, fazendo com que a elongação na ruptura do nanocompósito não seja prejudicada com a inclusão

das nanocargas na matriz. Outro resultado interessante obtido por Chen e colaboradores [69, 70] foi sobre a obtenção de nanocompósitos por solução de TPU com nanotubos de carbono, onde houve orientação dos segmentos flexíveis do TPU. Eles relacionaram esta orientação com a interação solvente-polímero, onde a adição de um solvente polar tendeu a orientar os segmentos flexíveis [69, 70]. Com isso, observou-se que a adição de apenas 0,5 % de reforço foi capaz de dobrar o valor do módulo elástico [69].

Em trabalho recentemente publicado, Marini e colaboradores [71] trabalharam com um TPU muito similar com o que foi utilizado neste trabalho e obtiveram nanocompósitos por mistura no estado fundido de TPU com 5 % em massa de nanotubos de haloisita. Eles conseguiram obter um sistema percolado com esta fração de reforço e, a melhor rota de obtenção do nanocompósito (realizado em duas etapas a 180°C) gerou um sistema com módulo elástico em torno de 40 % maior que o TPU puro, passando de 1,6 MPa para 2,1 MPa. A tensão na ruptura não sofreu alteração, permanecendo em 3,0 MPa, e a deformação na ruptura foi reduzida em torno de 12 %, passando de 390 para 340 %. Em relação às propriedades térmicas, a inclusão do reforço na matriz não alterou a resistência à degradação nem a temperaturas de transição vítrea do SS (-47°C); em relação à T_g do HS, ela passou de 99°C (TPU puro) para 102°C (nanocompósito), mostrando uma tendência do reforço em interagir com o segmento rígido do TPU.

Pei e colaboradores [72] obtiveram filmes por solução com evaporação do solvente do nanocompósito de um PU elastomérico reforçado com Nanocristais de Celulose. O nanocompósito foi obtido pela reação em duas etapas, e a obtenção do pré-polímero foi realizada na presença dos NCC (0,5, 1,0 e 5,0 % em massa). Posteriormente o sistema foi reagido com o extensor de cadeia para gerar o nanocompósito. Da mesma forma que aconteceu no trabalho de Chen e colaboradores [69], os NCC reagiram com os grupos isocianatos através de ligações primárias, dando origem a um sistema reticulado. Porém neste caso, as propriedades foram melhoradas. Em relação ao PU puro, os nanocompósitos com 0,5, 1,0 e 5,0 % apresentaram, respectivamente, as seguintes características: Módulo Elástico – aumento de

400, 420 e 450 %; Tensão máxima – aumento de 260, 720 e 560 %; Deformação na ruptura – aumento de 20, 50 e 40 %. De acordo com os resultados obtidos os autores concluíram que o melhor nanocompósito obtido foi aquele com 1% de NCC. Os autores apresentaram em seu trabalho curvas comparativas (Figura 3.14) entre o sistema PU/NCC obtido no referido trabalho (curva vermelha) e poliuretanos reforçados com diferentes nanocargas (obtidos da literatura). Observa-se neste caso, que o aumento da relação entre módulos elásticos do nanocompósito com NCC e do PU puro foi muito superior do que aqueles obtidos com outras cargas, como a celulose microcristalina por exemplo.

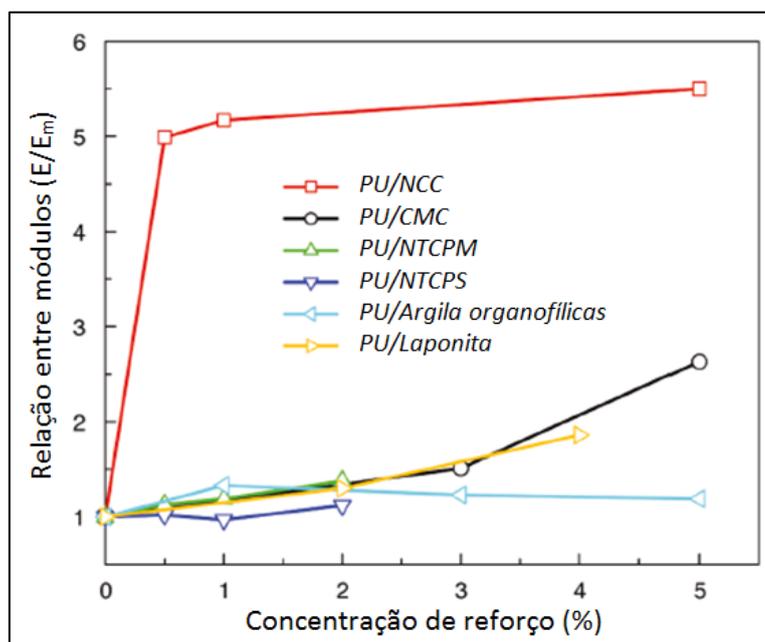


Figura 3.14 – Módulo relativo (E/E_m) em função da concentração de reforço de nanocargas de: Nanocristais de Celulose (NCC), celulose microcristalina (CMC), nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM), nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS), argila organofílica e laponita, em matriz de poliuretano. E = módulo elástico do nanocompósito, E_m = módulo elástico da matriz [72].

Outra comparação bastante interessante entre tensão e deformação de determinados materiais (madeira, espumas, borrachas, compósitos, polímeros

e poliuretanos reforçados com NCC, CMC, NTCPM, NTCPS e argilas) é apresentada na Figura 3.15. Esta comparação auxilia na escolha de determinados materiais para serem utilizados em determinadas aplicações que precisam satisfazer determinadas características de tensão e deformação ao serem solicitadas mecanicamente. Auxilia também para saber se determinado compósito obtido pode assumir características mecânicas e se comportar como outra classe de material, como é o caso apresentado. Observa-se, por exemplo, na Figura 3.15 que os nanocompósitos de poliuretanos apresentados podem adquirir comportamento mecânico de borrachas e polímeros.

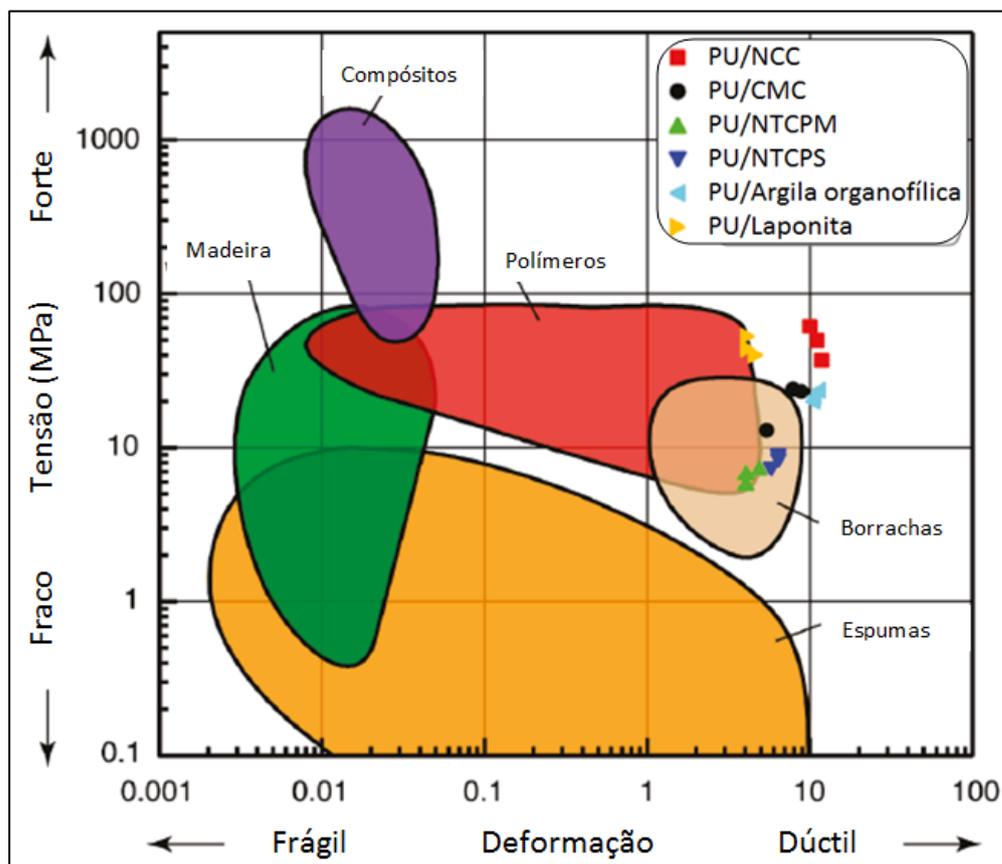


Figura 3.15 – Relação tensão contra deformação de alguns materiais [72].

Para se obter um nanocompósito com bom desempenho mecânico é interessante que as interações carga-carga e carga-matriz sejam boas. Em um sistema de TPU/NCC, esta interação pode ocorrer através de ligações

primárias, conforme relatado no exemplo anterior [72] ou ainda por ligações secundárias por ligações de hidrogênio. Rueda e colaboradores [73] prepararam filmes por solução de TPU com NCC de razão de aspecto igual a 17, com concentração em massa de 1,5, 5, 10 e 30 % em massa. Eles verificaram que a interação entre o reforço e a matriz foi otimizada devido ao tipo de processo utilizado, pois o solvente favoreceu a dispersão e distribuição dos NCC no TPU. Verificaram que os NCC interagiram por ligações de hidrogênio tanto com segmentos rígidos como com segmentos flexíveis da matriz, e com o aumento da concentração do reforço na matriz, houve um favorecimento da cristalização do TPU. Este fator resultou em aumento da rigidez e estabilidade térmica do nanocompósito. As principais propriedades mecânicas obtidas neste estudo estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de TPU/NCC.

| Amostra | Módulo elástico (MPa) | Tensão na ruptura (MPa) | Deformação na ruptura (%) |
|-----------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|
| <i>TPU Puro</i> | 14,2 ± 0,4 | 7,4 ± 0,4 | 1529 ± 257 |
| <i>TPU+1,5 % NCC</i> | 15,4 ± 3,8 | 9,4 ± 1,3 | 1587 ± 26 |
| <i>TPU+5,0 % NCC</i> | 28,5 ± 6,0 | 5,3 ± 0,4 | 776 ± 60 |
| <i>TPU+10,0 % NCC</i> | 41,4 ± 9,5 | 6,9 ± 0,2 | 536 ± 115 |
| <i>TPU+30 % NCC</i> | 109 ± 9,4 | 6,2 ± 0,3 | 195 ± 34 |

Observa-se neste caso que o aumento da concentração de reforço na matriz gerou uma diminuição dos valores de deformação na ruptura, diferentemente do que havia sido relatado em outros trabalhos discutidos anteriormente.

Seydibeyoglu e colaboradores [74] realizaram um estudo para obter um compósito com matriz de PU reforçada com microfibrilas de celulose (MFC) e com fibras de celulose. A obtenção do compósito se deu por moldagem por

compressão. Para tanto, filmes dos reforços foram previamente preparados através da filtração da água da pasta de celulose. Estes filmes foram posteriormente empilhados e prensados com o PU a 175°C, a 100 Bar durante 90 s. A MFC apresenta diâmetro da ordem de nanômetros, e por esta razão, os autores classificam este reforço como nanofibras, e as fibras de celulose foram classificadas como fibras de celulose com escala micrométrica. O PU foi reforçado com 8,5 e 18,7% de fibras de celulose denominadas PU-CF1 e PU-CF2 respectivamente, e reforçado com 7,5 e 16,5% de MFC denominados PU-CNF1 e PU-CNF2 respectivamente. Os dois tipos de reforços propiciaram a obtenção do compósito com melhores propriedades mecânicas do que o PU puro. A tensão máxima obtida para os compósitos PU- CF1, CF2, CNF1 e CNF2 apresentaram um aumento em torno de 100, 200, 0 e 500% respectivamente, enquanto que seus módulos de armazenamento aumentaram em torno de 300, 500, 300 e 2800%. Ficou evidente que o melhor sistema foi o CNF2.

Com a intenção de avaliar outras qualidades dos NCC em matriz de PU que não apenas o de atuar como reforço mecânico Marcovich e colaboradores [75] estudaram o efeito que os NCC causavam no efeito de memória, na recuperação elástica dos PUs. Os compósitos foram preparados através da dispersão dos NCC em dimetilformamida com tratamento de ultrassom, com posterior incorporação do PU na solução. Filmes dos nanocompósitos preparados por solução com evaporação do solvente foram obtidos com concentrações de 0,1, 0,5 e 1% em massa. Foram realizados testes reológicos e mecânicos nestes nanocompósitos, mas a conclusão que se chegou é que apesar de ser possível melhorar o efeito de memória elástica com a adição dos NCC, a melhora não foi relevante, concluindo-se que o polímero ainda continuava controlando a citada propriedade.

Uma linha de raciocínio pouco estudada em relação a adição de NCC em matrizes poliméricas é aquela onde há formação de uma co-reticulação. Goetz e colaboradores [76] estudaram um sistema com co-reticulação *in-situ* formado por Poli(metil vinil ácido-co-maleico) (PMVEMA) – PEG – NCC. Neste caso, eles obtiveram filmes por solução e observaram a ocorrência de

reticulação formando um sistema NCC – PMVEMA – PEG – PMVEMA – NCC, através da qual foi possível dispersar os NCC homoganeamente na matriz, mesmo com concentrações elevadas da carga. Além disto, variando a concentração dos NCC obtiveram nanocompósitos com elevado módulo e com baixa deformação para altas concentrações do reforço, e menores módulos com maiores deformações com a diminuição da razão de NCC.

Chen e colaboradores [77], analisaram a influência da adição de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT) funcionalizados numa matriz de TPU no processo de extrusão. Eles observaram um aumento do módulo elástico e da tensão na ruptura sem sacrificar muito a deformação quando comparado com o TPU puro. Eles responsabilizaram a dispersão homogênea e a elevada interação interfacial entre carga/matriz pelas citadas melhoras nas propriedades. Como a deformação não foi afetada com a adição dos MWNTs pode-se pressupor que a interação do reforço tenha acontecido com os segmentos rígidos da matriz de TPU.

Barick e colaboradores [78] estudaram a variação das propriedades do TPU devido a inclusão de nanofibras de carbono funcionalizadas, porém neste caso o nanocompósito foi preparado por solução seguido de moldagem por compressão. As frações de reforço utilizadas na matriz polimérica foram de 1, 4, 7, 10 e 15 % em massa. Eles observaram que o sistema apresentou reticulação e as nanofibras foram homoganeamente bem dispersas (com exceção ao sistema com 15 % de nanofibra, onde foi possível visualizar pequenos aglomerados do reforço). Com isso, as propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e elétricas apresentaram melhoras significantes. O aumento da fração de reforço diminuiu de forma mais acentuada a deformação na ruptura do nanocompósito do que no caso anterior e, quando analisados por raio-x, verificou-se que a estrutura da região amorfa não sofreu grande influência devido a inclusão das nanofibras. Esta última característica pode ser considerada para predizer que a provável interação do reforço com a matriz esteja acontecendo com os segmentos rígidos da mesma.

3.8 Espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS)

Uma técnica muito útil que auxilia na determinação da estrutura de polímeros semicristalinos, em bloco e ou multifásicos em geral é a de SAXS [79, 80]. Comparando-se as técnicas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo com a de alto ângulo, a principal diferença quanto aos dados obtidos destas análises é que, a segunda fornece dados referentes às distâncias interplanares das regiões cristalinas e, a primeira fornece informações referentes à diferença de densidade eletrônica com fases distintas no ponto \mathbf{x} , $\rho(\mathbf{x})$, no espaço recíproco ou Fourier [81, 82].

No caso de copolímeros em bloco (dibloco ou tribloco) é possível comprovar estruturas esféricas, cilíndricas, lamelares e bicontínua cúbica de simetria giróide. Podem ser obtidas também estruturas mais complexas como arranjo de camadas hexagonais perfuradas [83, 84] e estrutura de ondulação hexagonal [85].

Para analisar um polímero com diferença de densidade eletrônica por SAXS assume-se que a morfologia do sistema é isotrópica como um todo, porém, localmente há certa organização. Desta forma, é possível obter informações quanto à periodicidade nanoestrutural do polímero estudado. Outro fator que auxilia na análise do espectro obtido por SAXS é ter uma proposta de um modelo que descreva a morfologia do sistema, pois a partir deste modelo é possível realizar um tratamento matemático adequado a fim de obter os parâmetros do modelo proposto.

Uma curva típica de SAXS de intensidade de espalhamento em função do vetor espalhamento q deve ser corrigida com relação a fatores experimentais para a determinação de parâmetros de interesse. Dentre estas correções estão, a normalização da intensidade do feixe emitido devido ao decréscimo natural com tempo de análise da intensidade emitida pela fonte de radiação sincrotron e, a subtração do espalhamento parasita, o qual é um espalhamento adicional no sistema causado pelos elementos óticos (fendas, janelas, etc.) inseridos no percurso do feixe posteriormente à amostra. A Figura 3.16 ilustra uma curva com estas correções para uma amostra de poliamida 6.

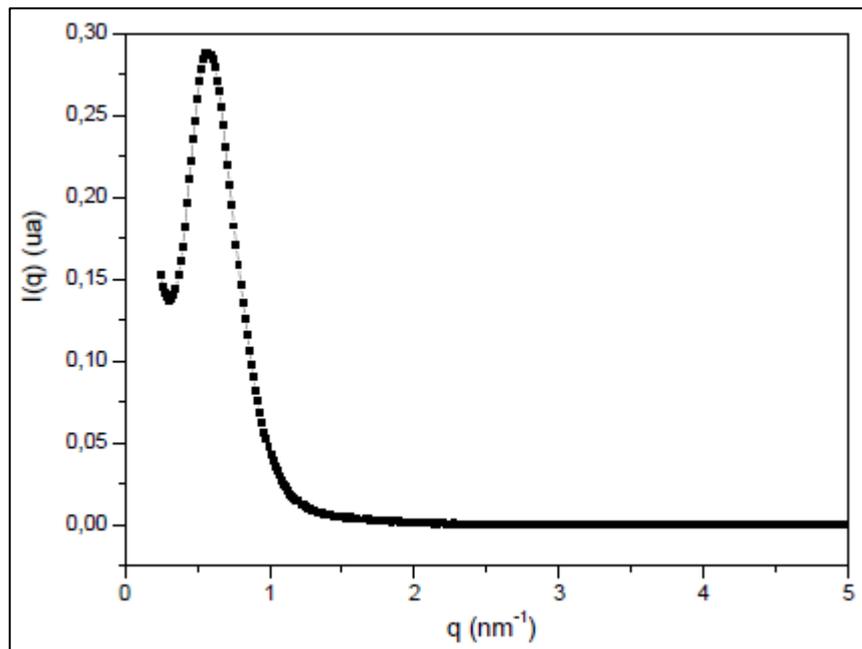


Figura 3.16 – Curva típica de SAXS de uma poliamida 6 corrigida em relação a fatores experimentais [86].

O vetor espalhamento está relacionado com o ângulo de espalhamento (θ) e o comprimento de onda da radiação (λ) utilizada de acordo com a equação 3.6.

$$q = \frac{4\pi \cdot \text{sen}(\theta)}{\lambda} \quad (3.6)$$

O pico observado na curva apresentada na Figura 3.16 refere-se ao espalhamento coerente gerado pela presença de regiões amorfas e cristalinas com diferença de densidade eletrônica, indicando a existência de uma estrutura periódica no polímero segundo um modelo ideal de duas fases [87, 88].

A fim de se determinar informações quanto às distâncias entre regiões de diferentes densidades eletrônicas, faz-se um tratamento matemático conhecido como correção de Lorentz. Esta correção é feita multiplicando-se $I(q)$ pelo quadrado do vetor de espalhamento (q^2); isto porque a intensidade de

espalhamento ($I(q)$) é composta por um fator de área e por um fator de espessura. Ao efetuarmos a correção citada, obtêm-se a intensidade associada apenas à distância entre domínios com densidades eletrônicas iguais, separados por outro domínio de densidade eletrônica diferente [87, 88].

O valor desta distância (D), comumente denominada de período longo, é a distância que separa duas regiões de densidades eletrônicas iguais separadas por outra região de densidade eletrônica diferente daquelas. Este período longo pode ser determinado de acordo com a equação 3.7, onde q^* é o valor do pico obtido no gráfico ($I(q).q^2$ vs q) obtido após a correção de Lorentz.

$$D = \frac{2\pi}{q^*} \quad (3.7)$$

Os polímeros podem apresentar mais de dois domínios com diferentes valores de densidade eletrônica. Ao se estudar copolímeros em bloco por SAXS é possível verificar mais de um pico na curva típica de SAXS [80]. Quando se trata de sistemas com mais de um valor de período longo deve-se analisar estes valores de tal forma que, se eles forem múltiplos entre si ou apresentarem relações geométricas entre si, o sistema apresenta um arranjo geométrico entre as fases presentes no sistema.

A adição de nanocargas na matriz polimérica para a obtenção de nanocompósitos pode interferir e modificar a morfologia e separação de fases. Além disso, o processo utilizado para a obtenção do nanocompósito pode alterar a distribuição e dispersão das cargas no sistema, o que altera o perfil de espalhamento obtido por SAXS. Mondal e colaboradores [89] prepararam nanocompósitos por solução de TPU/argila e utilizaram a técnica de SAXS para verificar a interferência do reforço na separação de fases da matriz polimérica. Eles verificaram que os valores do período longo do TPU foram aumentados na presença das argilas. Essa observação foi referida a uma interação da matriz com a argila que gerou um distúrbio no sistema que dificultou a formação dos domínios rígidos. Outro fator que contribuiu para isso foi a forma de obtenção

dos nanocompósitos. Neste caso, eles foram preparados por solução com rápida evaporação do solvente, fator este que contribui para um menor tempo de organização das cadeias poliméricas. As mesmas amostras foram submetidas a um tratamento térmico para verificar se a argila impedia totalmente a formação dos domínios rígidos ou se isto havia sido ocasionado por causa do pouco tempo de conformação da cadeia polimérica. As curvas de SAXS obtidas dos materiais tratados termicamente resultaram em valores de períodos longos iguais, comprovando que a argila por si só interage com a matriz de TPU de forma a dificultar a formação dos segmentos rígidos, mas não é capaz de evitar a formação dos mesmos no caso de um tratamento térmico.

Gelfer e colaboradores [90] utilizaram a técnica de SAXS para auxiliar na determinação da variação das distâncias dos espaçamentos das galerias da argila organofílica numa matriz de EVA e EMA e auxiliar na conclusão de resultados reológicos. Neste caso, houve uma distribuição dos valores das distâncias das galerias, o que gerou curvas características de SAXS com dois picos.

Os poliuretanos podem por vezes apresentar curvas de intensidade em função do vetor de espalhamento parecidas com as de copolímeros em bloco, com mais de um pico ou com apenas um único pico. Sendo que estes fatores estão ligados aos tipos de moléculas que compõem a estrutura do TPU, ao tipo de reforço e ao processamento (mistura no estado fundido ou solução) empregado na preparação do nanocompósito [91].

A presença ou não de orientação preferencial pode ser facilmente visualizada a partir de padrões de espalhamento bidimensional em um determinado plano de eixos de referência por SAXS. Os padrões de espalhamento desta técnica obtidos de polímeros com regularidade estrutural, sem orientação preferencial, são formados por anéis isotrópicos e bem definidos; é o que acontece normalmente com filmes obtidos por solução, onde o material não sofre qualquer tipo de solicitação que promova orientação preferencial. A Figura 3.17 ilustra um padrão de espalhamento de sistemas sem e com orientação preferencial.

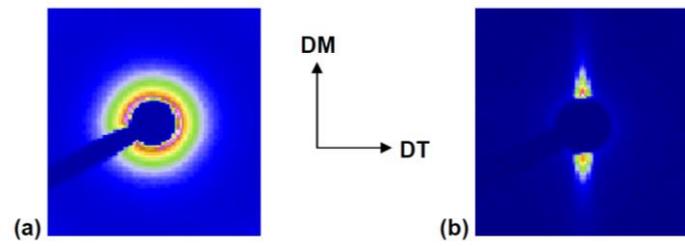


Figura 3.17 – Padrões de espalhamento de SAXS de a) sistema com orientação aleatória e b) sistema com orientação preferencial na direção DM [92].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Matriz polimérica e tratamento superficial:

O TPU utilizado neste trabalho foi fornecido pelo professor Luc Avérous da Universidade de Estrasburgo, sendo este último, o local onde todo o trabalho de tratamento químico superficial dos NCC foi realizado.

Os reagentes utilizados na síntese do TPU foram: 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) fornecido pela Brenntag (Rosheim, França), 1,4-Butanodiol (BDO) da Sigma-Aldrich (Lyon, França) e polioli poliéster oriundo do óleo de colza, o qual apresenta uma pureza maior que 98 % e massa molar média em torno de 3.000 g/mol, sendo que este polioli poliéster foi fornecido pela Croda (Yorkshire, Reino Unido). A estrutura química do polioli poliéster é apresentada na Figura 4.1. Os polióis poliésteres convencionais apresentam massa molar em torno de 2.000 g/mol, enquanto que o apresentado aqui tem 3.000 g/mol; esse aumento da cadeia do polioli resulta em um TPU com maior flexibilidade e estabilidade hidrolítica e causa uma redução da polaridade e da T_g do polímero [20]. Pelo fato do polioli poliéster utilizado apresentar maior massa molar do que os convencionais, o TPU utilizado apresenta M_w (224.000 g/mol) muito maior do que aqueles encontrados em TPU convencionais (M_w entre 15.000 e 40.000 g/mol [20]); além disso, apresentou $M_n = 30.500$ g/mol e $PDI = 7,33$.

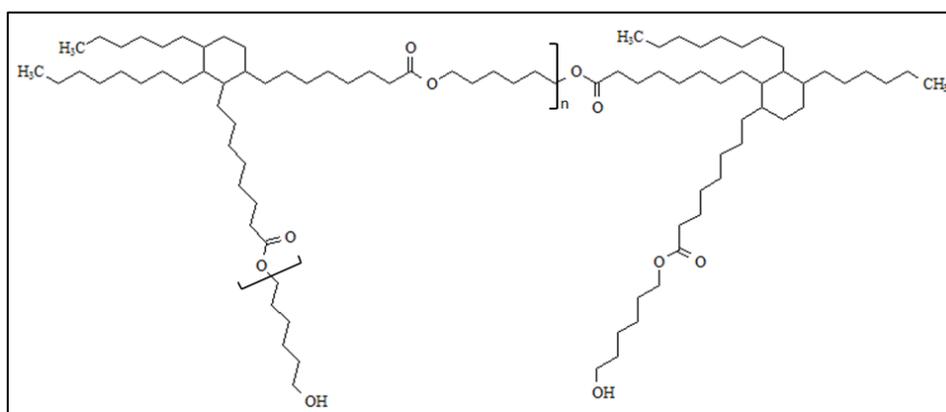


Figura 4.1 – Estrutura química do polioli poliéster.

A síntese do TPU foi realizada em duas etapas conforme descrito no trabalho publicado por Ferrer e colaboradores [25]. Na primeira etapa, foi reagido o polioli poliéster com o MDI em excesso numa razão de NCO:OH de 2:1 por 2 h, a 80°C, com agitação mecânica em atmosfera de nitrogênio. Na segunda etapa, o pré-polímero foi misturado com uma quantidade adequada de polioli poliéster e BDO, de forma a obter TPU com concentração de HS de 17 % e razão NCO/OH igual a 1. Esta segunda etapa foi realizada em um reômetro de torque. Primeiramente, o pré-polímero e o polioli poliéster foram misturados durante 15 min a 80°C e 50 rpm. Posteriormente foi adicionado o BDO, a temperatura elevada à 180°C e a reação mantida por mais 8 min. Ao término da polimerização do TPU ele foi mantido a 70°C em estufa para garantir a reação de todo o isocianato do sistema, sendo que esta completa reação foi comprovada por FTIR através da eliminação do pico (2270 cm⁻¹) referente estiramento do grupo NCO.

Os monômeros utilizados no tratamento superficial dos NCC foram, além dos mesmos monômeros utilizados na síntese do TPU, um monoálcool (álcool oleico) com estrutura química representada na Figura 4.2.



Figura 4.2 – Estrutura química do álcool oleico utilizado no tratamento superficial dos NCC.

O álcool oleico utilizado (desenvolvido para o grupo de pesquisa do professor Luc Avérous) apresenta temperaturas de fusão e de ebulição de 13-19°C e 330-360°C, respectivamente, ponto de fulgor de 170°C, índice de refração de 1,461, densidade específica de 0,845 – 0,855 g/cm³, e é insolúvel em água [93].

Matérias primas para obtenção dos NCC:

Polpa Kraft prensada da madeira de eucalipto previamente branqueada, fornecida pela empresa de papel e celulose International Paper do Brasil, unidade Mogi Guaçu – SP

Serragem da madeira balsa doadas pela empresa Orion Madeira Balsa, de Santa Cruz da Conceição – SP.

Algodão comercial da marca Cremer encontrado em farmácia.

Reagentes utilizados na obtenção dos NCC:

Ácido Acético (CH_3COOH) 99,7 %; Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 98 %; Clorofórmio (CHCl_3) 100 % e Dimetilformamida (DMF) obtidos da Synth. Hidróxido de Sódio (NaOH) 99 % e Clorito de Sódio (NaClO_2) da Sigma-Aldrich.

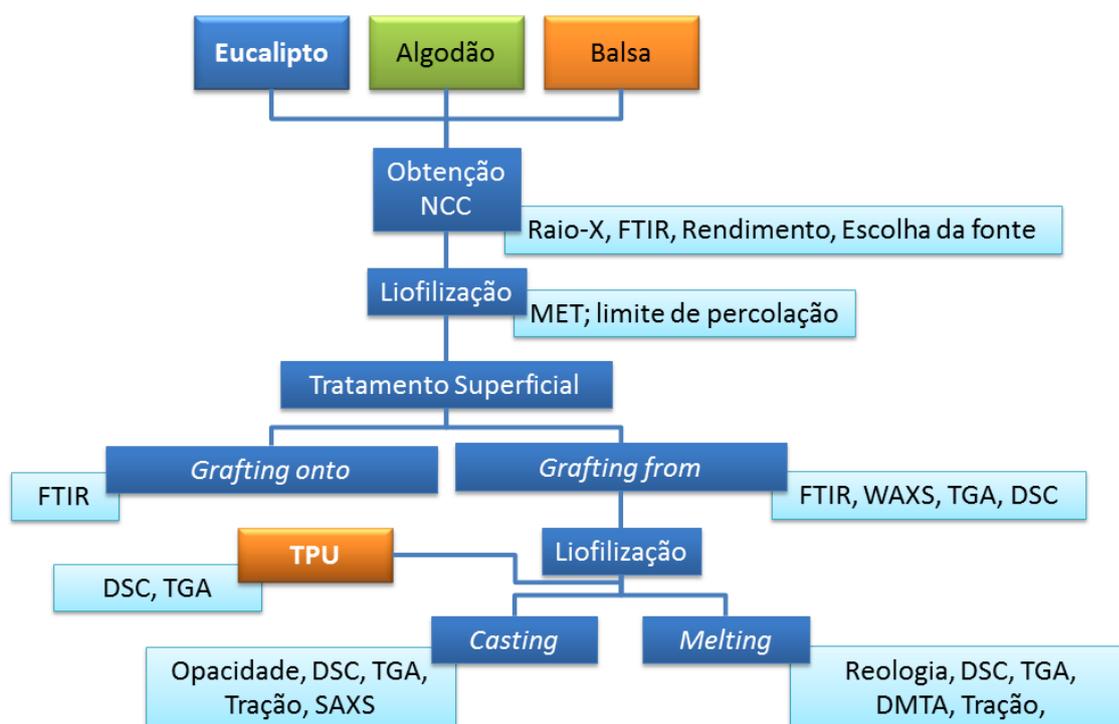
Os reagentes citados são P.A. e foram utilizados sem nenhum tipo de purificação, com exceção do DMF que foi destilado antes de sua utilização.

Foram utilizadas também membranas semipermeáveis de diálise da Sigma-Aldrich.

4.2. Métodos

O fluxograma a seguir apresenta as etapas desenvolvidas neste trabalho e as técnicas de caracterização dos materiais empregadas que serão explicados na sequência.

4.2.1 Fluxograma



4.2.2 Obtenção dos NCC de balsa, eucalipto e algodão

O processo descrito na Tabela 4.1 faz referência à obtenção dos NCC partindo de 60 g da serragem da madeira balsa. As condições do processo utilizadas foram baseadas em estudos realizados com fibras de sisal e do capim dourado [14, 50].

As etapas de 1 a 5 foram realizadas sob constante agitação e, após as etapas 1, 2 e 4, as fibras foram filtradas e lavadas com água em abundância.

Para a obtenção dos NCC do algodão e da polpa Kraft do eucalipto as etapas que devem ser realizadas são: 2 (1x); 3 (1x); 5 (1x); 6; 7; 8; 9; e 10. Neste caso, a etapa 5 (hidrólise ácida) deve ser realizada com um tempo de 60 a 90 min.

Tabela 4.1 – Procedimento de obtenção dos NCC a partir de 60 g de serragem da madeira balsa.

| Etapa | Solução | Recipiente | Tempo | Temperatura | Ciclos |
|-----------------|--|--------------------|-------|--------------------|--------|
| 1 Lavagem do pó | 2L de água | Panela (aço inox) | 1h | 90°C | 1x |
| 2 Polpação | 2L de solução aquosa de NaOH (2 % - m/m) | Panela (aço inox) | 3h | 90°C | 4x |
| 3 Neutralização | 1L de solução tampão (2,7 % de NaOH (m/m) + 7,5 % de ác. acético (v/v)) | Béquer de plástico | 1h | Ambiente | 1x |
| 4 Branqueamento | 1L de solução tampão (idem 3) + 1L solução aquosa com 1,7 % de NaClO ₂ (m/m) | Béquer de plástico | 3h | 90°C (banho-maria) | 2x |
| Hidrólise ácida | Ácido sulfúrico 50% (m/m) | Erlenmeyer | 2h | 50°C (banho-maria) | 1x |
| 5 | <p>A relação ácido/fibra seca foi de 19:1 (mL/g); Depois de 2h, a hidrólise foi interrompida com cubos de gelo.</p> <p>OBS: A polpa utilizada apresentou teor de umidade em torno de 20 % m/m.</p> | | | | |
| 6 Centrifugação | A suspensão foi centrifugada repetidas vezes e a suspensão turva, com birrefringência foi armazenada. | | | | |
| 7 Diálise | A suspensão com birrefringência foi dialisada em membranas semipermeáveis, em água, até atingir pH neutro | | | | |
| 8 Sonicação | Tratamento de ultrassom a 0°C por 3min/200mL da suspensão. | | | | |
| 9 Filtração | A suspensão foi filtrada em filtro de placa sinterizada n°2 (abertura de 40 - 100µm) | | | | |
| 10 NCC | A suspensão foi armazenada em refrigerador (solução aquosa com NCC) ou liofilizada (NCC secos) | | | | |

O controle da quantidade de umidade da polpa é um fator extremamente importante e que afeta diretamente o tempo de hidrólise ácida. É interessante que a polpa esteja relativamente úmida, pois a água tende a separar as fibras de certa forma a permitir que o ácido consiga atacar as regiões amorfas presentes no interior das regiões aglomeradas que se formam no caso da polpa estar totalmente seca.

Outro fator qualitativo que auxilia na determinação do tempo de hidrólise é a coloração do sistema. Colorações escuras (marrom-preto) indicam que as fibras estão excessivamente degradadas, enquanto que a cor branca evidencia um ataque químico inadequado. O ideal é finalizar a hidrólise com o sistema com uma coloração intermediária (Creme). A coloração do sistema está intimamente ligada ao tempo de hidrólise e à umidade da polpa.

Se a hidrólise ácida for realizada com a polpa completamente seca, o sistema apresenta uma coloração marrom escuro com apenas 1 min de ataque ácido; mantendo-se o sistema por mais 2 min a coloração do mesmo passa para negra, devido a degradação excessiva dos NCC. No caso da polpa estar muito úmida (em torno de 50 % m/m, por exemplo), o sistema demora em torno de 2 h 30 min para atingir a coloração desejada. Neste caso, tempos excessivos de hidrólise ácida diminuem a razão de aspecto dos NCC obtidos, comprometendo a qualidade do reforço obtido, conforme discutido na revisão bibliográfica. Desta forma, os NCC de celulose foram obtidos com tempo de hidrólise em torno de 60 - 90 min, e para isso, a polpa apresentava em torno de 20 – 40 % de umidade.

Para o armazenamento da suspensão, adicionou-se uma gota de clorofórmio por litro da suspensão, com o objetivo de evitar, ou pelo menos, dificultar o surgimento de fungos no sistema. O mesmo efeito pode ser conseguido ao submergir uma espiral de cobre no recipiente contendo a suspensão.

4.2.3 Caracterização dos NCC

4.2.3.1 Presença de lignina e hemicelulose

A presença de lignina e hemicelulose nos NCC pode ser comprovada através da presença de picos característicos de sua estrutura por FTIR. As amostras de NCC e de seus materiais de partida foram analisados em um espectrômetro ATR-FTIR, modelo Nicolet 380 da Thermo Electron Corporation. As amostras foram varridas 32 vezes com resolução de 8cm^{-1} em um intervalo de comprimentos de onda de 500 a 4000cm^{-1} .

4.2.3.2 Cristalinidade

As frações cristalinas dos NCC e da fonte destes foram determinadas com o auxílio da técnica de difratometria de raio-x de alto ângulo (WAXD). O difratômetro utilizado da marca Siemens – modelo 5005 foi operado com 40 kV e 40 mA . A varredura da amostra abrangeu a faixa de 2θ entre 5 e 40° , com taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

A determinação da fração cristalina das amostras analisadas foi realizada através do método de Segal [94] e determinada de acordo com a equação 4.1,

$$I_C = 1 - \frac{I_2}{I_1} \quad (4.1)$$

onde I_C é o índice de cristalinidade, I_2 é o valor da menor intensidade do difratograma localizado entre os picos (002) e (101), que corresponde a máxima intensidade do pico referente à banda amorfa, localizado em torno de $2\theta = 18^\circ$, e I_1 é a intensidade do pico cristalino da celulose mais intenso (002) determinado exatamente em $2\theta = 22,5^\circ$.

4.2.3.3 Resistência térmica

A temperatura de degradação térmica dos materiais estudados foi determinada com o auxílio da análise termogravimétrica (TGA). Esta análise foi útil para verificar a presença de solvente residual nos filmes obtidos por solução antes da caracterização (térmica, mecânica, etc) dos mesmos e, também, para indicar se havia no sistema, elementos de baixa massa molar não enxertados na superfície dos cristais. O equipamento utilizado para a obtenção das curvas de TGA foi o da marca TA Instruments – modelo Q50. O intervalo de temperatura utilizado foi da temperatura ambiente até 800°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio.

4.2.3.4 Caracterização morfológica

Para determinar a razão de aspecto dos NCC obtidos foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com um microscópio eletrônico da marca Philips – modelo CM120 com voltagem de aceleração de 120 kV. Para a preparação da amostra analisada, foi gotejada no porta amostra uma única gota da suspensão aquosa 0,01 % (m/m) de NCC obtida da hidrólise ácida e posteriormente corada com uma solução aquosa 2 % (m/m) de acetato de uranila. Com as imagens obtidas foi utilizado o programa *ImagePro-Plus 4.5* para coletar 80 valores de comprimentos e espessuras dos NCC para determinar a razão de aspecto médio destes.

4.2.4 Tratamento químico superficial

Todo o processo de tratamento superficial do NCC foi feito a 80°C, com agitação magnética e fluxo de N₂ constantes. A dispersão dos NCC em DMF foi realizada em quantidade de 1 % (m/m).

Foram realizadas duas rotas de tratamento químico da superfície dos NCC conforme descrito abaixo.

4.2.4.1 Rota 1 - NCC + Pré-polímero (2 etapas)

Nesta rota de tratamento superficial, foi preparado primeiramente um pré-polímero e posteriormente à sua obtenção ele foi colocado para reagir com os NCC.

4.2.4.1.1 Pré-polímero 1

Etapa 1 – Obtenção do pré-polímero

Os reagentes (isocianato e álcoois) foram misturados de forma a apresentar uma proporção NCO:OH de 1,1:1, de forma a obter um pré-polímero com finais de cadeia NCO e com uma quantidade mínima de MDI livre no sistema.

Num balão de 3 bocas o MDI foi adicionado ao DMF (3 % m/m). O polioli poliéster, previamente solubilizado em THF (7 % m/m), foi gotejado no sistema após a completa dissolução do MDI no solvente. O sistema foi mantido por 90 min nas condições citadas anteriormente para total reação entre os reagentes dando origem ao pré-polímero 1 (P1). Para finalizar esta etapa, o sistema foi colocado em banho de gelo; posteriormente foi retirado o líquido do sistema com o auxílio de um evaporador rotativo. O material obtido foi colocado para secar em estufa a 60°C por 24 h.

Para determinar o tempo de reação total entre o álcool e o MDI para a obtenção do pré-polímero foram coletadas amostras com tempos de reação de 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min; estas foram analisadas por FTIR depois de secas a fim de verificar o desaparecimento do pico característico de estiramento do NCO a 2270 cm^{-1} . O tempo 0 na verdade se refere a um tempo de 3 a 4 minutos de reação, pois foi este o tempo necessário para adicionar por completo o álcool no sistema MDI/DMF.

Etapa 2 – Enxertia do pré-polímero nos NCC

Não existe na literatura ainda um estudo que comprove a quantidade exata de hidroxilas ativas para reagir na superfície dos NCC. Entretanto, em um trabalho realizado por Siqueira e colaboradores [17] foi estimado que essa quantidade é algo em torno de 10 %. Desta forma a fim de saber o quanto seria adicionado do pré-polímero nos NCC, foi considerado que 10 % das hidroxilas dos NCC estavam livres e ativas para reagir. A quantidade de pré-polímero adicionado foi tal que a fração de grupos NCO do pré-polímero e OH livres dos NCC fosse de 10 e 100 %.

O pré-polímero, em quantidade desejada, foi redisperso em DMF (15 % m/m) e adicionado ao NCC previamente disperso em DMF e mantido sob as mesmas condições da reação por mais 2 horas. Ao término da reação foi adicionado um monoálcool (álcool oleico) para reagir com possíveis grupos isocianato livres. A reação foi finalizada em banho de gelo e o NCC tratado foi devidamente lavado com DMF para eliminar qualquer produto não reagido com o NCC. A fibra tratada foi então seca em estufa a vácuo, a 60°C por 48 h e devidamente armazenada para ser incorporada no TPU.

4.2.4.1.2 Pré-polímeros 2 e 3

O pré-polímero 2 (P2) foi obtido da reação do BDO, também utilizado na síntese do TPU, com o MDI; e o pré-polímero 3 (P3) foi obtido da reação entre o MDI e o álcool oleico (mono álcool).

O mesmo procedimento descrito para a síntese do P1 foi utilizado para a obtenção do P2 e P3. A única diferença neste caso foi que, tanto o BDO como o mono álcool, ao invés de usar THF como solvente eles foram solubilizados em DMF (ambos com concentração de 5 % m/m).

4.2.4.2 Rota 2 – NCC + Oligômero (1 etapa)

Nesta rota de tratamento o MDI foi disperso em DMF (3 % m/m) e adicionado ao NCC previamente disperso em DMF. A reação ocorreu por 15 min e então foi adicionado no sistema o álcool oleico em excesso, previamente solubilizado em DMF (15 % m/m), formando assim um oligômero enxertado no NCC. Os mesmos procedimentos de retirada do solvente, secagem e lavagem da fibra, descritos anteriormente foram adotados aqui.

Posteriormente a esta etapa os NCC tratados foram centrifugados a 10.000 rpm, por 10 min, quatro vezes, com água destilada. O sistema foi então liofilizado e os NCC secos, com aspecto de pó, foram então utilizados para a obtenção dos nanocompósitos.

O tempo de reação entre o NCC e o MDI foi determinado através da análise dos picos de FTIR das amostras coletadas depois de 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 250 min de reação entre o MDI e o NCC. Mais uma vez, esta análise foi feita através do desaparecimento do pico característico de estiramento do NCO a 2270 cm^{-1} .

4.2.5 Obtenção dos nanocompósitos

Conforme exemplificado na revisão bibliográfica [95], a adição de baixas concentrações de nanocargas para a obtenção de nanocompósitos é capaz de promover mudança significativa em determinadas propriedades da matriz. Também foi discutido que a quantidade ótima de reforço é aquela onde se obtém um sistema percolado, considerando boa mistura do reforço e boa interação carga-matriz.

A Equação (3.5) foi utilizada para determinar um valor teórico (referência) da quantidade mínima, em massa, de NCC necessária para obter um sistema de rede percolada, que neste estudo foi de 3,9 %. Em Resultados e Discussões será apresentado o valor de L/D dos NCC que deve ser utilizado para a obtenção deste valor.

Por estas razões, foram preparados nanocompósitos, por solução e por mistura no estado fundido, com frações de NCC de 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 3,0; 4,0 e 5,0 % (m/m).

4.2.5.1 Filmes obtidos por solução

NCC em fração pré-determinada foi adicionado ao Clorofórmio e mantido sob agitação magnética por 5 min. Posteriormente foi realizado um tratamento com ultrassom de ponteira, aplicando-se uma energia de 30 kJ/g_{NCC} por um tempo de 3,5 min, pulsando a cada 5 segundos. Após esta etapa o TPU foi adicionado a esta suspensão e mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente por 24 h. A concentração de TPU em relação ao solvente foi mantida em 5 % m/v. Para tanto, foi necessário manter o sistema devidamente vedado durante o processo de agitação.

Uma vez o TPU solubilizado no clorofórmio e com boa mistura dos NCC o sistema foi vertido em um molde de teflon. O sistema foi coberto de tal forma a manter um ambiente saturado de clorofórmio, fazendo com que a evaporação do solvente acontecesse lentamente à temperatura ambiente. Essas condições de preparo das amostras foram necessárias para evitar a formação de bolhas nos filmes, pois se os mesmos forem obtidos em ambiente que propicie a evaporação acelerado do solvente (ambiente ventilado e/ou temperatura elevada) há a formação de bolhas. Ao final de 3 dias os filmes foram retirados do molde e mantidos por mais 15 dias em ambiente aberto, numa sala climatizada com temperatura e teor de umidade à aproximadamente 22°C e 21-24 %, respectivamente. Antes de serem avaliados, os filmes foram analisados por termogravimetria para comprovar a inexistência de solvente residual no sistema.

4.2.5.2 Reometria de Torque

Antes do processamento os materiais foram devidamente secos em estufa a vácuo a 60°C por 24 h.

Os nanocompósitos obtidos por fusão foram preparados em um reômetro de torque HAAKE, modelo Rheomix 600p, com rotores do tipo *roller* a uma temperatura de 170°C com rotação de 80 rpm durante 10 min em atmosfera de ar.

Os nanocompósitos com NCC com e sem tratamento superficial foram obtidos adicionando-se primeiramente o TPU à câmara do reômetro seguido da adição das devidas frações de NCC. É importante dizer que o processo de carregamento tanto do TPU como dos NCC levaram em torno de 30 – 50 segundos cada. Além disso, os poucos péletes de TPU que ficaram grudados na entrada da câmara do reômetro foram empurrados para o interior da câmara pelo pistão do equipamento, o qual foi mantido abaixado em seu curso máximo por até 5 s antes de ser levantado para a adição dos NCC.

Para a obtenção das placas das quais foram extraídos os corpos de prova do material fundido foi utilizada uma prensa da Solab SL10. Elas foram obtidas em um molde com dimensões de 100 x 100 x 1 (mm) a 170°C, com aproximadamente 8 ton de força, de acordo com o seguinte ciclo: i) pré aquecimento a 170°C durante 180 s; ii) liberação da carga; iii) dois ciclos de prensagem de 60 s cada com liberação da carga entre eles, iv) liberação da carga; v) prensagem final por 180 s; vi) resfriamento durante 300 s sob pressão. A diminuição da temperatura foi realizada através do resfriamento da placa de aquecimento com um sistema de água corrente e a espessura final da placa variou entre 0,85 e 0,95 mm.

4.2.6 Caracterização dos nanocompósitos e do TPU puro

4.2.6.1 Análises térmicas (TGA e DSC)

Para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos e de seus componentes, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) em um equipamento da TA Instrumens – modelo Q50, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 800°C, em atmosfera de nitrogênio.

A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para averiguar possíveis mudanças da temperatura de transição vítrea do TPU com a adição dos NCC. Foi utilizado o DSC Q 2000 da TA Instruments. As amostras foram acondicionadas em panelinhas de alumínio; com massas entre 5 e 7 mg. O procedimento adotado foi o seguinte: i) aquecimento a partir da temperatura ambiente até 200°C; ii) isoterma por 1 min; iii) resfriamento de 200°C até -80°C; iv) isoterma por 1 min; v) aquecimento de -80°C até 200°C. Todas as etapas foram realizadas a uma taxa de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio. Estes ensaios foram realizados em duplicata. Quando necessário, os ensaios foram realizados em triplicata ou quadruplicata para a confirmação dos resultados obtidos.

4.2.6.2. Ensaios reológicos

As análises de viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) em regime permanente foram realizadas em reômetro de deformação controlada (ARES, Rheometric Scientific). A geometria utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro igual a 25 mm. A distância entre placas, a temperatura de ensaio e a atmosfera utilizada foram 0,7 mm, 170°C e nitrogênio, respectivamente.

A mesma geometria foi utilizada em ensaios em regime oscilatório para obter resultados de módulo de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência angular de oscilação (ω). A distância entre placas, temperatura de ensaio e atmosfera também são as mesmas da análise de η Vs $\dot{\gamma}$. O intervalo da frequência de oscilação foi de 0,01 a 500 rad/s.

Os ensaios de fluência e recuperação elástica foram realizados em um reômetro de tensão controlada (ARG2, TA instruments). Foi utilizada a geometria de placas paralelas, com diâmetro de 25 mm, e distância entre placas de 1 mm. Os ensaios foram realizados a temperatura de 170°C em atmosfera inerte de nitrogênio. A tensão de cisalhamento (τ), constante, aplicada ao sistema de 1.000 Pa foi aplicada durante 10 min. Posteriormente a tensão foi retirada ($\tau = 0$) e a recuperação elástica devido ao reemaranhamento

das cadeias poliméricas do TPU fundido foi avaliada durante o mesmo período de 10 min. A taxa porcentual da recuperação elástica do material foi obtida através da diferença entre as deformações obtidas logo após a retirada da tensão e no final da análise de recuperação elástica conforme a equação 3.8:

$$\gamma_r = \left(\frac{\gamma_{total} - \gamma_{final}}{\gamma_{total}} \right) \times 100 \quad (3.8)$$

onde γ_{total} é a deformação após 10 minutos de aplicação da tensão e γ_{final} é a deformação após 10 minutos da retirada da tensão.

Antes da análise, os materiais foram mantidos a 60°C em estufa à vácuo, por 24 h.

4.2.6.3 Ensaio mecânico sob tração

As amostras foram submetidas a ensaios de tração, seguindo a norma ASTM D-882, no equipamento Instron – modelo 5569 para a caracterização das propriedades na ruptura e do módulo elástico. A célula de carga utilizada foi a de 500 N e a velocidade de ensaio empregada foi de 50 mm/min até uma deformação de 20 % com posterior alteração para 500 mm/min até a ruptura do material ou até atingir o comprimento máximo da trave do equipamento.

Os corpos de prova foram obtidos a partir dos filmes por solução e a partir das placas prensadas do material fundido. Os filmes foram cortados com o auxílio de um bisturi para obter corpos de prova retangulares com largura, comprimento e espessura de 5,0, 90,0 e 0,22 mm, respectivamente. A distância entre garras para tracionar estes corpos de prova foi de 50 mm. Os corpos de prova das placas prensadas, com espessura entre 0,85 e 0,95 mm, foram estampados com molde de formato gravata n° V.

4.2.6.4 Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA)

As placas dos nanocompósitos submetidas ao ensaio de tração também foram analisadas por DMTA. Os corpos de prova foram retirados da porção central dos corpos de prova estampados para os ensaios de tração convencional e apresentaram espessuras entre 0,85 e 0,95 mm, largura de 4,4 mm e comprimento entre 18 e 20 mm. O comportamento termo-mecânico dos nanocompósitos foi realizado em um equipamento DMTA (Q 800, TA instruments). Foram obtidas curvas de E' , E'' e $\tan\delta$ em função da temperatura em um intervalo de -80 a 120°C. A análise foi realizada tracionando-se a amostra ciclicamente dentro do regime viscoelástico linear, com uma taxa de aquecimento de 3°C/min; amplitude de deformação constante de 20 μm e frequência de 1 Hz.

4.2.6.5 Espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS)

A análise de raio-X a baixo ângulo foi realizada na linha de SAXS 1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas/SP - Brasil). Com os dados obtidos foram traçadas curvas de intensidade de espalhamento em função do vetor q ; estas curvas foram devidamente corrigidas quanto ao *background* (espectro parasita), à não homogeneidade do detector e queda de intensidade do feixe com o tempo, e atenuação de cada amostra. Após a correção de Lorentz foram determinados os valores das distâncias (D) que separam os domínios com densidades eletrônicas iguais conforme discutido anteriormente para serem correlacionados com a estrutura do sistema. O detector bidimensional utilizado estava localizado a uma distância de 459,651mm da amostra, o comprimento de onda do feixe de fótons monocromatizado foi de 1,55 Å e o tempo utilizado para a determinação da curva de espalhamento foi de 3 s. As análises de SAXS foram realizadas com os nanocompósitos de TPU com NCC sem tratamento superficial obtidos por solução.

O software ChemBio 3D ultra – 12.0.2 foi utilizado para determinar os valores, máximo e mínimo, dos volumes (esferas) ocupados por cada reagente da síntese de TPU e, assim, correlacionar estes valores com os obtidos por SAXS e poder propor um modelo da estrutura do TPU utilizado no trabalho. Para tanto, a estrutura da molécula foi desenhada no software, o qual fornece a estrutura em seu nível de maior energia livre. Com a aplicação de um método de mecanismo molecular MM2, o software realoca os átomos da molécula numa posição de menor energia possível. A distância dos átomos mais distantes foi determinada tanto na posição de máxima quanto de mínima energia e, considerou-se este valor dividido por dois como o raio do volume de uma esfera que a molécula pode ocupar.

4.2.6.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As superfícies dos nanocompósitos obtidos por fusão foram analisadas por MEV através de um microscópio FEI Magellan, modelo 400 L, operado a 10,00 kV. As amostras analisadas foram retiradas das mesmas placas obtidas para a confecção dos corpos de prova para ensaio de tração, com largura e espessura em torno de 10 e 0,9 mm, respectivamente. Elas foram fraturadas após congelamento em nitrogênio líquido e posteriormente afixadas no porta amostra com fita de carbono. Suas laterais foram cobertas com tinta prata e por fim recobertas com ouro para poderem ser analisadas.

É importante ressaltar algumas condições para a efetividade da fratura criogênica das amostras. Elas ficaram submersas em nitrogênio líquido por 20 min e a fratura foi realizada em menos de cinco segundos após a retirada do nitrogênio líquido, pois tempos maiores a este eram suficientes para que o material recuperasse a característica dúctil e não quebrasse frente à solicitação aplicada. Foi necessário ainda fazer um pequeno entalhe (corte com uma tesoura) na lateral das amostras, para que a trinca se propagasse catastróficamente.

4.2.6.7 Opacidade

As análises de opacidade foram realizadas na Braskem S.A. (Triunfo – RS) nos filmes obtidos por solução no equipamento BYK-Gardner, modelo Haze-Garde Plus segundo a norma ASTM D-1003 – procedimento A iluminante C [96].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção de NCC e comprovação da eficiência dos ataques químicos utilizados

A serragem de madeira balsa, a polpa *Kraft* de eucalipto e o algodão comercial serão denominados daqui por diante apenas como balsa, eucalipto e algodão, respectivamente. Estes materiais foram submetidos ao processo de ataque químico conforme apresentado anteriormente. Os espectrogramas de todos os materiais de partida e seus respectivos NCC estão traçados na Figura 5.1.

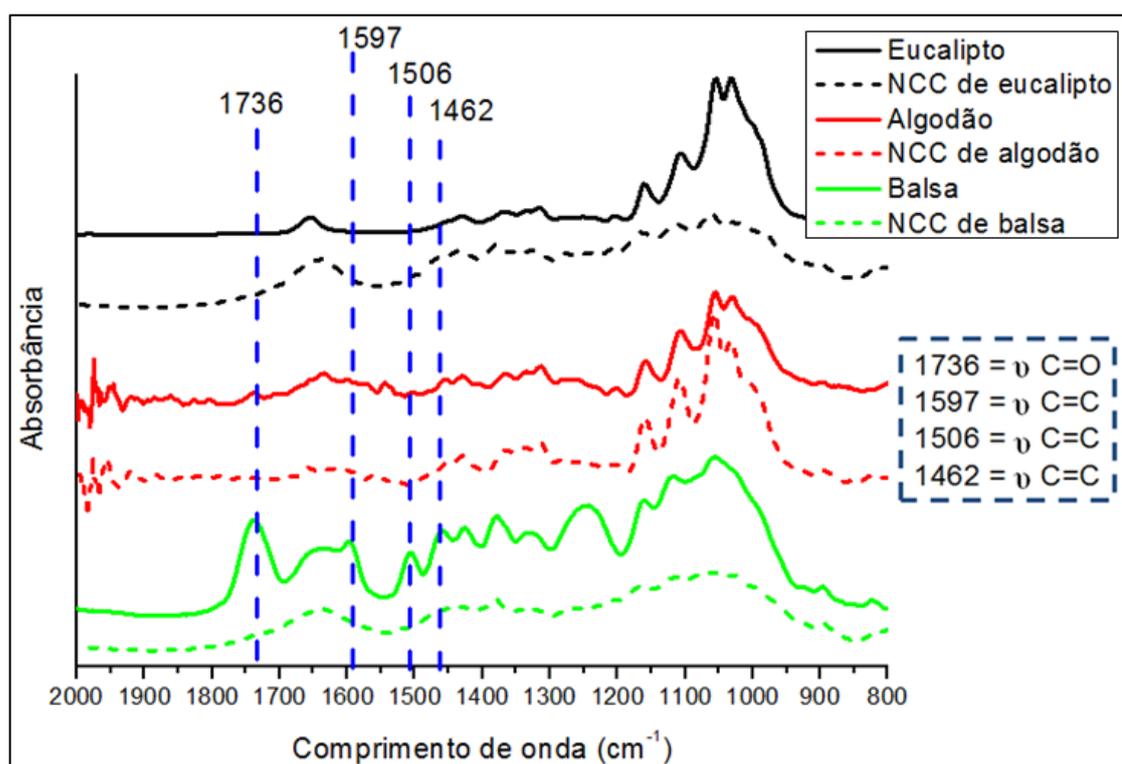


Figura 5.1 – Espectrograma da madeira Balsa, Algodão, Papel cartonado de Eucalipto e seus respectivos NCC.

A presença da lignina é caracterizada principalmente pela visualização de picos de absorção referentes à ligação C=C do anel aromático, que ocorrem na faixa entre 1460 e 1600 cm^{-1} [97], e a presença da hemicelulose é

caracterizada principalmente pela visualização do pico de absorção referente à ligação C=O do ácido carboxílico, que ocorre próximo a 1730 cm^{-1} [97]. Estes picos estão presentes no espectrograma da balsa, mas não estão presentes nos seus NCC. O mesmo não pôde ser observado para o Eucalipto e o Algodão. Isso ocorre porque as tanto o eucalipto como o algodão foram previamente modificados industrialmente, reduzindo significativamente a presença de lignina e hemicelulose. Desta forma a detecção dos mesmos pelo equipamento utilizado não foi possível. Contudo, através da comparação dos espectrogramas de FTIR da balsa e dos seus NCC, pôde-se comprovar a efetividade do processo utilizado na obtenção dos NCC.

5.2 Produtividade da obtenção dos NCC de Balsa, Eucalipto e Algodão

Conforme dito anteriormente, o trabalho apresentado faz parte do Projeto Nanobiotec Nº13 cujo principal objetivo foi o desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas reforçadas com NCC. Praticamente metade do tempo dispendido para a realização deste trabalho foi empregado na obtenção dos NCC, onde foi necessário escolher a matéria-prima de partida e ajustar o processo de forma a torna-lo o mais eficiente possível, uma vez que se trata de uma etapa trabalhosa e demorada. A seguir serão apresentadas informações do processo e dados de produtividade de obtenção dos NCC que justificaram a escolha da fonte de NCC escolhida neste trabalho.

Os principais fatores avaliados para a escolha da matéria-prima para a obtenção dos NCC foram a razão de aspecto e a quantidade em g/dia dos NCC obtidos.

Algumas particularidades tem que ser observadas para otimizar o processo de obtenção dos NCC: i) enquanto o material entra na etapa de diálise um novo ciclo do processo pode ser inicializado; ii) a etapa da centrifugação deve ser realizada no mesmo dia ou, no máximo, no dia posterior à hidrólise ácida para evitar que os NCC sejam consumidos por estarem em uma suspensão ácida.

Por questões de infraestrutura laboratorial, as massas de partida máxima de balsa, eucalipto e algodão possível de ser trabalhada foram de 90, 90 e 45 g, respectivamente. Uma quantidade de algodão maior que 45 g causava emaranhamento do mesmo na hélice do agitador mecânico de forma a impedir o funcionamento correto do equipamento. A Tabela 5.1 sumariza os principais dados de produtividade dos NCC obtidos.

Tabela 5.1 – Dados das quantidades de NCC extraídos da Balsa, Eucalipto e Algodão.

| | Massa de partida (g) | Massa obtida de NCC (g) | Ciclo produtivo (Dias) | Produção (g/dia) |
|------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Balsa | 90 | 2,3 | 7 | 0,3 |
| Eucalipto | 90 | 16,9 | 3 | 5,6 |
| Algodão | 45 | 11,2 | 3 | 3,7 |

O ciclo produtivo mencionado na Tabela 5.1 refere-se à quantidade de dias necessários para realizar um ciclo de obtenção de NCC até a etapa da diálise da suspensão, onde estarão presentes os NCC dispersos em água em quantidade (Massa obtida) determinada posteriormente à liofilização.

Em relação à balsa, o eucalipto se mostrou muito mais produtivo. Quando comparado com o algodão, além da quantidade em g/dia de NCC obtida ter sido maior, a razão de aspecto dos NCC obtidos do eucalipto (≈ 150) é superior que a dos NCC do algodão (≈ 100) de acordo com a literatura [98]. Desta forma, a fonte de obtenção de NCC escolhida para este trabalho foi o eucalipto.

Desde o quarto trimestre de 2013 passou a ser possível comprar NCC liofilizado ou em suspensão. Uma cotação feita com a *The University of Maine – Process Development Center*, em 10/12/2013, os NCC liofilizados e em suspensão poderiam ser obtidos por US\$ 1,20 e US\$ 0,80, por grama, respectivamente, já com o valor do frete incluso. Para efeito de comparação, de

acordo com a quantidade dos reagentes utilizados na obtenção de NCC e de seus valores (orçados em abril de 2014) o valor de 1 g de NCC em suspensão sairia por R\$ 3,90. É válido ressaltar que os cálculos foram efetuados considerando apenas os reagentes envolvidos. Não estão inclusos aqui os valores de materiais como luvas, equipamentos, energia elétrica, etc.. Isso mostra que, se o foco do trabalho não for o estudo da obtenção dos NCC propriamente dito, é mais viável comprá-los ao invés de obtê-los em laboratório.

5.3 Teor de cristalinidade do NCC –Eucalipto

A Figura 5.2 ilustra o difratograma de raios X obtido do eucalipto e seus NCC. Observam-se picos característicos da estrutura cristalina da celulose tipo I com valores de 2θ iguais a 15,0 (101); 16,0 ($10\bar{1}$); 22,5 (002) e 34,4 ° (040) [99, 100].

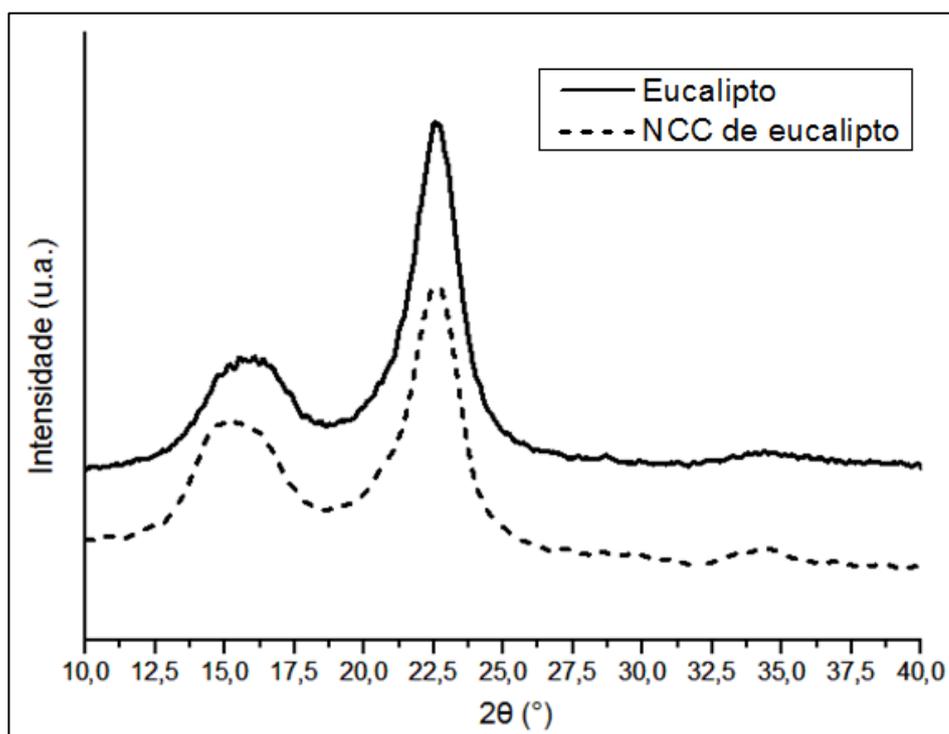


Figura 5.2 – Difratograma de raio-x de alto ângulo do eucalipto e dos NCC de eucalipto obtido com hidrólise ácida de 1 h.

Conforme já foi dito anteriormente, o eucalipto utilizado passou por ataques químicos na indústria. Em função disto os índices de cristalinidade do eucalipto e dos NCC de eucalipto obtidos pelo método de Segal foram praticamente os mesmos: 86,4 % para o eucalipto e, 85,6 % para os NCC de eucalipto extraído com 1h de hidrólise. A pequena diferença destes resultados se encontra dentro da margem de erro da análise que é em torno de 2%. A Tabela 5.2 sumariza os valores das intensidades dos picos utilizados na equação 4.1.

Tabela 5.2 – Dados para determinação do índice de cristalinidade do eucalipto e seus NCC pelo método de Segal.

| Amostra | I_1^* (u.a) | I_2^{**} (u.a) | I_2 / I_1 | I_c (%) |
|------------------|---------------|------------------|-------------|-----------|
| Eucalipto | 1747,7 | 200,9 | 0,136 | 86,4 |
| NCC de eucalipto | 189,5 | 29,1 | 0,153 | 85,6 |

*Intensidade para $2\theta = 22,5^\circ$

**Intensidade para $2\theta \approx 18^\circ$

Apesar dos índices de cristalinidade serem praticamente os mesmo para o eucalipto e seus NCC, o tratamento químico foi importante para possibilitar a obtenção dos NCC liofilizados em escala nanométrica de tal forma que os tratamentos químicos fossem posteriormente realizados.

5.4 Razão de aspecto média (L/d)

As dimensões do comprimento e diâmetro médio dos NCC de eucalipto foram em torno de 222 ± 84 nm e 9 ± 2 nm, respectivamente. Isto resulta em uma razão de aspecto média de aproximadamente 24,5. Utilizando este valor de razão de aspecto encontrado e os valores das densidades do TPU e dos NCC iguais a 1,2 e 1,6 g/cm³, respectivamente, foi possível calcular a valor do

limiar de percolação teórica com o auxílio da equação 3.5. O valor encontrado foi de 3,9 % em massa.

A Figura 5.3 ilustra duas das diversas imagens capturadas por MET para a determinação das dimensões mencionadas. Os NCC aparecem como “agulhas” nas imagens.

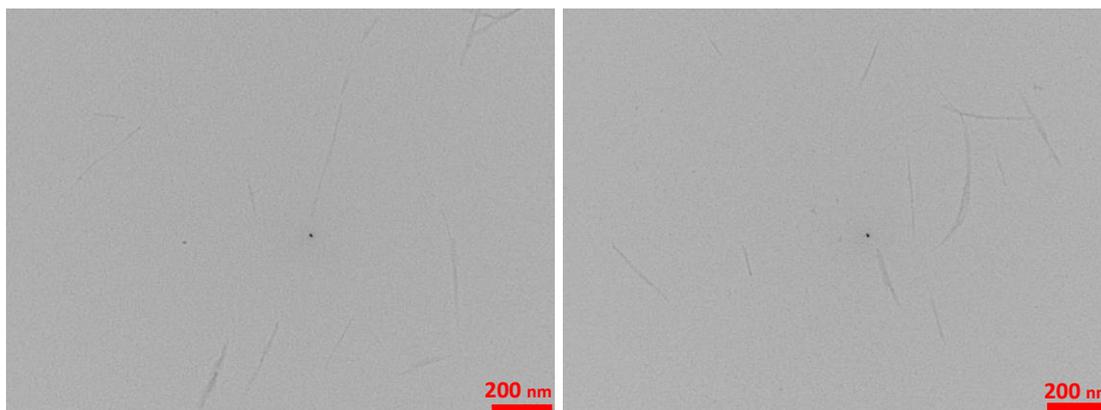


Figura 5.3 – Micrografias dos NCC obtidas por MET para determinação da razão de aspecto média.

5.5 Caracterização dos NCC de Eucalipto com e sem modificação química superficial

5.5.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

5.5.1.1 Tratamento superficial – pré-polímeros

Os álcoois utilizados para a obtenção dos pré-polímeros 1, 2 e 3 foram os poliol poliéster, BDO e álcool oleico, respectivamente. A Figura 5.4 apresenta os espectros de FTIR dos mesmos.

Foram destacados na figura dois pontos que devem ser analisados depois da síntese dos pré-polímeros. São as regiões com comprimentos de onda de 1704 e 1535 cm^{-1} , que se referem às vibrações de estiramento do grupo C=O e de balanço do grupo N-H, respectivamente, presentes no grupo uretano. Observa-se que estas ligações inexistem nos materiais de partida.

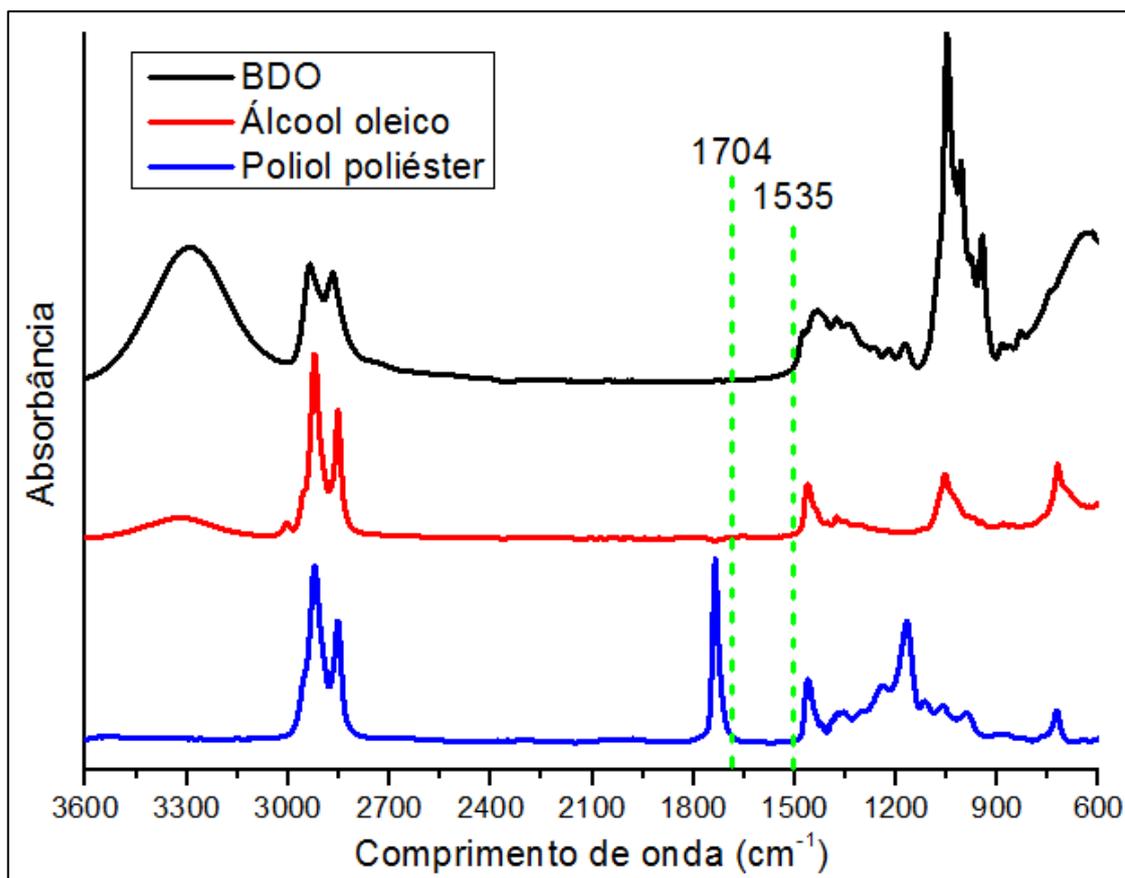


Figura 5.4 – Espectros de FTIR do butanodiol, álcool oleico e poliol poliéster.

Conforme apresentado na metodologia, foram coletadas amostras com diferentes tempos de reação entre os álcoois e o MDI que originaram P1, P2 e P3. Era esperado encontrar picos na região de comprimento de onda de 2270 cm⁻¹ (referente ao estiramento do grupo NCO) para menores tempos de reação, e uma posterior diminuição da intensidade deste pico com o aumento do tempo de reação. Entretanto, mesmo para o tempo “0” de reação (logo após o término da mistura dos reagentes), não foi possível verificar o referido pico. Os espectros de FTIR obtidos para os diferentes tempos de reação dos álcoois com o MDI que formaram P1, P2 e P3 não apresentaram diferença entre si. Isto levou a conclusão de que a reação ocorria de maneira rápida, de tal forma que o equipamento não teve sensibilidade suficiente para evidenciar a presença do grupo NCO no sistema. Logo, como a intenção era determinar o

tempo mínimo para que todas as hidroxilas dos álcoois reagissem com os grupos isocianatos do MDI, em excesso, o tempo de reação adotado para a síntese dos pré-polímeros foi de 1 h 30 min. A Figura 5.5 ilustra o espectrograma obtido para o pré-polímero 1 de todos os tempos de reação.

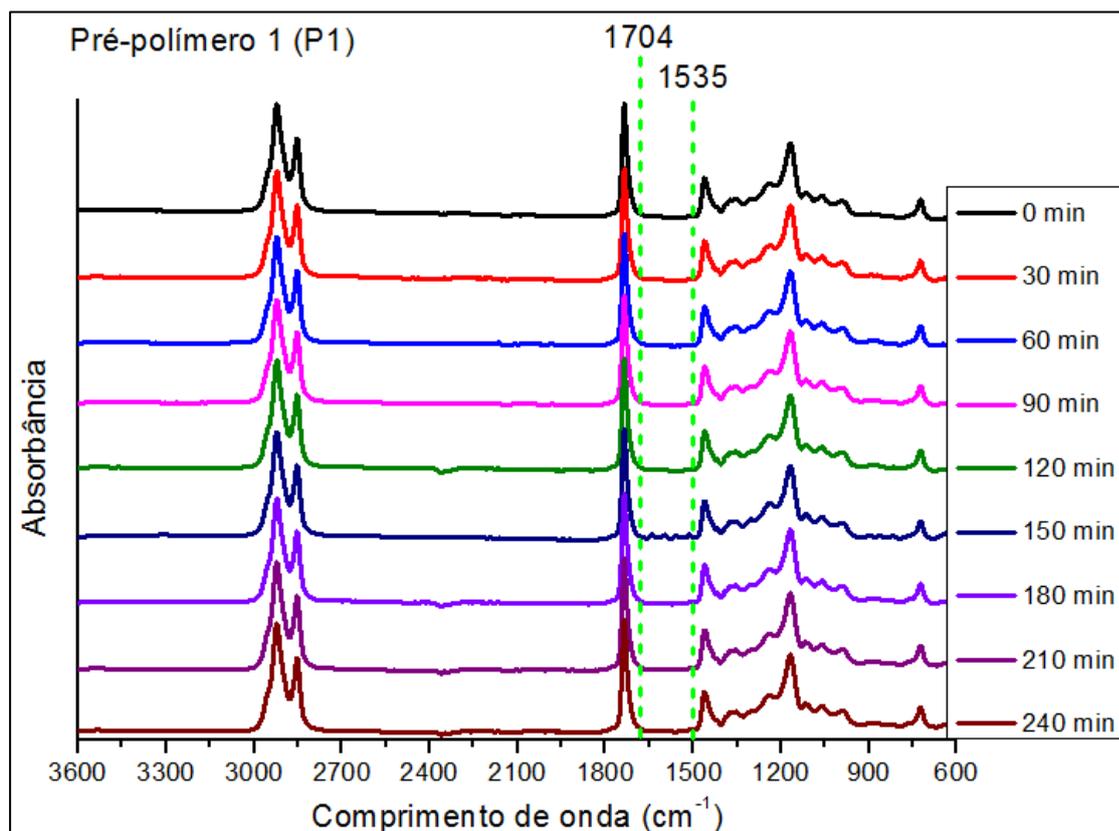


Figura 5.5 – Espectrograma do pré-polímero 1 (MDI+Poliol Poliéster) para diferentes tempos de reação.

Observa-se que neste caso, o espectro do P1 não apresentou os picos de 1704, e de 1535, sugerindo que o polioli poliéster não reagiu com o MDI.

Para os casos dos pré-polímeros 2 e 3, são apresentadas somente as curvas obtidas com tempos de reação inicial (0 min) e final (240 min) na Figura 5.6.

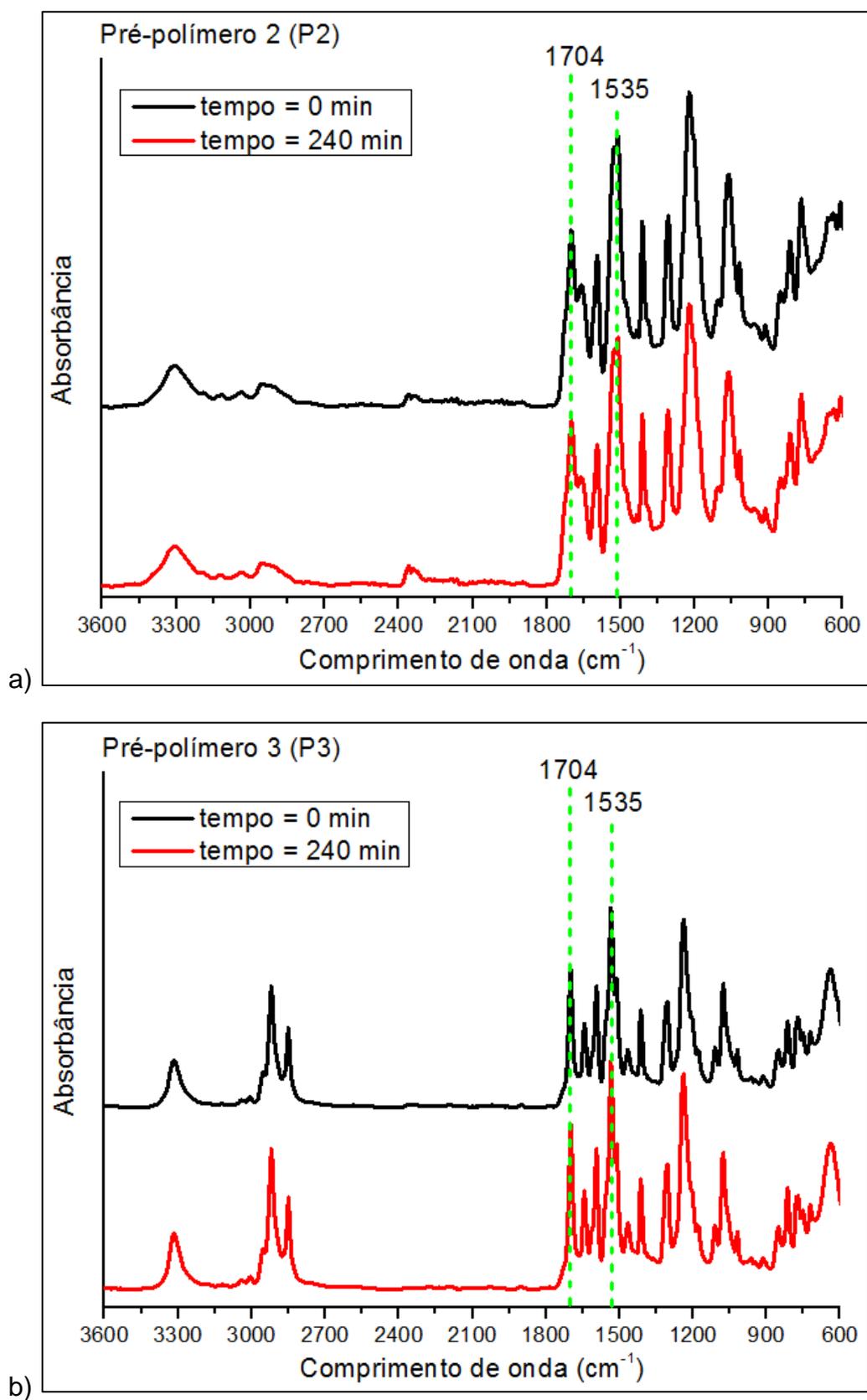


Figura 5.6 – Espectogramas dos pré-polímeros a) 2 e b) 3.

É possível ver na Figura 5.6 a presença dos picos com comprimento de onda de 1704 e 1535 cm^{-1} , evidenciando a formação do grupo uretano que ocorreu da reação entre o MDI e os álcoois utilizados.

Posteriormente à obtenção dos pré-polímeros eles foram reagidos com os NCC e após a reação dos pré-polímeros com os NCC foram traçados seus respectivos espectrogramas. Nos três casos não foi possível verificar diferença entre os espectrogramas dos NCC tratados com o do NCC puro. A Figura 5.7 ilustra os espectrogramas do P3 que poderia estar enxertado no NCC e dos NCC que passaram pelo processo de tratamento superficial e puro.

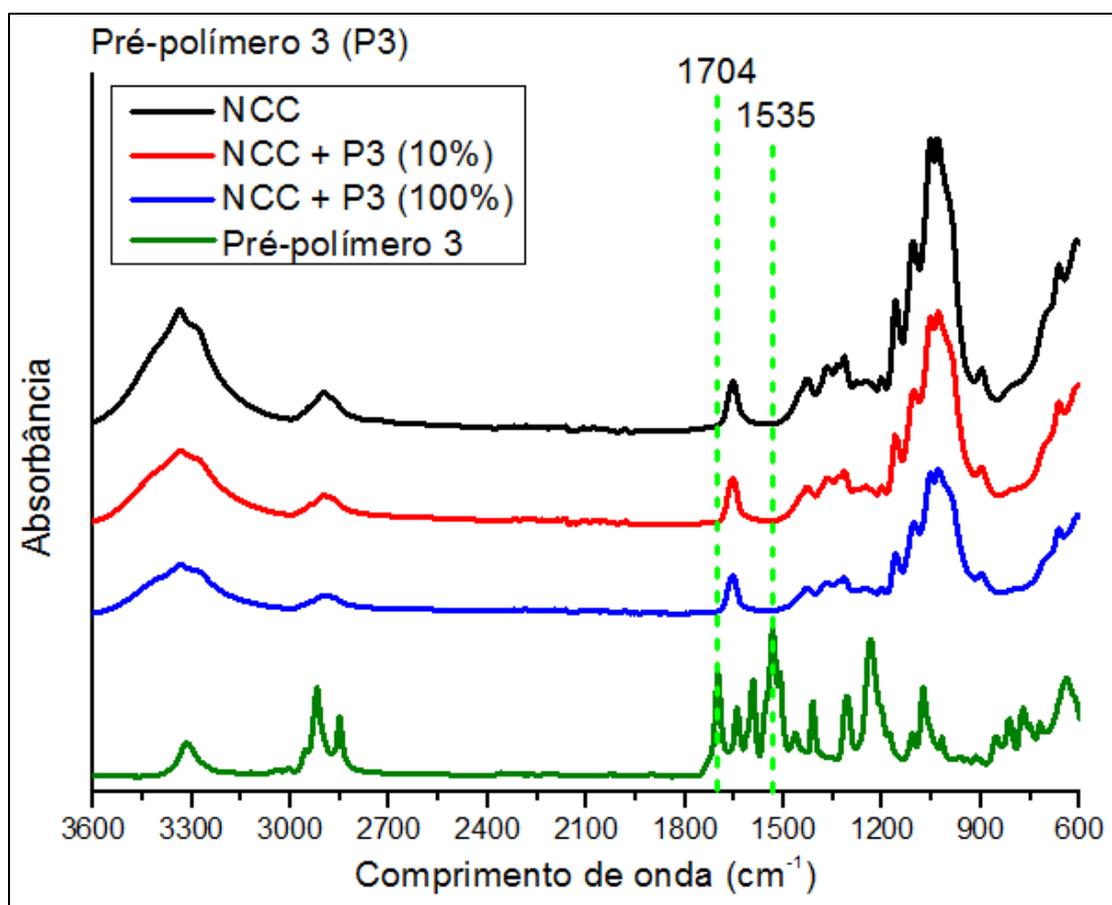


Figura 5.7 – Espectrograma dos NCC com e sem tratamento com o pré-polímero 3 (MDI + álcool oleico) com relação entre quantidade de grupos NCO do pré-polímero e OH livres do NCC de 10 e 100 %.

Observa-se nos espectrogramas dos NCC tratados que eles não apresentam picos característicos da ligação uretânica nos comprimentos de onda de 1704 e 1535 cm^{-1} . Isto comprova que o pré-polímero não foi enxertado na superfície dos NCC. O mesmo resultado foi obtido para os NCC tratados com P1 e P2. Estes resultados evidenciam a ineficácia desta rota de tratamento superficial neste trabalho.

5.5.1.2 Tratamento superficial - oligômero

A Figura 5.8 ilustra os espectros de FTIR com tempos diferentes de reação entre os NCC e o MDI. Para tempos de reação de 45 a 240 min, os espectros se apresentam da mesma maneira que o espectro obtido para $t = 30$ min mostrado na Figura 5.8 e não foram apresentados aqui.

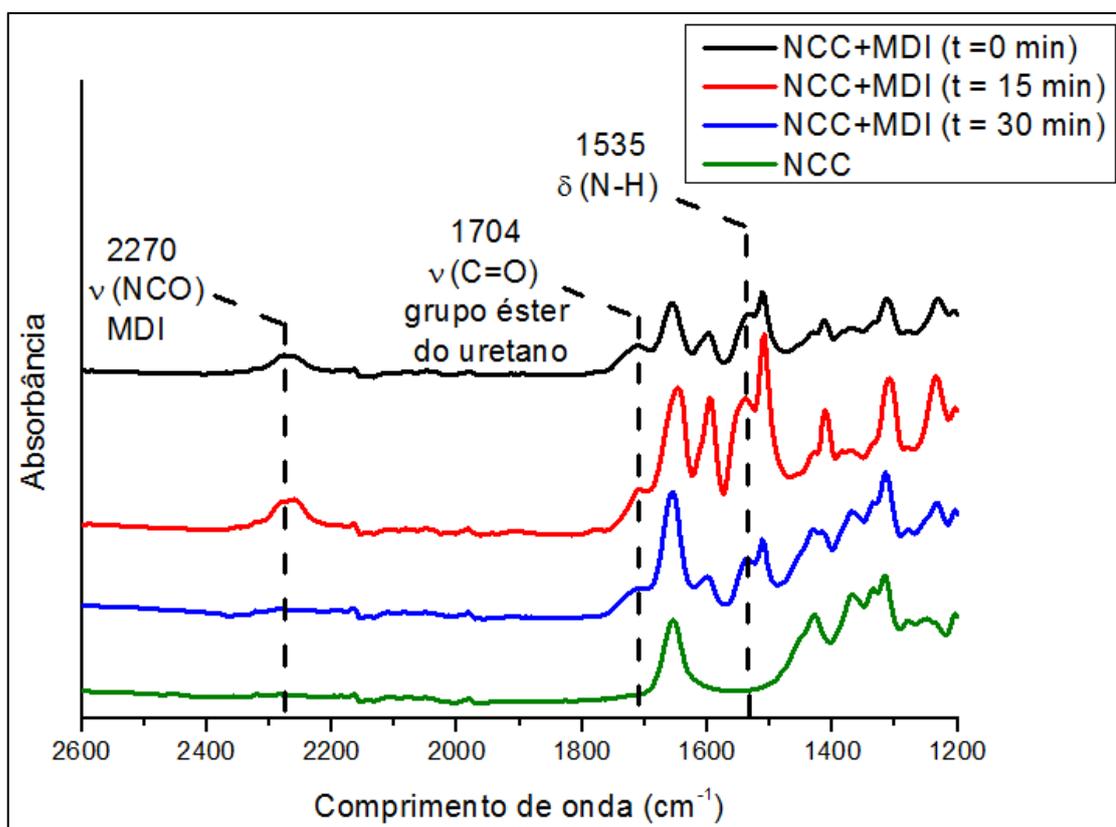


Figura 5.8 – Espectrograma evidenciando a reação entre MDI e NCC para tempos de reação de 0; 15 e 30 min.

É evidente a diferença entre os espectros dos NCC e dos NCC reagidos com MDI, o que comprova que houve a enxertia do MDI na superfície do reforço. Observa-se dos espectros dos NCC reagidos com MDI que a intensidade do pico característico do estiramento do grupo isocianato (2270 cm^{-1}) foi reduzida com o aumento do tempo de reação. É possível verificar também a formação de picos a 1704 e 1535 cm^{-1} , característicos da vibração de estiramento do grupo C=O e de balanço do grupo N-H, respectivamente, presentes no grupo uretano. A formação destes grupos ocorreu por conta da reação entre os grupos NCO e OH do MDI e NCC, respectivamente. É possível ver que a reação entre o MDI e os NCC por 15 minutos foi suficiente para gerar a enxertia dos primeiros. Desta forma, o tempo de reação entre MDI e NCC utilizado antes da inclusão do álcool oleico no sistema foi de 15 min.

A Figura 5.9 ilustra o espectro de FTIR obtido após a reação do álcool oleico com o sistema obtido da reação entre NCC e MDI por 15 min. É importante lembrar que o resultado deste espectro é referente aos NCC já lavados, e secos.

Observa-se que depois da lavagem dos NCC, após o tratamento superficial, o espectrograma apresenta picos entre 2790 - 2985 cm^{-1} , característicos da vibração de estiramento do grupo C-H presente na estrutura do oligômero. Além destes picos, é possível verificar também outros, abaixo do comprimento de onda de 1700 cm^{-1} , presentes no oligômero e no NCC tratado, que evidenciam a eficácia desta rota de tratamento.

As próximas caracterizações dos nanocompósitos com NCC tratados que serão apresentados fazem referência aos NCC tratados segundo este último método descrito: NCC + oligômero.

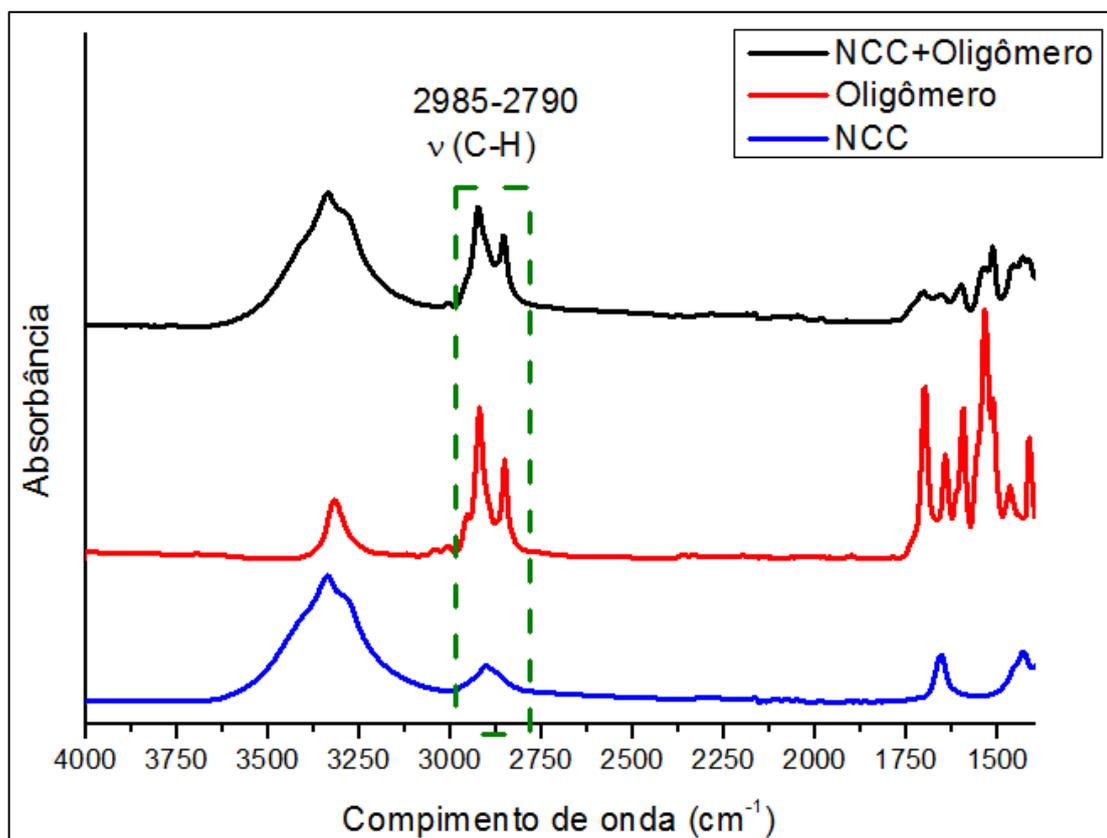


Figura 5.9 – Espectrograma evidenciando a enxertia do oligômero na superfície do NCC.

5.5.2 Análise de raio-x de alto ângulo (WAXD)

A Figura 5.10 ilustra as curvas dos difratogramas de raio-x dos NCC com e sem tratamento superficial.

Observa-se que não houve mudança de picos apresentados. Isto indica que a presença do oligômero realmente se dá na superfície dos NCC e não altera o núcleo cristalino dos mesmos.

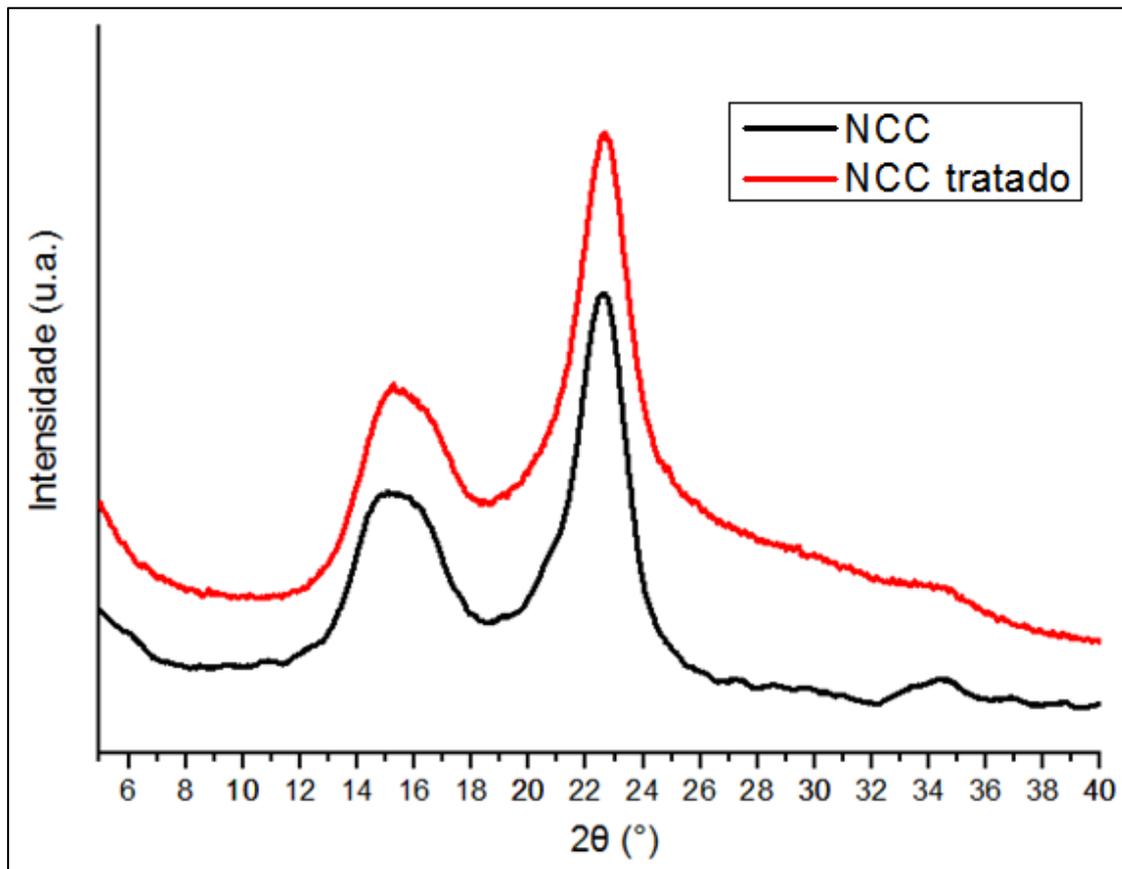


Figura 5.10 – Difratogramas dos NCC com e sem tratamento superficial com oligômero.

5.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Foi descrito em Materiais e Métodos que as análises termogravimétricas foram realizadas até uma temperatura de 800°C. Alguns termogramas no decorrer do texto serão apresentados com temperaturas máximas abaixo de 800°C para facilitar a visualização das curvas, pois na maioria dos casos analisados, o material já perde toda massa possível até 500-600°C.

A Figura 5.11 ilustra o termograma dos NCC tratados com diferentes condições de lavagem com água destilada por centrifugação após o tratamento.

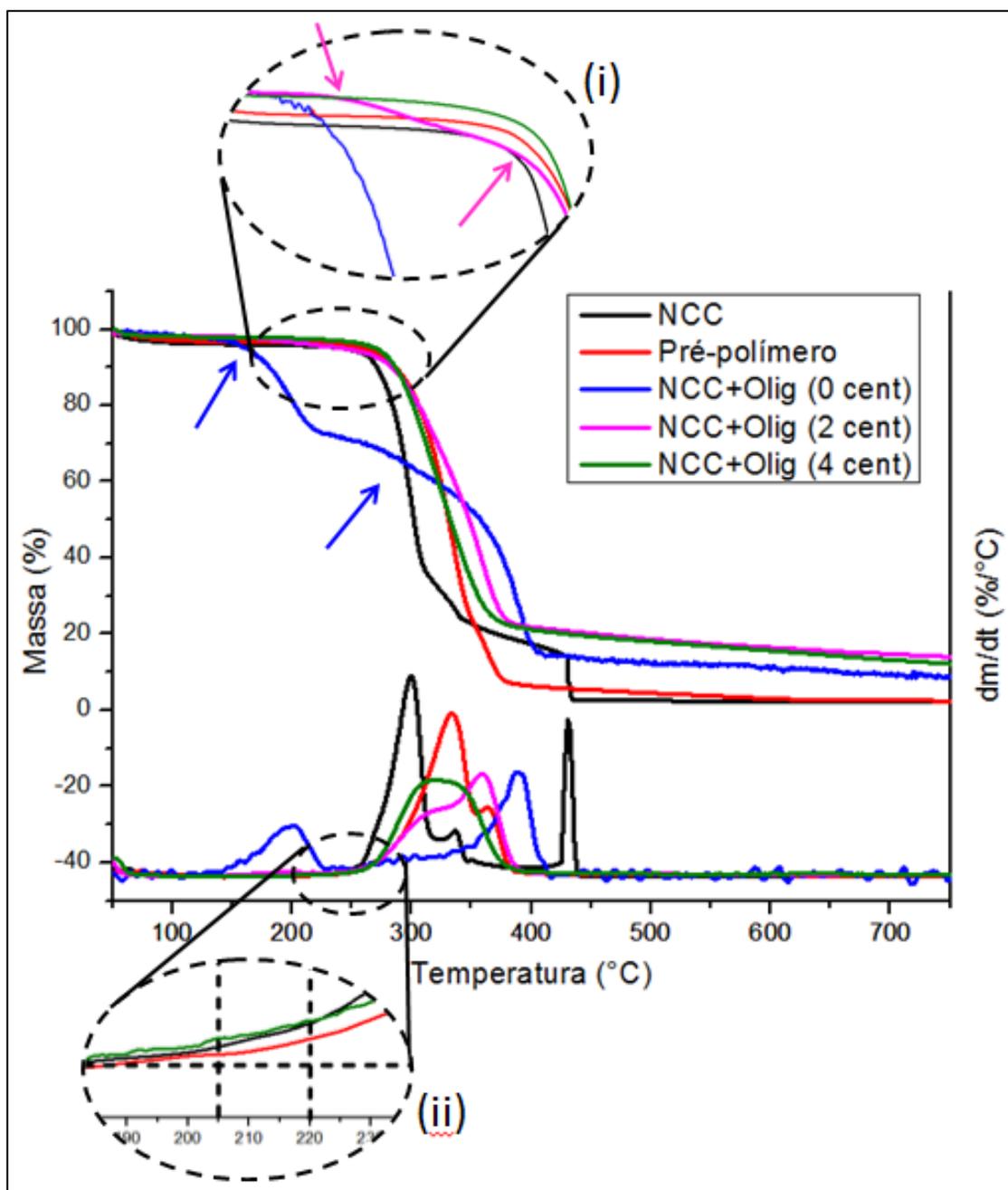


Figura 5.11 – Termograma do pré-polímero (oligômero utilizado) e dos NCC tratados com diferentes condições de lavagem por centrifugação após o tratamento.

Na Figura 5.11 é possível verificar a existência de dois processos de perda de massa acentuados (indicados por setas azuis) no termograma dos NCC tratados sem passar pelo processo de lavagem por centrifugação (curva

azul). É possível ver também na curva dm/dt desta mesma amostra que o primeiro pico de degradação se dá numa temperatura muito baixa, quando comparado com as demais curvas das outras amostras. Isto indica que há oligômeros não enxertados junto dos NCC analisados. Na região ampliada (i) da referida figura é possível verificar que após a realização das duas lavagens dos NCC, a massa perdida nesta faixa de temperatura ainda existe, mas é muito menor (indicados por setas rosas). Com quatro lavagens seguidas por centrifugação (curva verde), verifica-se que o processo de degradação ocorre numa única etapa. Com a eliminação destes oligômeros do sistema, a temperatura de degradação observada no pico da curva dm/dt aumenta. Observa-se ainda que o pico da curva dm/dt para os NCC tratados e devidamente lavados é 40°C superior ao pico do NCC sem tratamento. Entretanto, uma análise mais detalhada do início da formação dos picos (início do deslocamento da curva dm/dt em relação à linha base (cor púrpura) na região ampliada (ii) da figura) mostra que todos eles começam a se formar praticamente na mesma temperatura, por volta de 210-215°C. Isto nos leva à conclusão de que o tratamento superficial no NCC com o oligômero não alterou sua resistência à degradação.

A perda de massa dos NCC ocorre em mais de uma etapa e isso pode ser explicado pela possível presença de lignina, hemicelulose e grupos sulfatos no sistema. A hemicelulose é o componente de menor resistência térmica do reforço, com degradação em torno de 200-260°C [101]. Já a lignina é o componente de maior estabilidade térmica da fibra, e se degrada na faixa de temperatura entre 300 e 500°C [101]. Em relação à presença de grupos sulfatos na superfície dos NCC oriundos do processo de hidrólise ácida, Roman e colaboradores [102] mostram que regiões amorfas com maior quantidade de grupos sulfato degradam em temperaturas mais baixas do que as regiões cristalinas que não apresentam grupos sulfatos. Esses grupos sulfatos podem ainda ficar retidos nas cinzas do material analisado. É possível observar na mesma figura que no caso dos NCC, existem resíduos da ordem de 10 % a elevadas temperaturas. Isso pode ser explicado também pela possível presença de resíduos inorgânicos como, Ca, K e Si.

O processo de degradação do oligômero se dá em duas etapas, onde a primeira etapa pode ser relacionada à decomposição da ligação uretânica em grupos isocianato e álcool, sendo que existe a possibilidade da formação de aminas primárias e secundárias [103, 104]. No segundo estágio ocorre a degradação da cadeia do oligômero propriamente dita.

A enxertia do oligômero nos NCC não alterou significativamente sua temperatura de início de degradação pelo fato do tipo de ligação que ocorre entre eles ser uretânica, e esta por sua vez, se decompõe em temperaturas próximas àsquelas de início de decomposição dos NCC (em torno de 200-260°C).

5.6 Caracterização dos nanocompósitos e do TPU

5.6.1 Avaliação do comportamento térmico e estrutural do TPU

5.6.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Analisando a curva obtida por DSC (Figura 5.12) foi possível comprovar que o TPU é composto por pelo menos duas fases distintas uma vez que se observam duas temperaturas de transição vítrea, uma a -47°C e a outra a 78,4°C. Estas temperaturas de transições estão relacionadas à mobilidade dos segmentos flexível (SS) e rígido (HS), respectivamente, que compõem a estrutura do polímero. Além desta informação, é possível verificar que acima de 150°C o TPU se encontra completamente fundido.

A região ampliada ilustra o procedimento utilizado para a determinação das T_g s $\frac{1}{2}$ apresentadas neste trabalho. Para a determinação deste valor deve-se extrapolar os patamares superior e inferior da região de transição e, o valor da temperatura da curva obtida que coincide com a metade da distância entre as duas linhas extrapoladas é tomada como o valor da T_g $\frac{1}{2}$.

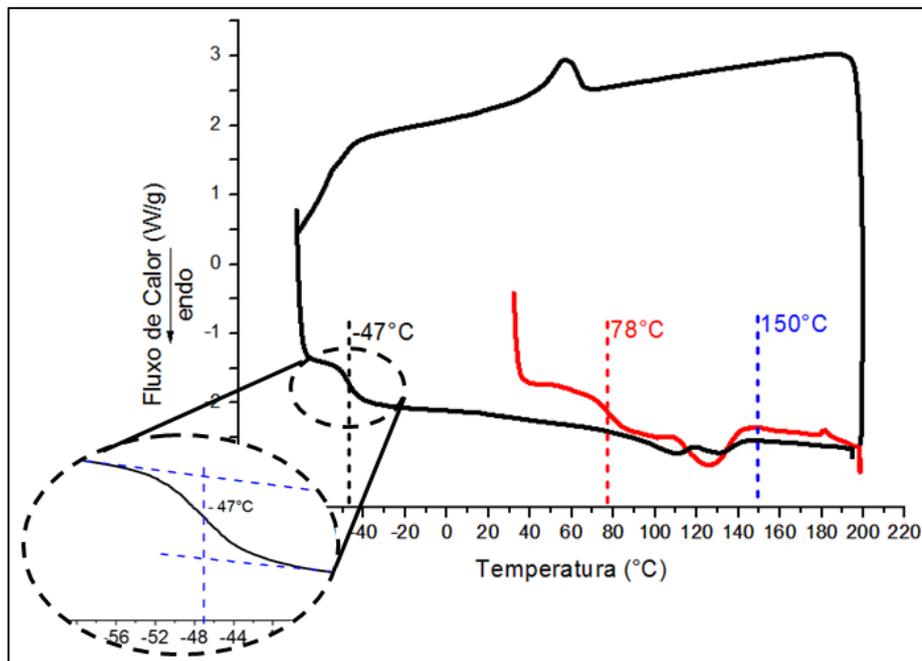


Figura 5.12 – Curva de DSC do pélete de TPU.

5.6.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

É possível verificar na literatura que o processo de degradação dos TPUs é um processo complexo e que ocorre em várias etapas. Para efeito de processo, é muito importante saber a temperatura de início de degradação do TPU, sendo que ela está relacionada com a região do TPU menos estável termicamente [105, 106].

A figura 5.13 ilustra o termograma obtido para o TPU utilizado neste trabalho. A temperatura inicial de degradação foi obtida como sendo aquela a partir da qual a curva de dm/dt começa a se deslocar da linha base (linha vermelha na região ampliada da Figura 5.13). Para o TPU utilizado neste trabalho, esta temperatura foi em torno de 240°C.

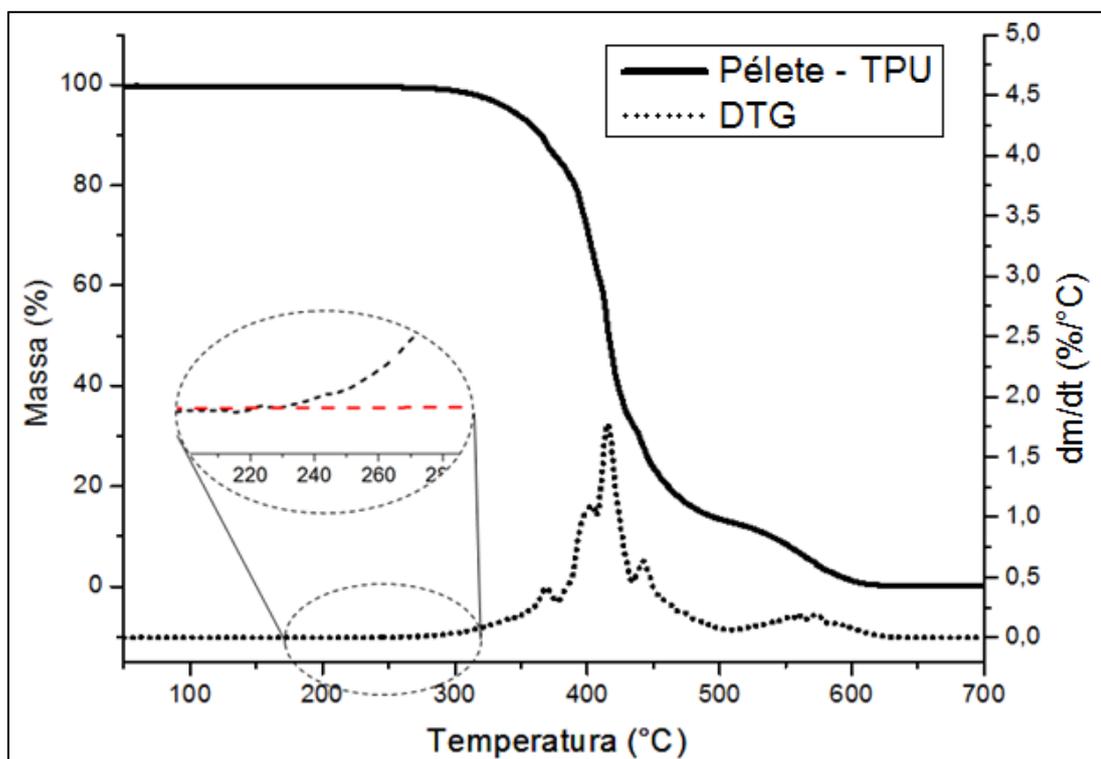


Figura 5.13 – Termograma do pélete de TPU.

É possível verificar na curva pontilhada que a degradação do TPU ocorre em várias etapas devido os diversos picos apresentados. Como foi dito anteriormente, o primeiro estágio de degradação está relacionado à decomposição da ligação uretânica em grupos isocianato e álcool, sendo que existe a possibilidade da formação de aminas primárias e secundárias [103, 104]. Outro fator que também interfere neste complexo processo da degradação é a quantidade de domínios rígidos no sistema, uma vez que o início da degradação do sistema ocorre preferencialmente nestes domínios [107]. O segundo estágio de degradação pode ser relacionado à quebra da ligação éster presente no poliálcool que compõe o segmento flexível do TPU [103, 104]. Já os demais estágios de degradação estão relacionados aos resíduos produzidos devido à degradação do TPU no do segundo estágio e devido à degradação dos outros segmentos restantes da cadeia polimérica [103, 108].

5.7 Caracterização dos nanocompósitos de TPU/NCC obtidos por fusão

5.7.1 Reometria de torque e conformação de placas por compressão

Os nanocompósitos de TPU/NCC foram obtidos por fusão em reômetro de torque conforme descrito anteriormente. As curvas de torque em função do tempo estão representadas na Figura 5.14 e 5.15. Nestas figuras é apresentada também uma curva típica da variação da temperatura ao longo do processo. Como todas as curvas apresentaram comportamento muito semelhante, foram escolhidas, ao acaso, as curvas das amostras de nanocompósitos com 0,3 % de reforço para ilustrar a variação da temperatura durante a mistura dos NCC com e sem tratamento no TPU.

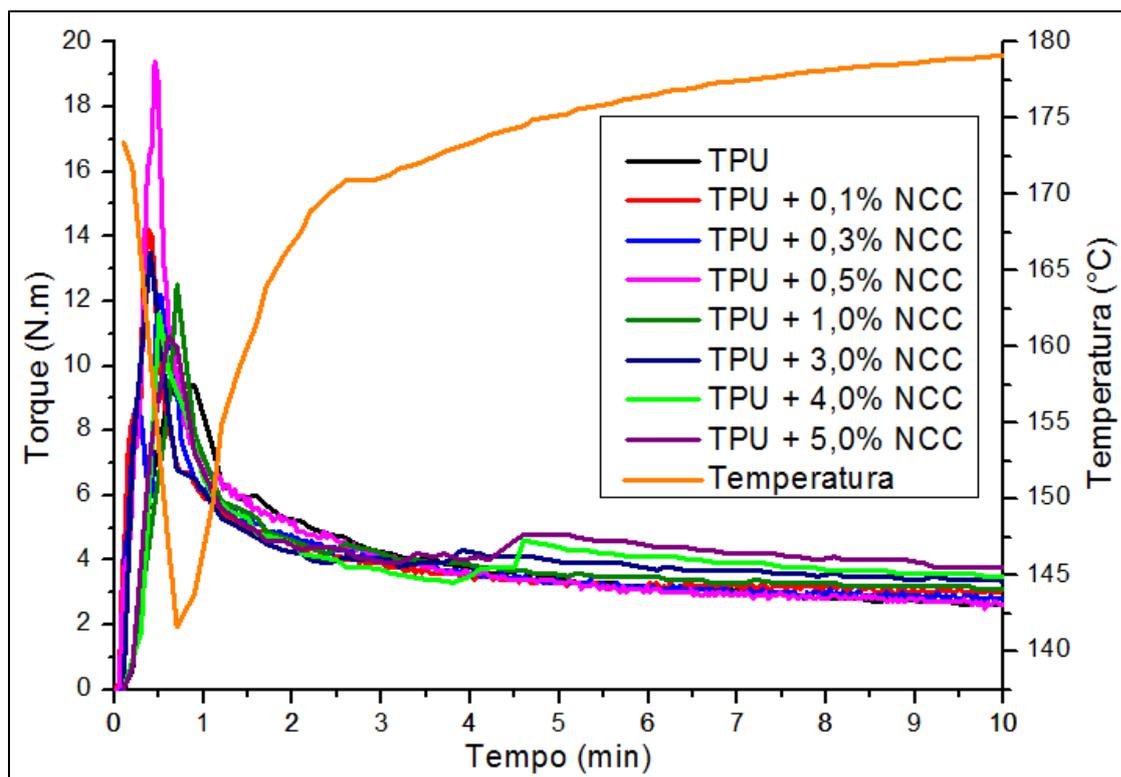


Figura 5.14 – Curvas de Torque e Curva típica de Temperatura em função do tempo para os nanocompósitos obtidos por fusão com NCC sem tratamento superficial.

Conforme apresentado anteriormente, o TPU apresenta-se totalmente fundido acima de 150°C e, entre as matérias-primas utilizadas, o que apresentou menor resistência térmica foram os NCC, que começam a sofrer degradação por volta de 215°C. Logo, a janela de processamento observada para estes nanocompósitos foi estabelecida entre 150°C e 215°C.

A temperatura de processamento escolhida para obter os nanocompósitos no reômetro de torque foi aquela na qual a temperatura do sistema (obtido da soma da temperatura da máquina e do aquecimento viscoso) apresentasse um valor intermediário da janela de processamento, em torno de 180°C. Neste caso, a temperatura da máquina escolhida foi de 170°C, e a temperatura final do processamento do sistema foi em torno de 180°C para todos os materiais conforme apresentado nas Tabelas 5.3 e 5.4. Outro fator determinante para a escolha da temperatura de processo foi o grau de mistura dos NCC na matriz de TPU. No caso do sistema com NCC sem tratamento superficial, mesmo um meio mais viscoso (com temperatura mais baixa, em torno de 150°C) não foi capaz de desaglomerar os NCC e misturá-los eficientemente na matriz polimérica. Para os nanocompósitos obtidos com NCC tratados, a viscosidade do TPU, na temperatura de processo escolhida, foi capaz gerar boa mistura dos NCC no TPU a ponto de não ser possível visualizar aglomerados do reforço a olho nu.

Pode-se visualizar nos gráficos das Figuras 5.14 e 5.15 que os torques não chegam a ficar exatamente em equilíbrio. Depois de três a quatro minutos de processamento o torque continua diminuindo. Esta redução pode ser relacionada à degradação da matriz, que pôde ser comprovada por análise reológica de placas paralelas que será mostrada mais adiante.

As Tabelas 5.3 e 5.4 apresentam os resultados dos torques e temperaturas finais de processo após dez minutos de mistura.

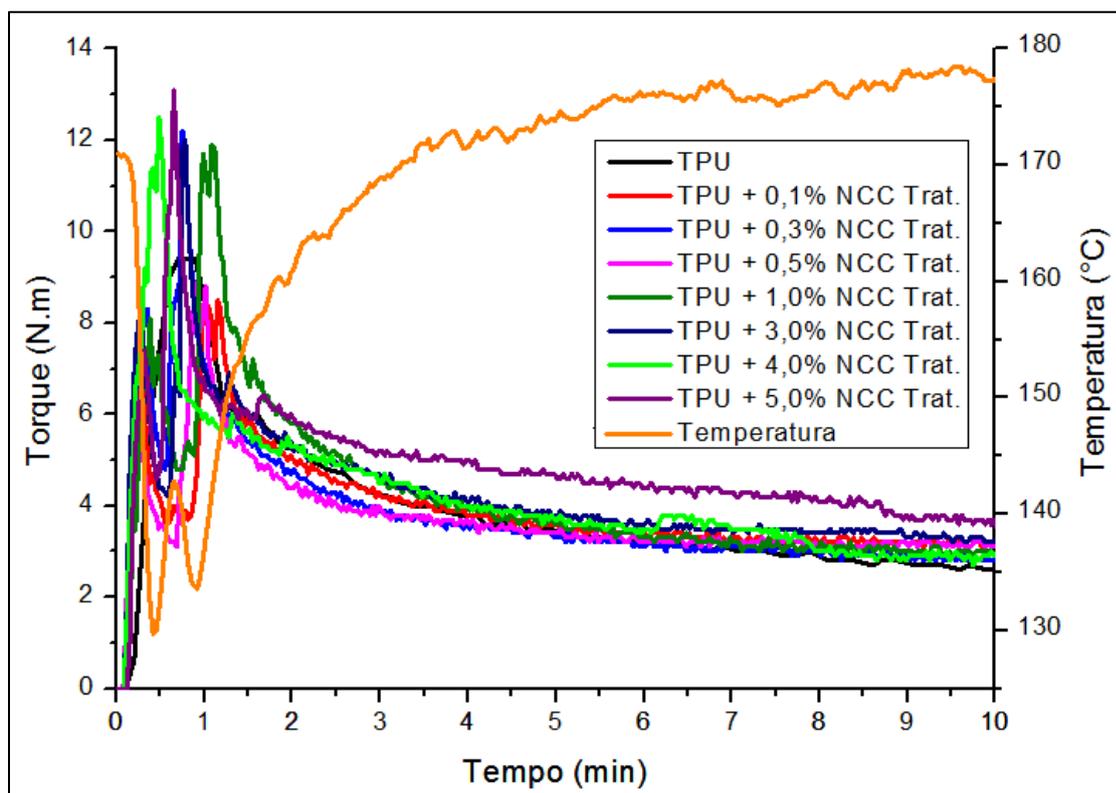


Figura 5.15 – Curva de Torque e Temperatura (típica) vs Tempo para os nanocompósitos obtidos por fusão com NCC com tratamento superficial.

Tabela 5.3 – Valores dos torques e temperaturas finais de processo para TPU puro e TPU/NCC sem tratamento superficial.

| Amostra | Torque final (N.m) | Temperatura final (°C) |
|----------------|--------------------|------------------------|
| TPU | 2,6 | 179,6 |
| TPU + 0,1 %NCC | 3,0 | 179,5 |
| TPU + 0,3 %NCC | 2,8 | 179,1 |
| TPU + 0,5 %NCC | 2,6 | 178,9 |
| TPU + 1,0 %NCC | 3,1 | 179,0 |
| TPU + 3,0 %NCC | 3,3 | 180,3 |
| TPU + 4,0 %NCC | 3,5 | 179,6 |
| TPU + 5,0 %NCC | 3,8 | 179,6 |

Tabela 5.4 – Valores dos torques e temperaturas finais de processo para TPU puro e TPU/NCC com tratamento superficial.

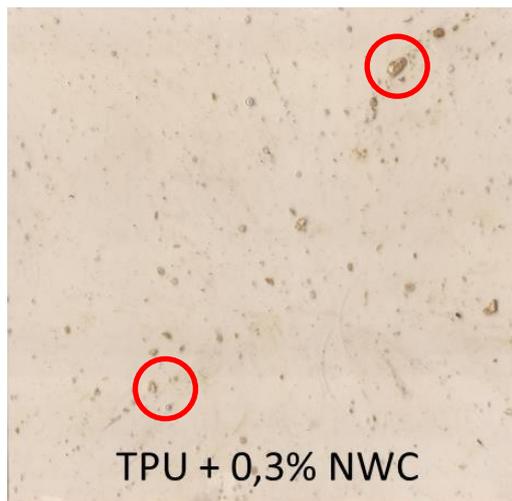
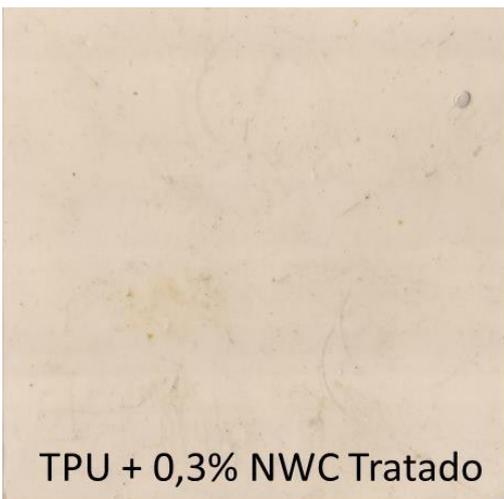
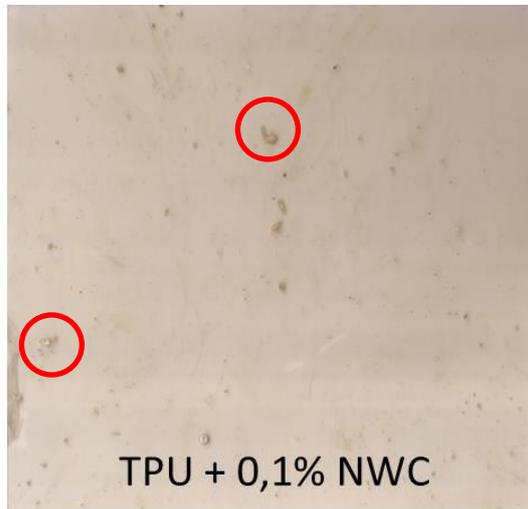
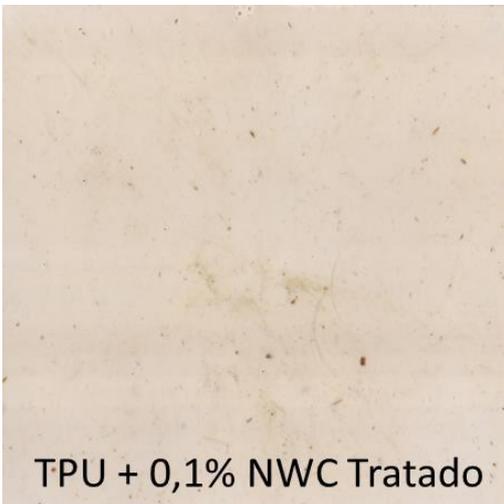
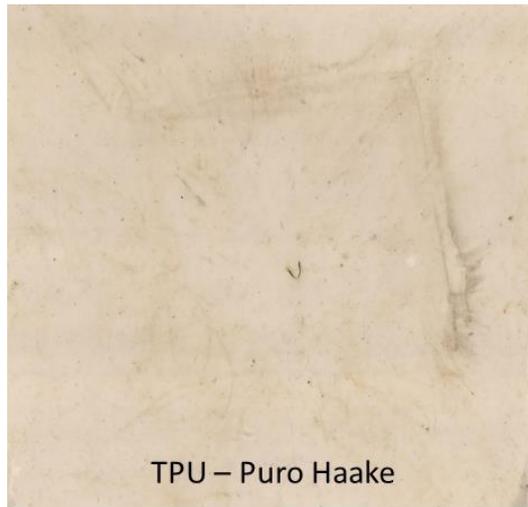
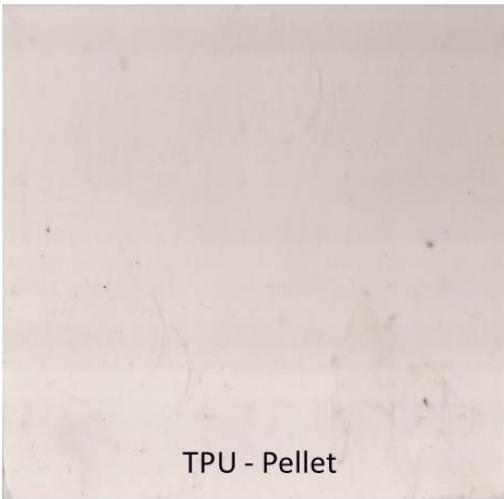
| Amostra | Torque final (N.m) | Temperatura Final (°C) |
|----------------|--------------------|------------------------|
| TPU | 2,6 | 179,6 |
| TPU + 0,1 %NCC | 3,1 | 176,6 |
| TPU + 0,3 %NCC | 2,8 | 177,3 |
| TPU + 0,5 %NCC | 3,1 | 178,2 |
| TPU + 1,0 %NCC | 2,9 | 178,1 |
| TPU + 3,0 %NCC | 3,2 | 178,2 |
| TPU + 4,0 %NCC | 3,0 | 179,9 |
| TPU + 5,0 %NCC | 3,5 | 178,9 |

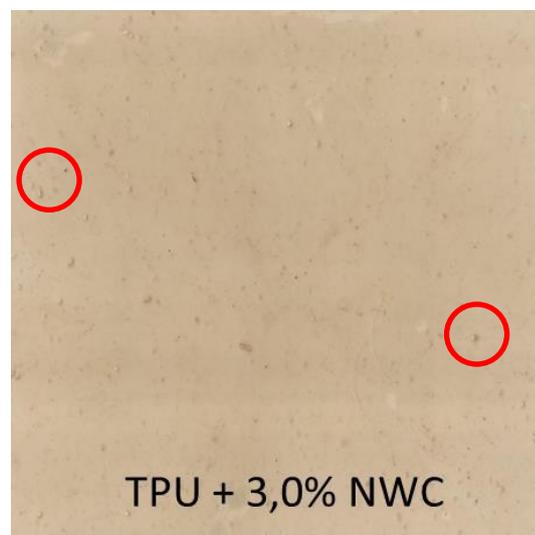
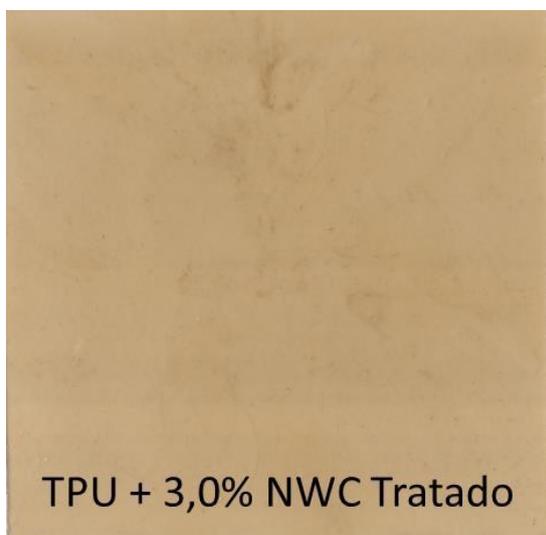
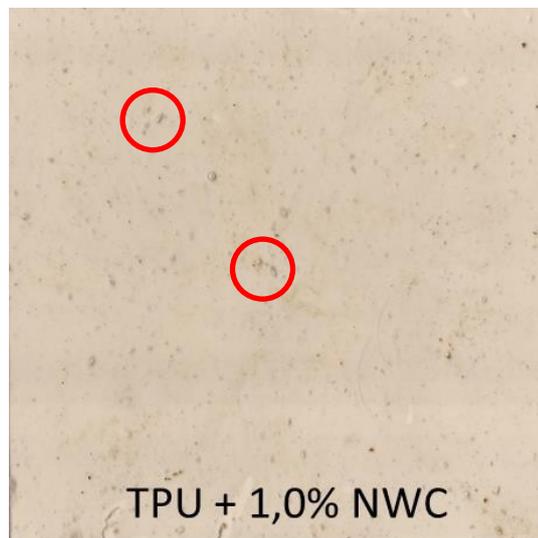
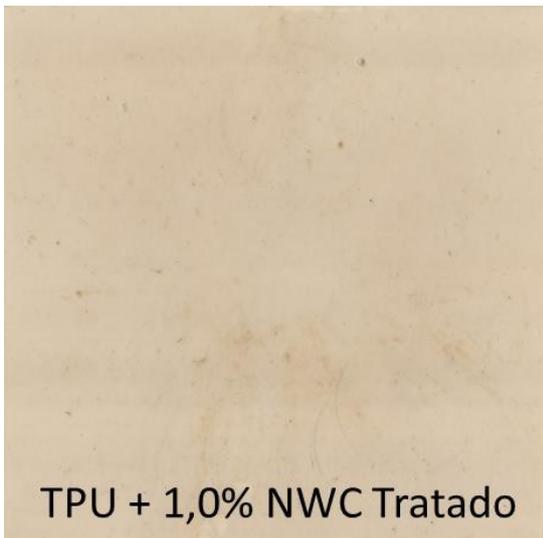
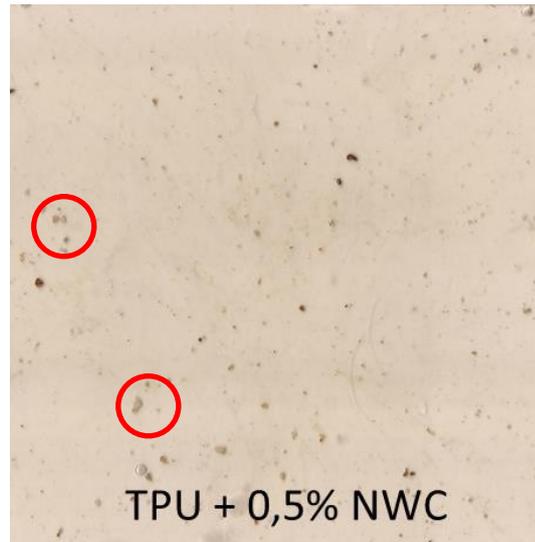
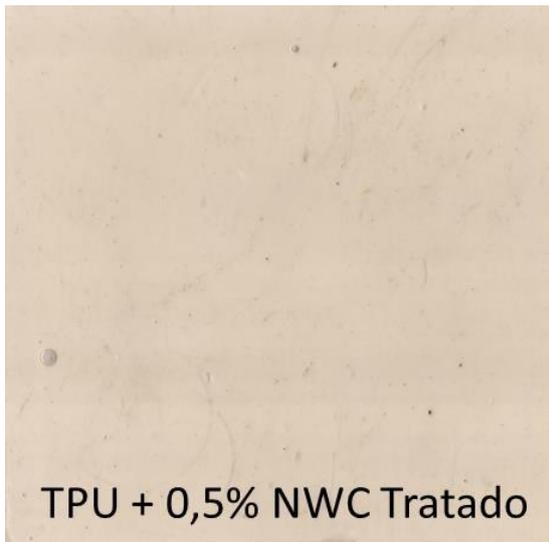
Observa-se dos dados das tabelas que não há uma variação significativa dos valores do torque de mistura com a quantidade de NCC adicionados, mas a adição de carga fez com que o torque fosse maior do que aquele obtido com o TPU puro. Para adição de quantidades de 0,1 até 1 % de NCC (com e sem tratamento superficial), o sistema apresentou um aumento do valor do torque de até 20 %. Com a adição de 3 a 5 %, esta variação passou a ser entre 35 e 45 %. Quando comparados os sistemas com NCC com e sem tratamento superficial, tem-se que os primeiros tenderam a apresentar valores dos torques iguais ou ligeiramente inferior (em torno de 10-15 % menor) que os segundos. Isso pode ser atribuído à maior facilidade de mistura dos NCC tratados no TPU devido o tratamento superficial ter dificultado a reaglomeração dos NCC durante a liofilização.

Após a obtenção dos nanocompósitos no reômetro de torque foram conformadas placas (por prensagem) para avaliação da morfologia e propriedades mecânicas. A Figura 5.16 apresenta o aspecto visual das placas obtidas. É possível verificar que os nanocompósitos obtidos com NCC sem tratamento superficial, à direita na figura, apresentaram distribuição e dispersão

inferiores às placas que contém NCC tratados, pois é possível visualizar macroscopicamente a presença de aglomerados de NCC no TPU (alguns destes aglomerados estão destacados com um círculo vermelho nas fotos apresentadas a seguir). Nas imagens correspondentes aos nanocompósitos de TPU com NCC que tiveram suas superfícies tratadas não é possível visualizar aglomerados macroscopicamente. Assim, os NCC tratados apresentaram melhor distribuição e dispersão na matriz polimérica, o que a princípio comprova a eficiência do tratamento superficial dos NCC para a obtenção de uma boa mistura dos mesmos em estado fundido.

É interessante observar ainda das fotos das placas dos nanocompósitos preparados com NCC sem tratamento que, apesar de aglomerados, os NCC tendem a apresentar uma melhor dispersão com o aumento da sua concentração na matriz polimérica entre 0,1 e 3 %. Para concentrações acima de 4 % (acima do limite de percolação teórico), a dispersão piora e o tamanho dos aglomerados dos NCC tende a aumentar.





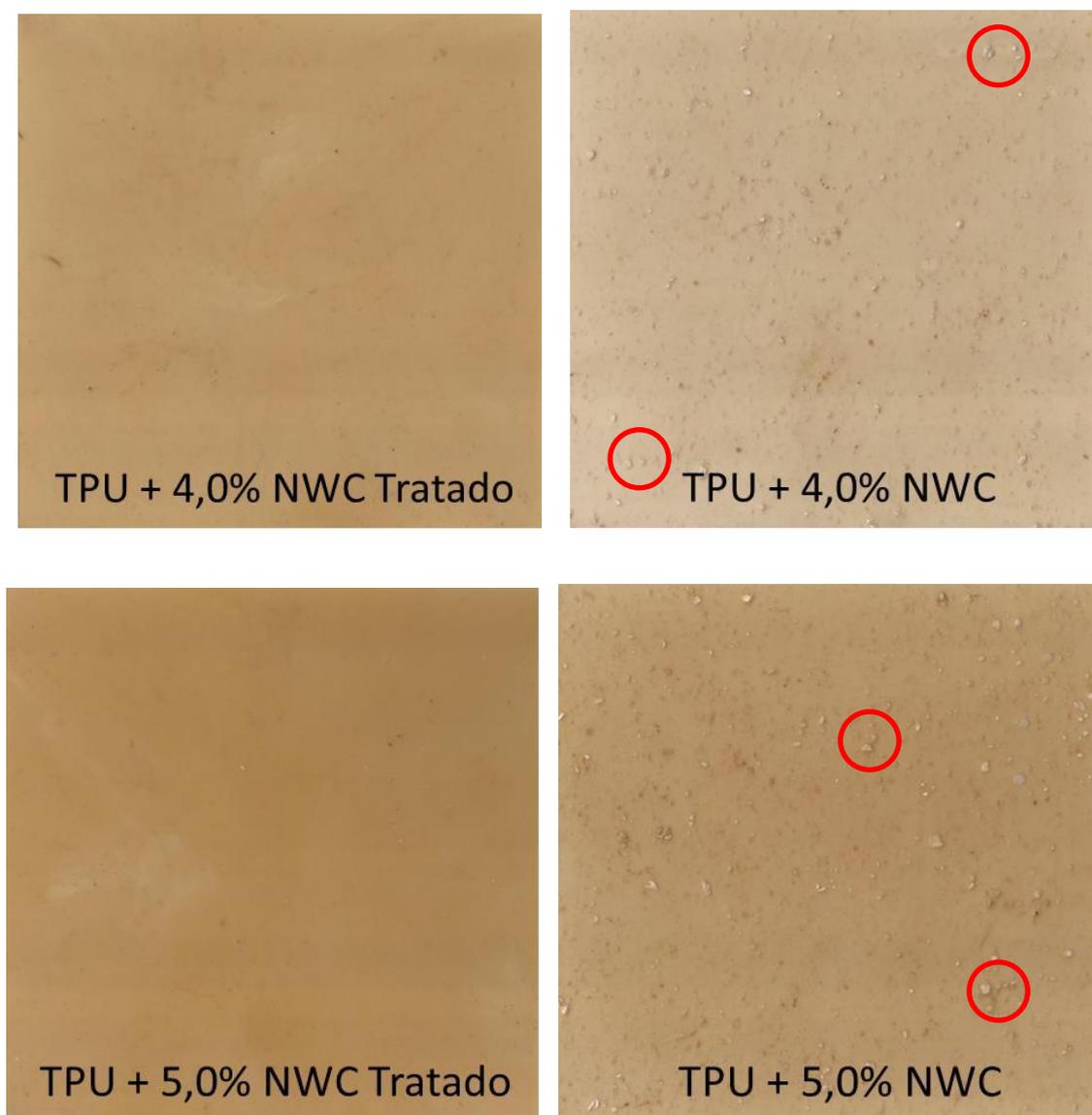


Figura 5.16 – Fotografias das placas (10 x 10 x 0,1 cm) preparadas com os nanocompósitos obtidos por fusão.

5.7.2 Caracterização reológica

5.7.2.1 Regime permanente – Viscosidade vs Taxa de cisalhamento

Se o TPU sofrer algum tipo de degradação a ponto de diminuir sua massa molar, isso terá efeito direto na sua viscosidade, diminuindo-a. É possível observar nos dados da caracterização reológica de viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) na Figura 5.17 que a viscosidade do TPU puro é menor depois de processado a 170°C por 10 min no reômetro de torque,

evidenciando que a matriz polimérica de TPU sofreu certa degradação no processo utilizado.

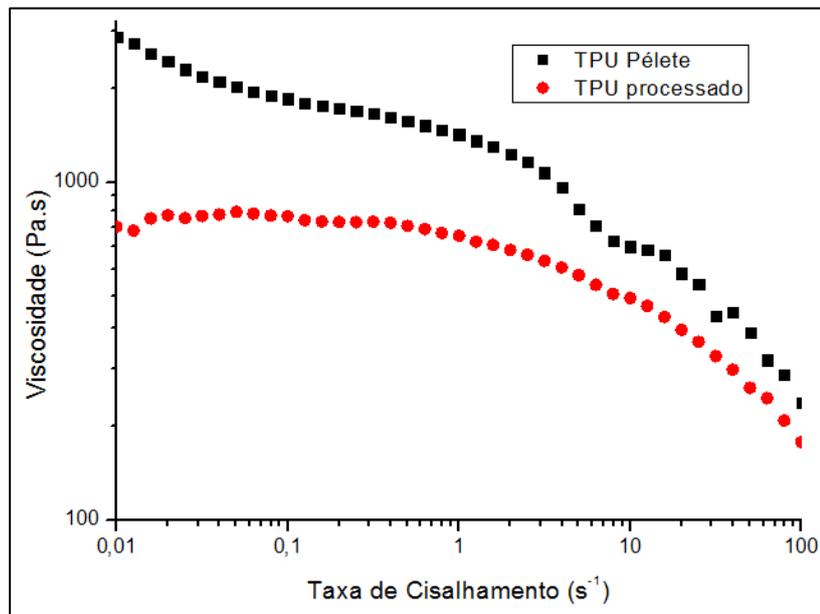


Figura 5.17 – Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento do TPU em pélete e do TPU processado no misturador interno a 170°C por 10 min.

Conforme discutido na revisão bibliográfica, um sistema percolado tende a apresentar maior viscosidade do que outro sem percolação e, além disso, ele tende a apresentar um comportamento de um fluido de Bingham, com elevada pseudoplasticidade onde é necessário atingir uma tensão crítica para que ele flua. Observa-se na Figura 5.18 (a) e (b) que a viscosidade dos nanocompósitos obtidos aumenta com a adição de NCC com a superfície tratada e não tratada, sendo maiores para concentrações de 3, 4 e 5 %. Observa-se também que os nanocompósitos apresentam um comportamento de fluido de Bingham onde à baixas taxas de cisalhamento (entre 0,001 e 1 s⁻¹) a viscosidade dos nanocompósitos permanecem praticamente constantes (presença de um platô) e só diminuem com taxas acima de 1 s⁻¹. Quando comparados os nanocompósitos com 4 e 5 % com NCC tratados e não tratados observa-se que os primeiros apresentaram um platô maior que os segundos, o que sugere um sistema com melhor eficiência do reforço.

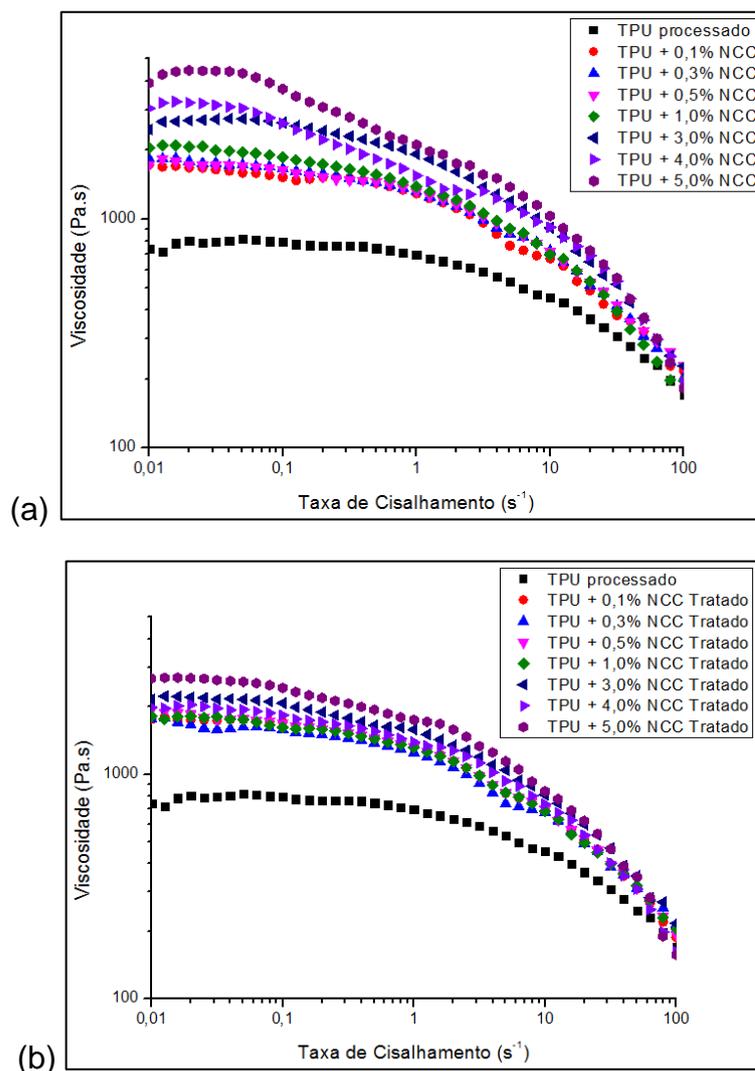


Figura 5.18 – Curva de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento para os materiais processados por fusão; a) TPU + NCC sem tratamento, b) TPU + NCC tratado.

Os resultados apresentados podem ser um indício de que o sistema tenha percolado, mas somente esta análise não é suficiente para comprovar tal afirmação.

5.7.2.2 Regime oscilatório – G' , G'' vs Frequência

Conforme discutido anteriormente na revisão bibliográfica, é possível comprovar, através da análise de G' e G'' em função da frequência, se um

sistema apresenta ou não a formação de um sistema percolado. Para tanto, deve-se observar uma diminuição da declividade da curva de $G'(\omega)$ na zona terminal de 2 para 1 com o aumento da quantidade de reforço. Quando o sistema tem reforço bem disperso suficientemente para alcançar o limite necessário para formação do sistema percolado, $G'(\omega)$ apresenta sua inclinação tendendo a zero. Além destes fatores, quando o sistema está percolado, G' é predominante sobre G'' .

Para as diversas curvas obtidas desta análise (vide Figura 5.19 a 5.21) não foi possível fazer tal comprovação, uma vez que as inclinações das curvas de $G'(\omega)$ de todos os materiais analisados permaneceram constantes e iguais a 0,4. Mesmo para aqueles nanocompósitos com concentração de NCC acima do limite de percolação teórico de 3,9 %, não houve variação na inclinação das curvas de G' e G'' , e nem aumento significativo a ponto de G' apresentar valores maiores que G'' , o que indicaria a percolação do sistema nas condições de ensaio. Estes fatores indicam que o sistema tende a se comportar como um gel acima da temperatura de fusão (150°C) e não como um polímero fundido; sendo que o comportamento de gel é aquele onde não há predominância nem da componente viscosa e nem da componente elástica, isto é, $G' = G''$. Neste estado, G' e G'' competem entre si e o polímero se apresenta num estado intermediário de transição sol-gel [109].

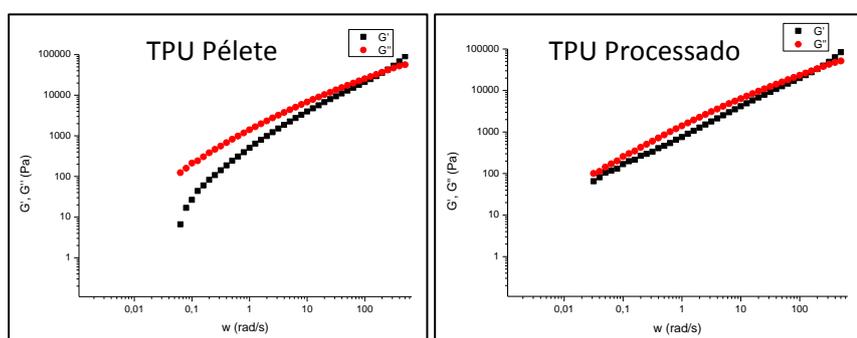


Figura 5.19 – Curvas de G' (em preto) e G'' (em vermelho) do pélete de TPU e da matriz pura de TPU processado no Haake.

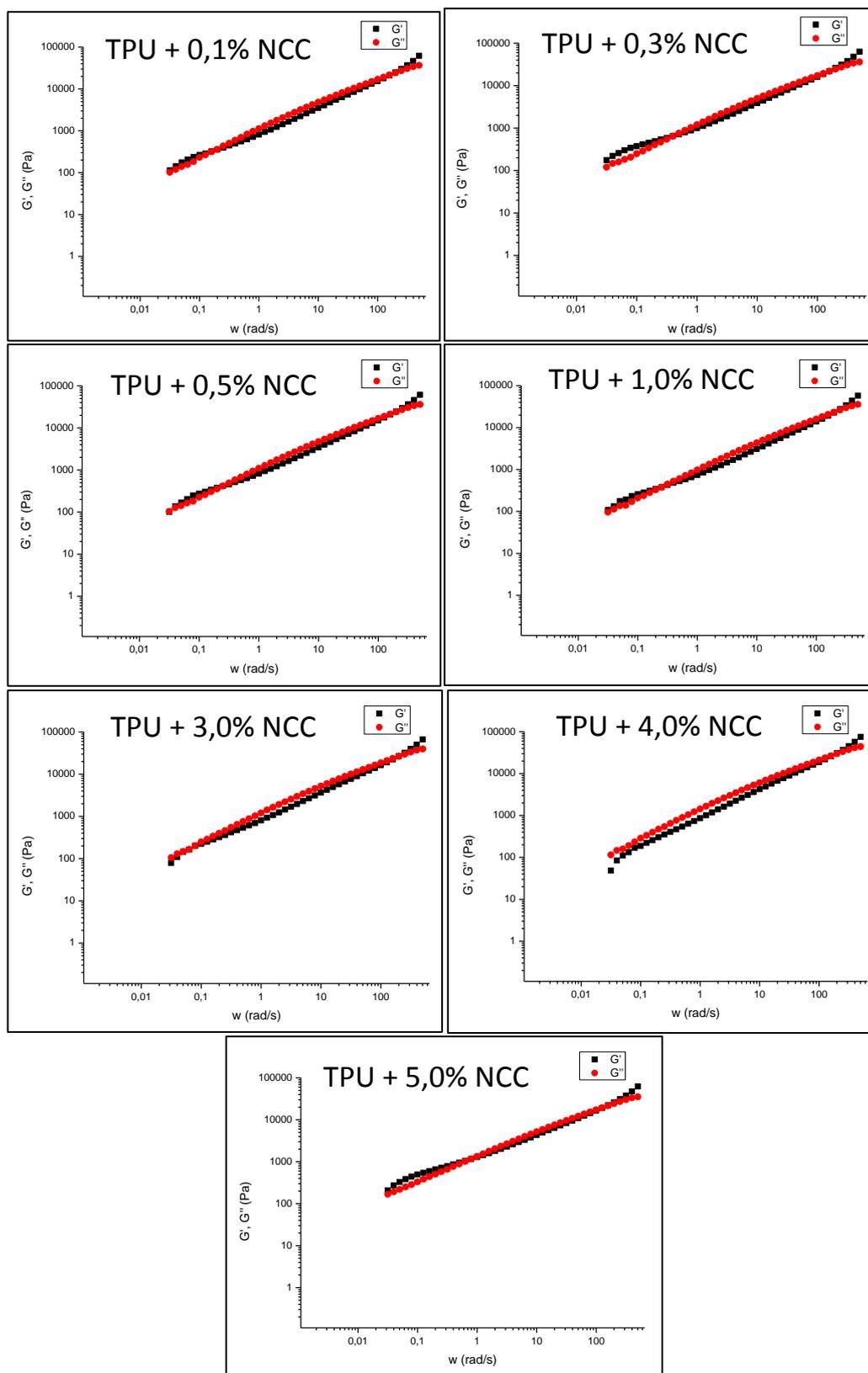


Figura 5.20 – Curvas de G' (em preto) e G'' (em vermelho) dos nanocompósitos de TPU com NCC sem tratamento superficial.

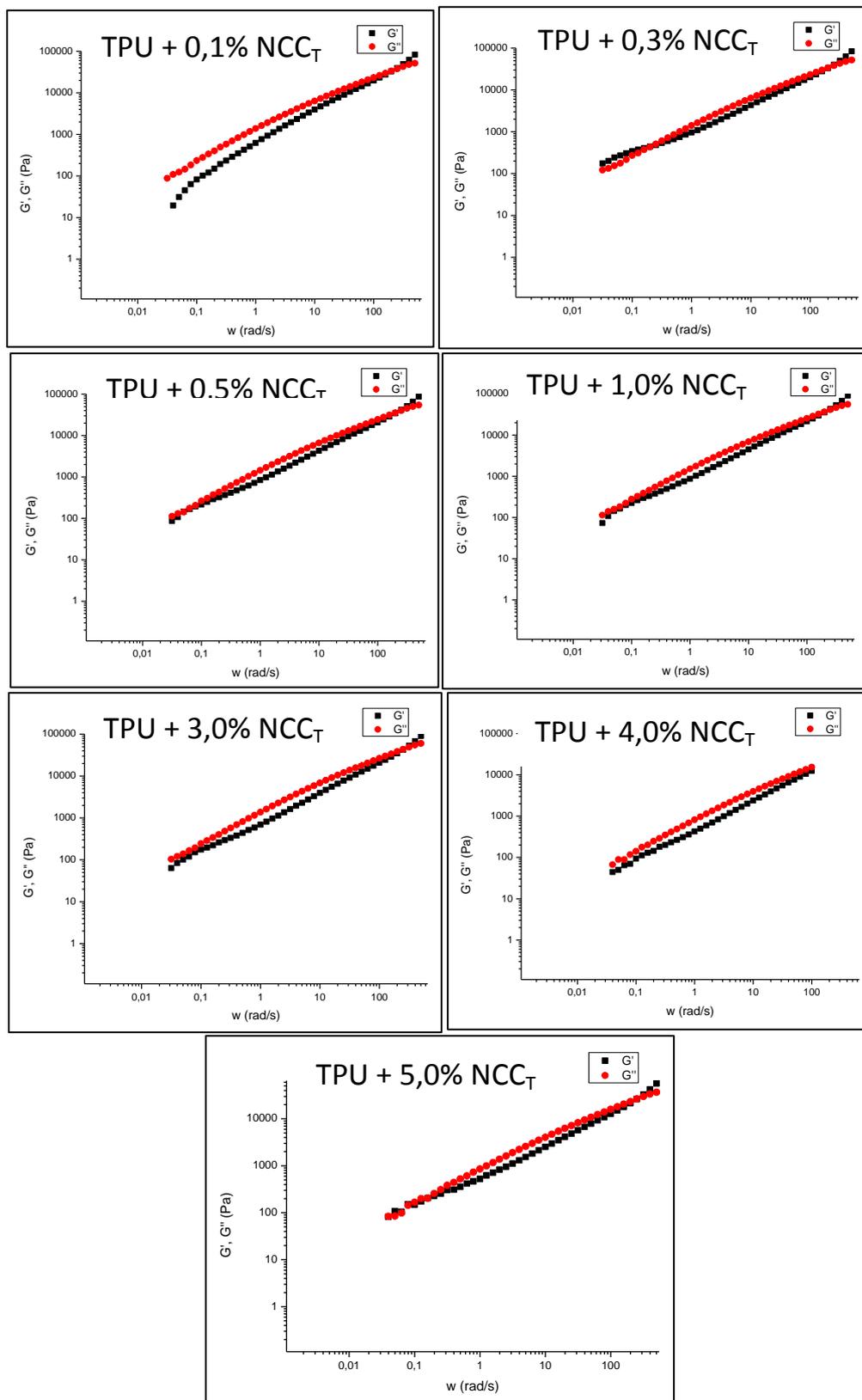
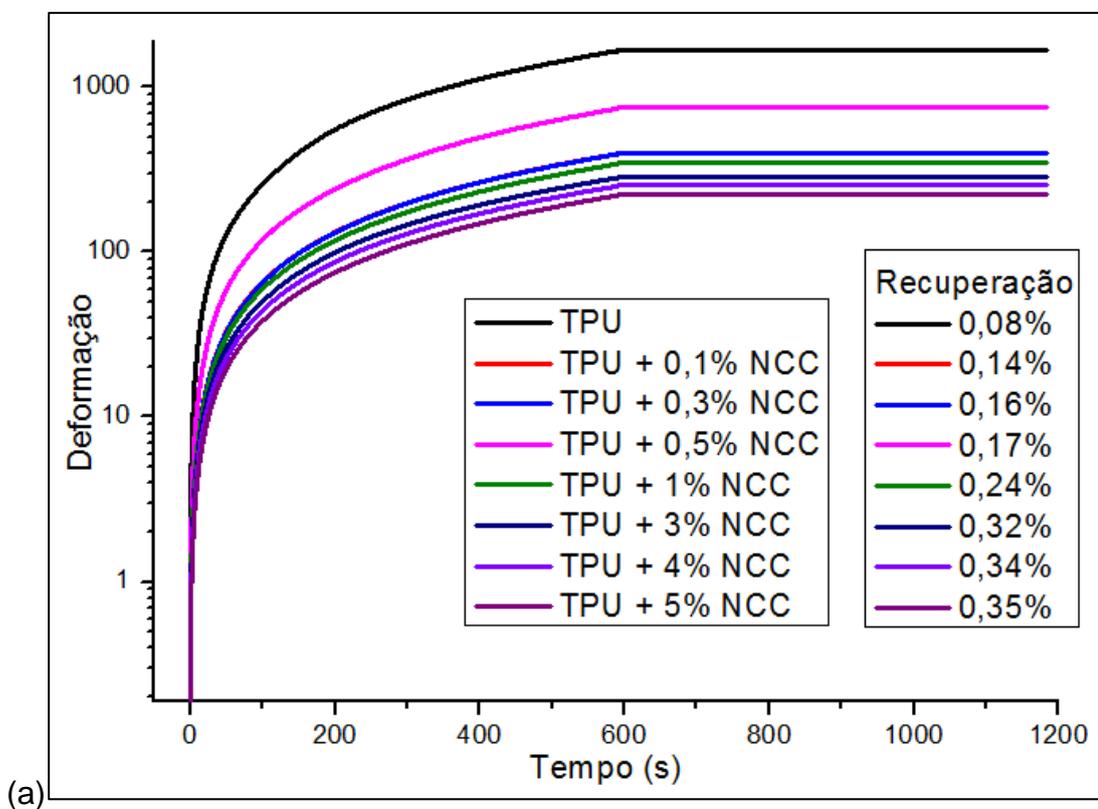


Figura 5.21 – Curvas de G' (em preto) e G'' (em vermelho) dos nanocompósitos de TPU com NCC com tratamento superficial.

5.7.2.3 Fluência e Recuperação elástica

A figura 5.22 apresenta as curvas de deformação sob fluência seguida de recuperação elástica, em função do tempo para o TPU e seus nanocompósitos com NCC. Observa-se que a recuperação elástica do nanocompósito TPU/NCC com nanocristais com e sem tratamento superficial é praticamente nula (menor que 0,4 %) à temperatura de 170°C. Este resultado corrobora com a conclusão obtida no item anterior de que o nanocompósito apresenta um comportamento de um gel nas condições de ensaio onde a componente elástica não é significativa a ponto de recuperar a deformação aplicada ao polímero [109]. Além disso, estes resultados também coincidem com aqueles apresentados por Marcovich e colaboradores [75] onde filmes de PUs. com concentrações de 0,1, 0,5 e 1% em massa de NCC não apresentaram melhoras no efeito de memória elástica do PU.



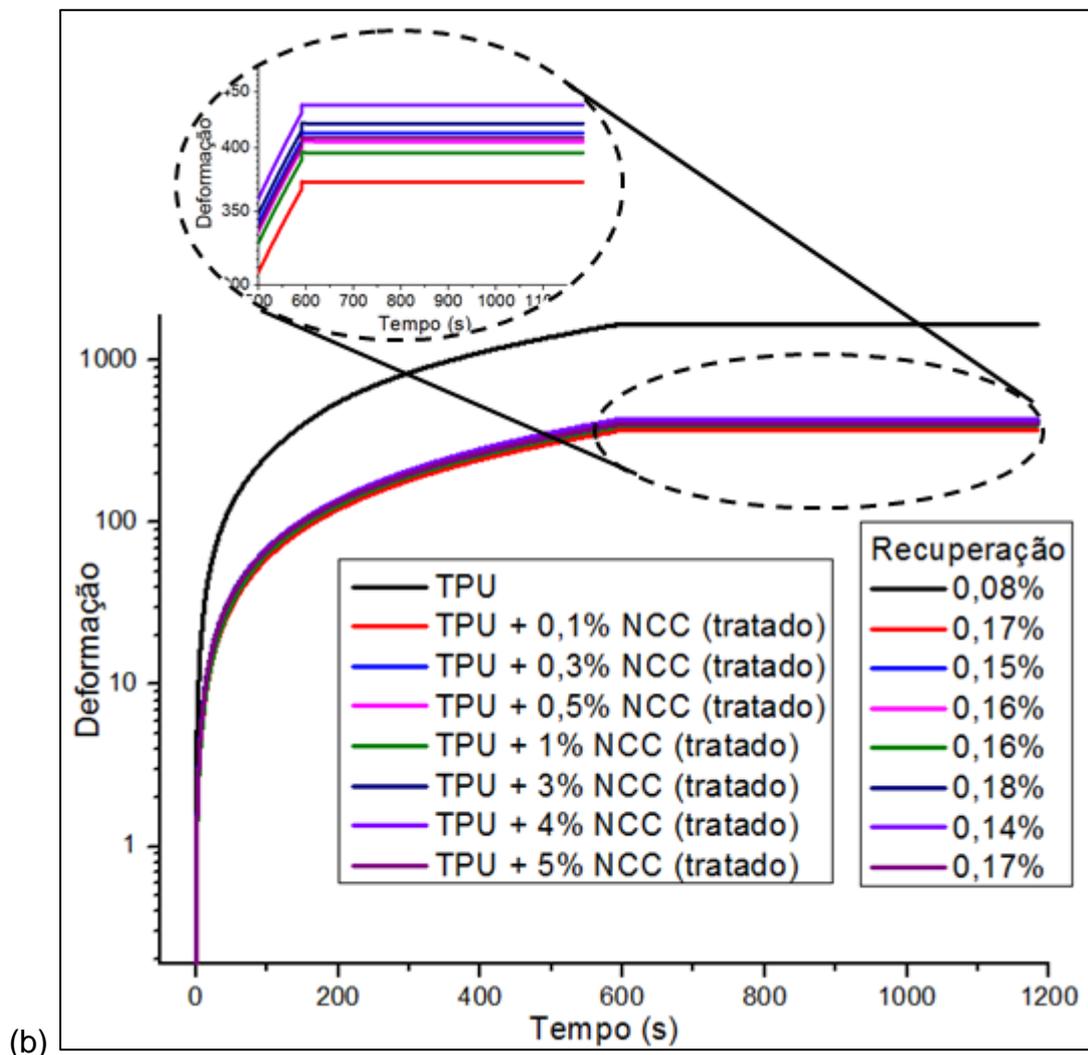


Figura 5.22 – Curvas de fluência e de recuperação elástica dos nanocompósitos obtidos por fusão de TPU com a) NCC sem tratamento superficial e, b) NCC tratados.

Verifica-se ainda na mesma figura que com o aumento da concentração de NCC no sistema este fica mais viscoso, devido à menor deformação sofrida com a mesma solicitação, corroborando com os resultados observados em regime permanente. Comparando-se as curvas dos nanocompósitos com NCC tratados com as dos não tratados verifica-se que para o sistema contendo NCC tratados não foram observadas mudanças significativas na viscosidade com o aumento da concentração do reforço. É possível concluir isso através da deformação obtida ao final da aplicação da tensão por 10 min no sistema. Para

os nanocompósitos com NCC sem tratamento superficial (Figura 5.22 – a), as curvas apresentam certa diferença (deformação entre 200 e 700) entre estes valores, enquanto que para os nanocompósitos obtidos com NCC tratados, esta diferença não varia tanto (deformação entre 370 e 440 (região ampliada da Figura 5.22 - b)).

5.7.3 Caracterização térmica

5.7.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Todas as curvas de DSC obtidas, para os TPUs sem NCC e para os nanocompósitos obtidos por fusão são apresentadas no “APÊNDICE A”. A Tabela 5.5 sumariza os valores das T_g s dos nanocompósitos obtidos por fusão. É possível verificar que todos os valores das T_g s, tanto do SS quanto do HS, não sofreram alterações relevantes com a adição dos NCC com ou sem tratamento superficial, todas as mudanças observadas estão dentro do desvio calculado.

Os dados da entalpia de cristalização dos materiais analisados estão apresentados na Tabela 5.6. A análise dos dados leva a conclusão de que a adição de NCC ao sistema não altera a entalpia de cristalização. Entretanto, com uma análise das curvas de DSC das amostras (Apêndice A) é possível verificar que a cinética de cristalização do TPU se modifica com o aumento da fração do reforço. Para os nanocompósitos com NCC com e sem tratamento superficial, o pico de cristalização começa a sofrer um alargamento com concentrações de NCC de 1,0 %, sendo mais evidente acima de 3,0 %. Abaixo de frações de 1 % de NCC, o pico de cristalização durante o resfriamento ocorre em entre 70-80°C e 20°C, com frações de NCC acima de 1 % a cristalização começa em torno de 90-100°C e termina também em torno de 20°C.

Aliando estas últimas informações com o fato dos valores das T_g s não terem sofrido significativas alterações com a adição dos NCC, pode-se dizer que os NCC interagem de alguma forma com a matriz polimérica; mas não foi possível verificar, com a técnica de DSC, se os NCC tendem a interagir mais

com o segmento flexível ou rígido do TPU ou ainda, se a interação ocorre apenas por enrosco das cadeias poliméricas com o reforço.

Tabela 5.5 – Transições vítreas dos SS e HS do TPU puro e dos nanocompósitos de TPU/NCC.

| | NCC sem tratamento | | NCC com tratamento | |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | T _{g 1/2} (SS) (°C) | T _{g 1/2} (HS) (°C) | T _{g 1/2} (SS) (°C) | T _{g 1/2} (HS) (°C) |
| TPU (Pélete) | -47 ± 0 | 78 ± 0 | -47 ± 0 | 78 ± 0 |
| TPU puro (Placa) | -48 ± 0 | 78 ± 0 | -48 ± 0 | 78 ± 0 |
| TPU processado | -48 ± 1 | 80 ± 0 | -48 ± 0 | 80 ± 0 |
| TPU+0,1 % | -47 ± 1 | 78 ± 1 | -47 ± 1 | 80 ± 0 |
| TPU+0,3 % | -48 ± 0 | 78 ± 0 | -47 ± 0 | 80 ± 1 |
| TPU+0,5 % | -47 ± 1 | 78 ± 3 | -48 ± 1 | 79 ± 1 |
| TPU+1 % | -48 ± 1 | 78 ± 1 | -47 ± 1 | 79 ± 1 |
| TPU+3 % | -47 ± 0 | 78 ± 1 | -48 ± 1 | 77 ± 0 |
| TPU+4 % | -47 ± 1 | 81 ± 2 | -47 ± 1 | 78 ± 1 |
| TPU+5 % | -47 ± 2 | 76 ± 3 | -48 ± 0 | 77 ± 1 |

Tabela 5.6 – Entalpia de cristalização dos nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido.

| | Energia Cristalização (J/g) | |
|-----------|-----------------------------|--------------------|
| | NCC sem tratamento | NCC com tratamento |
| TPU Puro | 7 ± 2 | 7 ± 2 |
| TPU+0,1 % | 6 ± 1 | 6 ± 2 |
| TPU+0,3 % | 6 ± 2 | 6 ± 1 |
| TPU+0,5 % | 6 ± 2 | 6 ± 2 |
| TPU+1 % | 6 ± 1 | 6 ± 0 |
| TPU+3 % | 6 ± 0 | 6 ± 1 |
| TPU+4 % | 6 ± 2 | 6 ± 1 |
| TPU+5 % | 6 ± 1 | 6 ± 2 |

5.7.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Os resultados obtidos por TGA das amostras analisadas levam à conclusão de que a adição dos NCC no TPU não alterou sua estabilidade térmica. Analisando a curva apresentada na Figura 5.23 (a) e (b) é possível verificar que a temperatura de início de degradação (deslocamento da curva dm/dt da linha base tracejada) de todos os nanocompósitos obtidos e do TPU puro processado no Haake está em torno de 250°C.

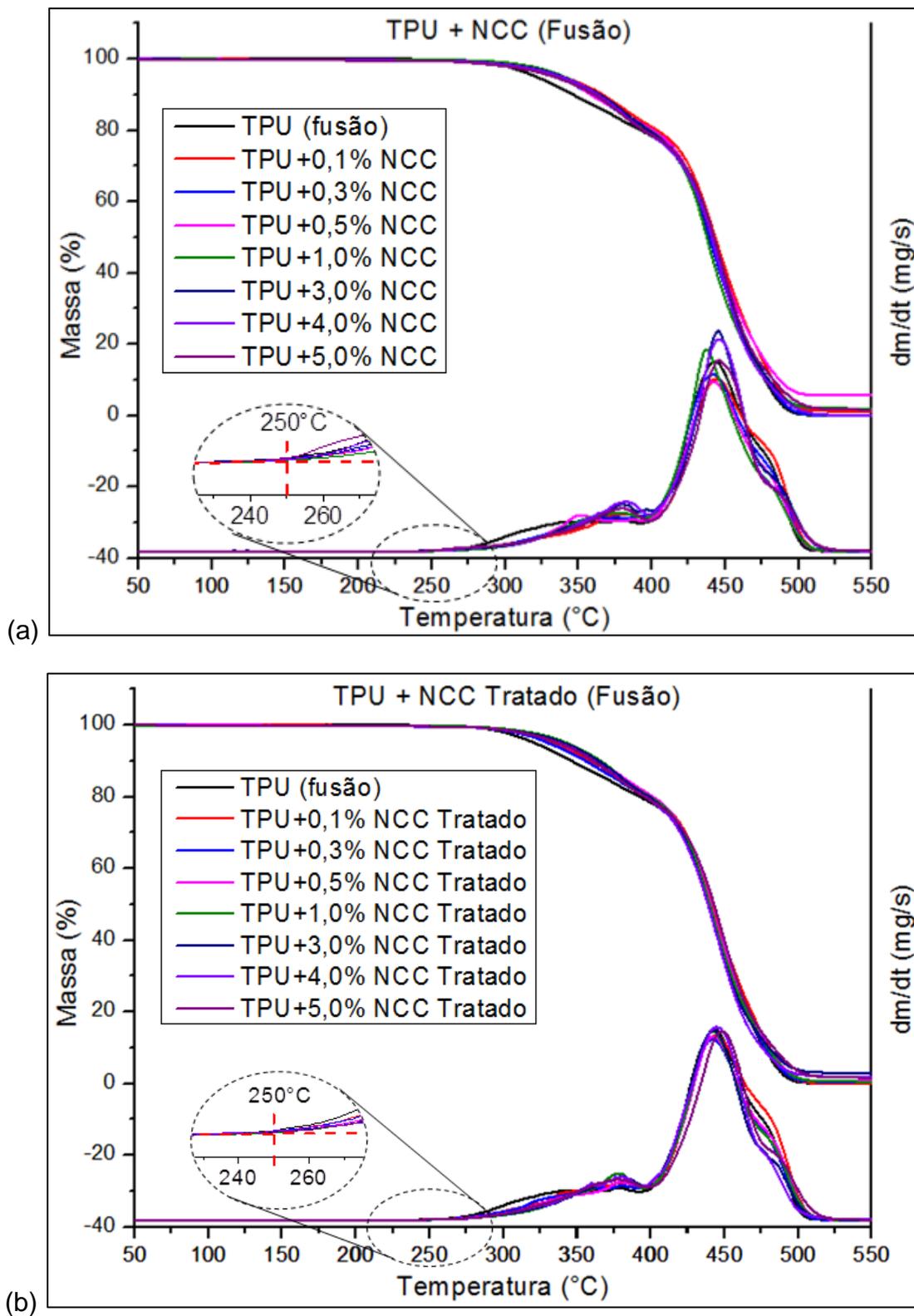


Figura 5.23 – Termograma dos nanocompósitos obtidos por fusão de TPU com a) NCC sem tratamento e, b) NCC tratados.

5.7.4 Caracterização térmica dinâmico mecânica (DMTA)

5.7.4.1 Tan delta vs Temperatura

É possível visualizar na Figura 5.24 as curvas de tan delta em função da temperatura dos materiais obtidos. O pico a aproximadamente $-32,5^{\circ}\text{C}$ é relacionado à mobilidade do segmento flexível (T_{gSS}) que compõe a cadeia polimérica do TPU. Não foi possível determinar um pico característico da T_g do segmento rígido pelo fato de esta temperatura estar muito próxima da temperatura de início da temperatura de amolecimento dos materiais, onde o material começa a ter sua resposta elástica comprometida de tal forma a sofrer deformação permanente a 100°C frente à solicitação empregada. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 5.25. Esta mesma figura mostra a variação do módulo de armazenamento (região ampliada) em função da temperatura relativo aos picos apresentados na Figura 5.24.

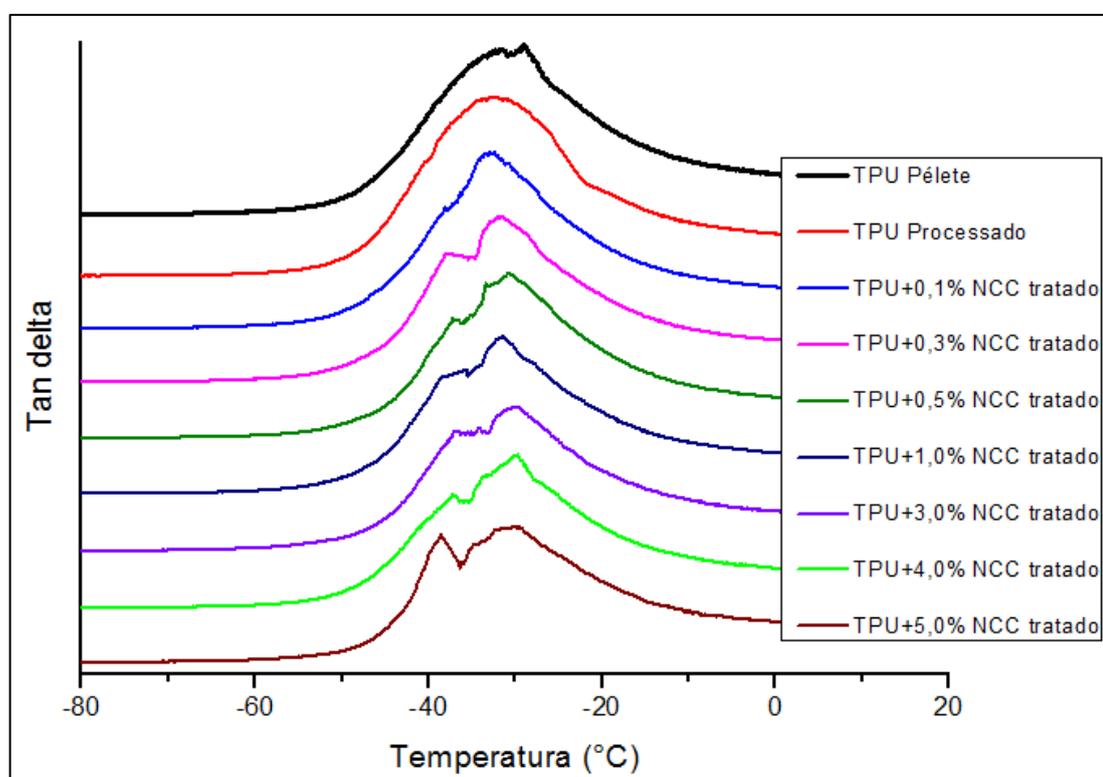


Figura 5.24 – Curva $\tan \delta$ vs Temperatura da análise de DMTA para os nanocompósitos de TPU com NCC tratados.

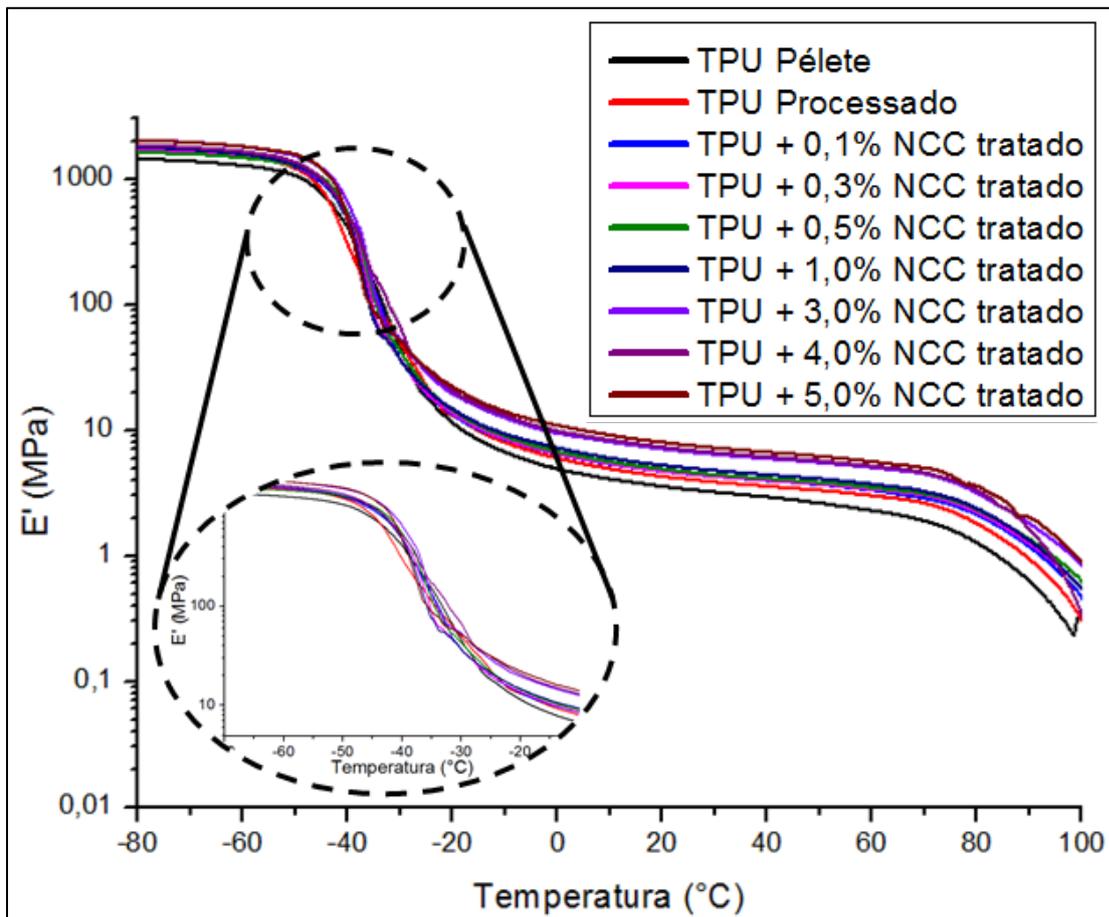


Figura 5.25 – Variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os nanocompósitos de TPU com NCC tratados.

Com a inclusão de NCC tratados na matriz polimérica e aumento da sua concentração, o pico de $\tan \delta$, inicialmente único, apresenta uma tendência a se dividir em dois, um a -40°C e o outro a -30°C . Isto evidencia que de alguma forma o NCC interagiu com a matriz polimérica a ponto de mudar o arranjo das moléculas que compõem o domínio flexível do TPU, diminuindo sua T_g em até 10°C , e ao mesmo tempo, deixando os segmentos ainda mais flexíveis. A figura 5.26 esquematiza as estruturas do TPU sem e com NCC que podem ser usadas para explicar estes comportamentos.

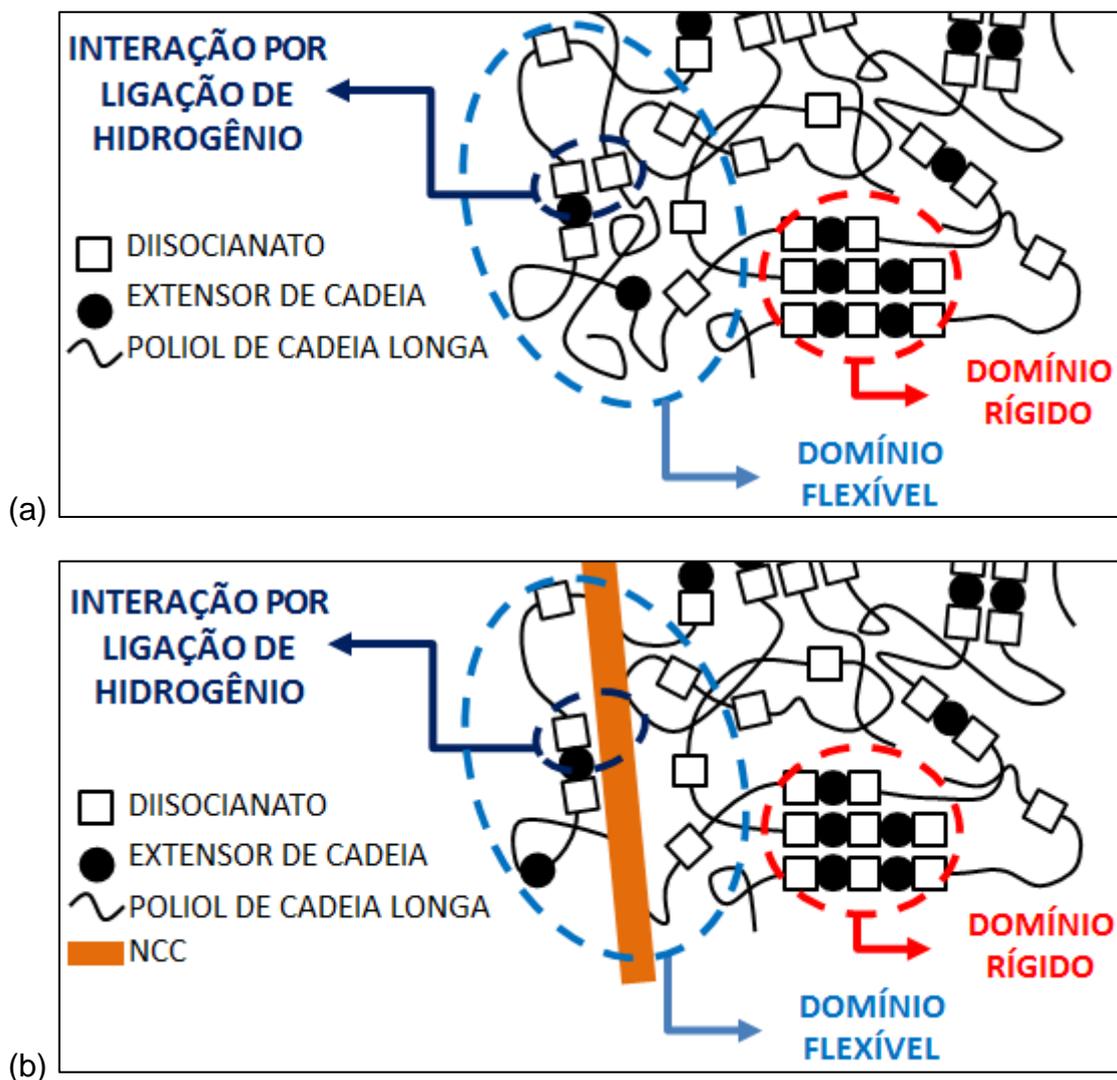


Figura 5.26 – Esquema da estrutura molecular do TPU a) sem NCC, e b) com NCC.

Conforme discutido anteriormente os grupos uretanos do TPU se formam através reação do MDI tanto com o BDO como com o poliol poliéster. Estes grupos uretanos, presentes tanto no domínio rígido como no flexível podem interagir entre si por ligações de hidrogênio. Observa-se na Figura 5.26-a) uma região (círculo azul escuro) de interação entre grupos uretanos por ligação de hidrogênio. Com a adição dos NCC, esta interação pode ser desfeita, de forma a tornar o domínio flexível mais flexível, e ao mesmo tempo, as hidroxilas presentes na superfície dos NCC podem interagir por ligações de

hidrogênio com os grupos uretanos presentes no domínio flexível (região com círculo azul escuro da Figura 5.26-b).

5.7.4.2. Módulo de armazenamento vs Frequência

Através da análise do módulo de armazenamento em função da frequência foi possível comprovar que o tratamento superficial dos NCC possibilitou obter um sistema com melhor dispersão e distribuição destes no TPU.

Verifica-se nas curvas de módulo de armazenamento (E') em função da frequência (Figura 5.27) que, para concentrações abaixo de 4%, o sistema com NCC sem tratamento apresenta maior E' . O sistema com 4 e 5 % apresentam menor E' devido à aglomeração dos NCC, o qual por sua vez gera uma menor eficiência de reforço destes na matriz de TPU.

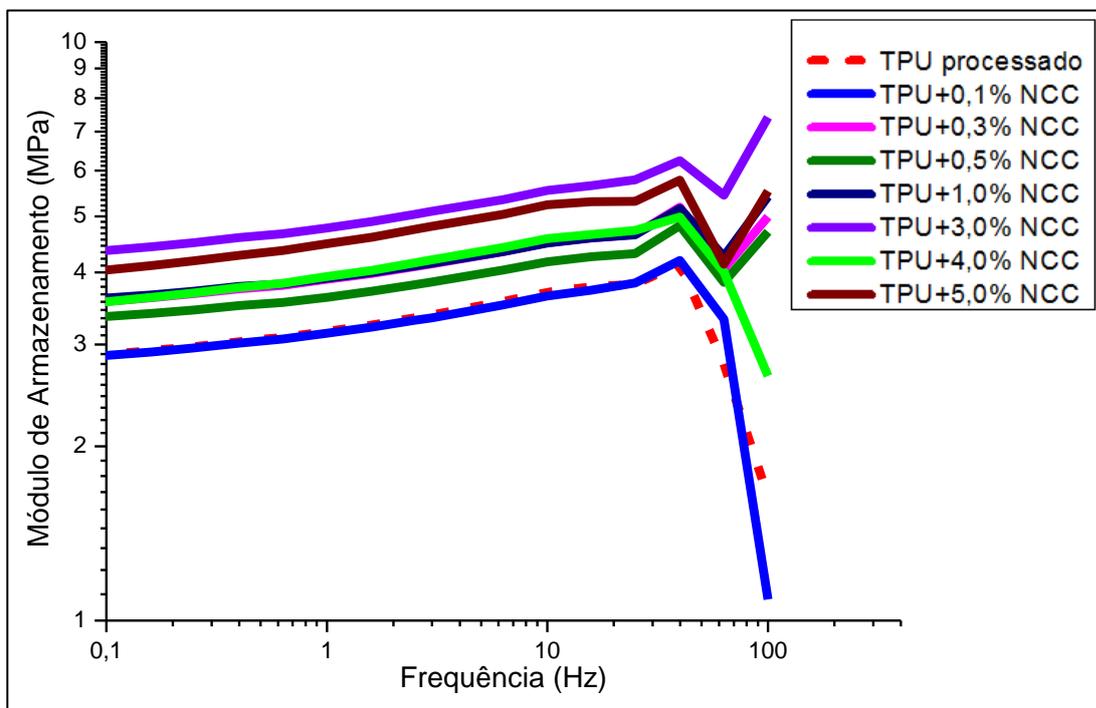


Figura 5.27 – Curva de Módulo de Armazenamento (E') em função da Frequência dos nanocompósitos (TPU com NCC não tratados) obtidos em reômetro de torque por fusão.

Para os nanocompósitos com concentração de NCC tratados de 4 e 5 % o valor de E' é maior que os dos nanocompósitos com concentrações inferiores (vide Figura 5.28). Isto evidencia a melhor dispersão e distribuição do reforço no TPU do que aquele obtido com NCC sem tratamento superficial.

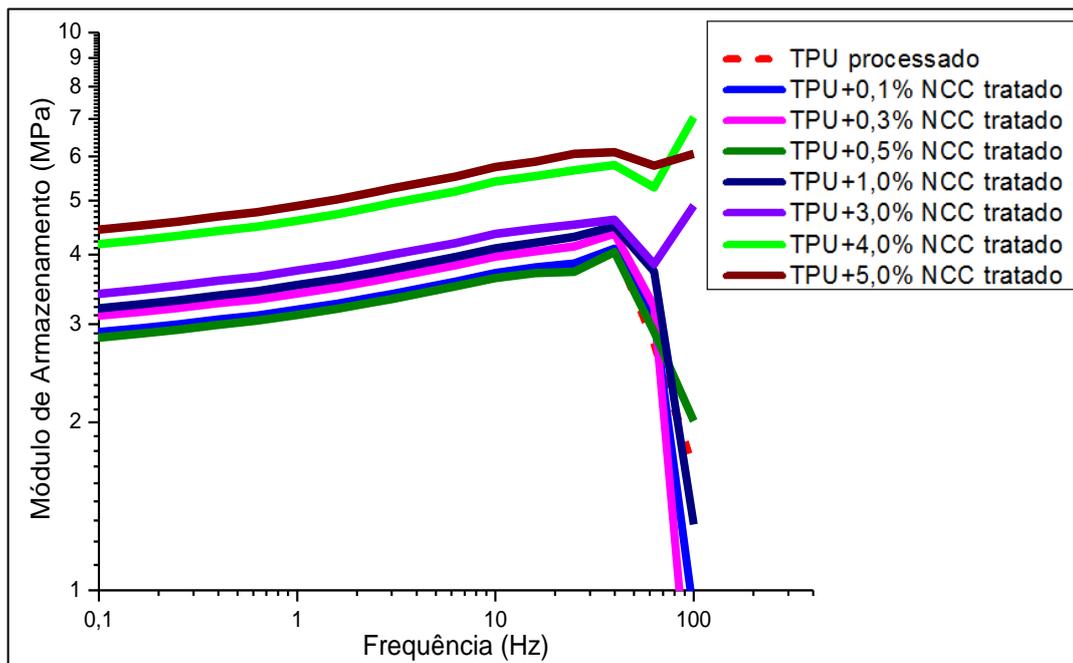


Figura 5.28 – Curva de Módulo de Armazenamento (E') em função da Frequência dos nanocompósitos obtidos por fusão de TPU com NCC tratados.

5.7.5 Propriedades Mecânicas

Conforme discutido na revisão bibliográfica, dentre vários fatores que afetam a eficiência do reforço numa matriz polimérica, estão a dependência da interação carga-matriz e carga-carga [55]. Devido à presença de grupos uretanos no TPU e grupos OH na superfície dos NCC eles têm forte tendência a interagir por ligações de hidrogênio. Logo, para uma melhor eficiência do reforço dos NCC é interessante que se tenha o maior número de hidroxilas livres nos NCC para poderem interagir com os grupos uretanos do TPU. Isso pode ser conseguido com a obtenção de reforços não aglomerados, o qual foi possível obter com o tratamento superficial realizado. Entretanto, este mesmo

tratamento superficial (reação de um oligômero com hidroxilas dos NCC) diminui a quantidade das hidroxilas livres na superfície dos NCC que poderiam interagir com a matriz. Neste caso, a realização do tratamento pode ser útil ou prejudicial no que tange o comportamento mecânico dos nanocompósitos.

Através do ensaio mecânico de tração foi possível comprovar que os NCC são capazes de reforçar o TPU, entretanto, o reforço se mostrou mais eficiente com NCC tratados, devido sua melhor mistura na matriz polimérica.

As Figuras 5.29 e 5.30 representam as curvas características do ensaio de tração e a Tabela 5.7 sumariza os resultados obtidos destas curvas.

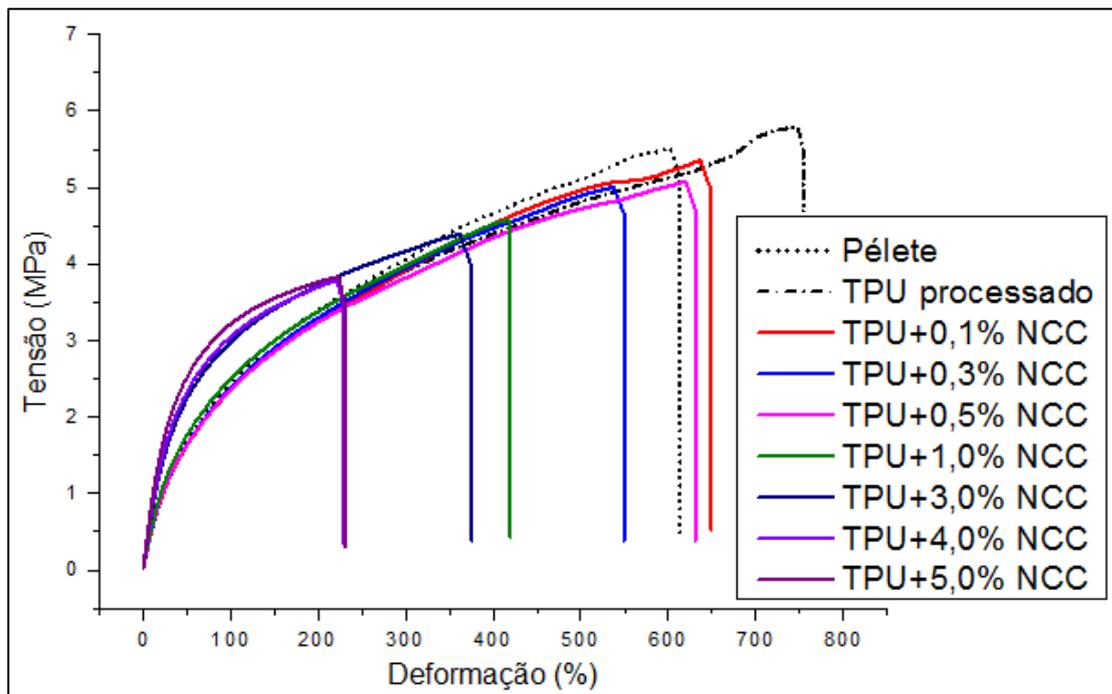


Figura 5.29 – Curvas representativas de tensão vs deformação dos nanocompósitos de TPU/NCC sem tratamento obtidos por processamento no estado fundido.

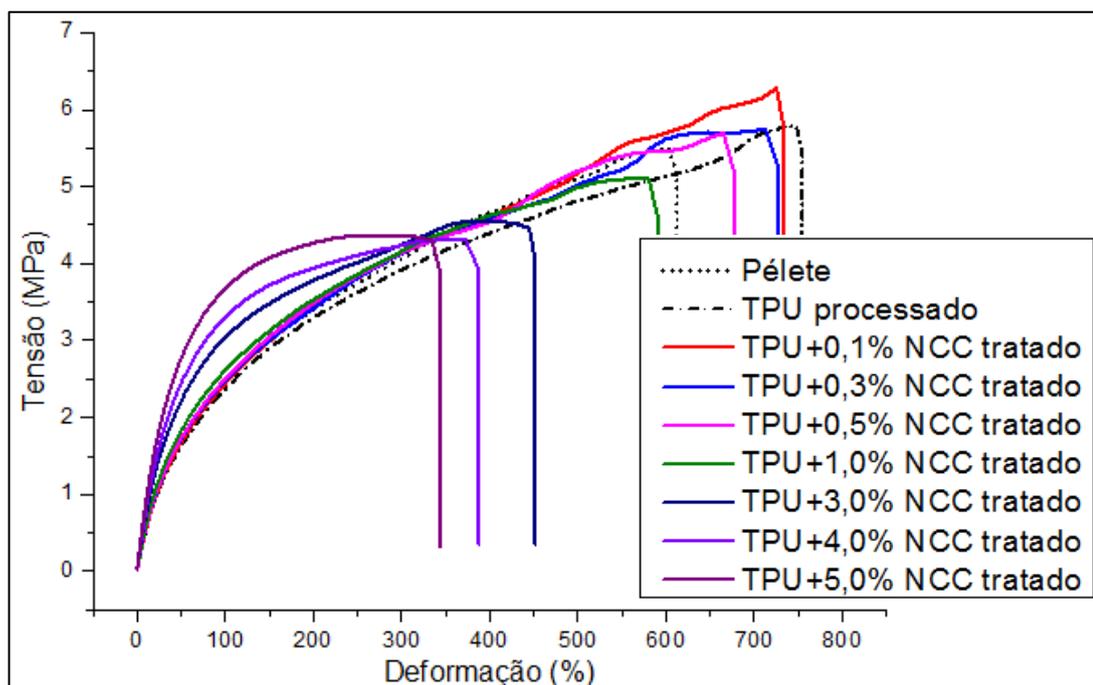


Figura 5.30 – Curvas representativas de tensão vs deformação dos nanocompósitos de TPU/NCC com tratamento obtidos por processamento no estado fundido.

Quando se comparam as propriedades dos corpos de prova oriundos da placa preparada a partir do pélete com as do TPU sem reforço que passou pelo processamento no reômetro de torque observa-se (tabela 5.7) que este último apresenta módulo elástico menor e maior tenacidade do que o primeiro. Estes resultados eram esperados, pois estão ligados ao fato do material sofrer certa degradação, o que foi comprovado por análise reológica. De acordo com os dados (Tabela 5.7) apresentados para o TPU puro utilizado neste trabalho, a tensão e a deformação na ruptura, e o módulo elástico foram de $5,6 \pm 0,4$, $609,5 \pm 70,4$ e $2,4 \pm 0,2$, respectivamente. Os valores destas mesmas propriedades obtidos dos TPUs sintetizados com diferentes frações de HS [25] foram apresentados na Tabela 3.2. Neste caso, apenas os TPUs com concentrações de HS abaixo de 20 % apresentara deformação na ruptura acima de 600 %. O módulo elástico para o TPU com 10 % de HS foi de 0,7 MPa, e para o TPU com 20 % de HS o valor foi de 2,5 MPa. É importante lembrar que a velocidade do ensaio de tração utilizado neste trabalho (500

mm/min) foi superior que aquela utilizada da literatura (20 mm/min). É conhecido da literatura [110, 111] que velocidades de ensaio mais rápidas fazem com que o material se comporte de maneira mais frágil, aumentando os valores da tensão na ruptura e do módulo elástico, e diminuindo o valor da deformação na ruptura. Comparando-se os resultados do TPU puro utilizado neste trabalho com os da literatura, observa-se que, mesmo com uma velocidade de ensaio 25 vezes maior, o TPU apresentou deformação superior que 600 % (mesmo resultado para os TPUs com fração de HS inferiores que 20 % [25]), e o módulo elástico não foi superior que aquele apresentado para o TPU com 20 % de HS apresentado na literatura [25]. Estas informações levam a conclusão de que o TPU utilizado neste trabalho deve ter fração de HS inferior que 20 %, corroborando com a informação fornecida pelo grupo de pesquisa do professor Luc Avèrous de que o TPU apresentava 17 % de HS.

Observa-se da Tabela 5.7 que com o aumento do teor de NCC (tratados não tratados) no TPU, o valor do módulo elástico aumenta e o valor da tenacidade diminui quando comparados com o TPU puro processado no misturador interno. Os resultados mais expressivos são aqueles obtidos com nanocompósitos com 3, 4 e 5 % de NCC. Todos eles apresentaram um significativo aumento do módulo de Young (mais de 50 %). Dentre estes, destacam-se os nanocompósitos com 5 % de reforço. TPU com 5 % de NCC tratados apresentaram um aumento do módulo de Young em torno de 130 % e diminuição da tenacidade de 50 %. Os nanocompósitos obtidos com 5 % de NCC sem tratamento apresentaram um aumento do módulo de Young em torno de 145 % e uma redução da tenacidade de 70 %. Entretanto, os valores dos módulos obtidos para os nanocompósitos com 5 % de NCC tratados e não tratados são muito próximos (em torno de 5,5 MPa) e não podem ser usados para comparar a eficiência do tratamento superficial na obtenção de um sistema mais reforçado. Analisando-se os dados de deformação na ruptura dos nanocompósitos com 5 % de NCC, com e sem tratamento, observa-se que os primeiros apresentaram uma deformação na ruptura maior, e isto sugere que a interação carga matriz foi mais eficiente nos materiais obtidos com NCC tratados. É importante lembrar que o oligômero enxertado nos NCC não

necessariamente interagiu com o TPU, mas sim, dificultou a aglomeração dos NCC quando liofilizados. Isto fez com que a mistura dos NCC fosse melhor e a quantidade de grupos OHs disponíveis para interagir por ligações de hidrogênio com os grupos uretanos do TPU fosse maior do que no caso dos NCC sem tratamento superficial, que se apresentaram aglomerados.

Além dos valores apresentados, foram calculados os módulos a 100 e 300 % de deformação. A Figura 5.31 ilustra os resultados encontrados.

Dos gráficos apresentados na Figura 5.31 é possível verificar que a relação entre os valores dos módulos e a concentração dos NCC foi praticamente linear. Apesar de haver uma melhora dos valores dos módulos quando se trata dos nanocompósitos com concentração de NCC próximo e acima do limite de percolação teórico calculado de 3,9 %, estes dados não indicam a percolação do sistema.

Analisando a Figura 5.31 (b), fica mais evidente a diferença da resposta mecânica entre os nanocompósitos obtidos com NCC tratado e não tratado. É possível verificar que os nanocompósitos obtidos com NCC tratados apresentaram melhores propriedades mecânicas, evidenciando a importância de uma boa mistura do reforço na matriz possibilitada pelo tratamento superficial dos NCC realizado.

Aliando estas observações com os dados da Tabela 5.7 pode-se concluir que o nanocompósito com 5 % de NCC tratados é aquele que apresentou melhor desempenho mecânico.

Comparando o resultado deste nanocompósito de TPU/NCC com o TPU similar utilizado por Marini e colaboradores [71] reforçado com 5 % em massa de nanotubos de haloisita, verifica-se que os resultados aqui obtidos foram melhores, pois mesmo sem o sistema estar percolado como no caso do TPU/haloisita, foi possível obter módulo elástico em torno de 5,3 MPa, contra 3,0 MPa com a mesma deformação na ruptura e, tensão na ruptura de 4,4 MPa contra 3 MPa do sistema TPU/haloisita.

Tabela 5.7 – Dados dos ensaios mecânicos do TPU (pélete) e dos nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido.

| Amostras | NCC Sem tratamento | | | | NCC Com tratamento | | | |
|-----------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| | Tensão na Ruptura (MPa) | Deformação na Ruptura (%) | Módulo Elástico (MPa) | Tenacidade (J/m ³) | Tensão na Ruptura (MPa) | Deformação na Ruptura (%) | Módulo Elástico (MPa) | Tenacidade (J/m ³) |
| TPU-Pélete | 5,6 ± 0,4 | 609,5 ± 70,4 | 2,4 ± 0,2 | 2385 ± 415 | 5,6 ± 0,4 | 609,5 ± 70,4 | 2,4 ± 0,2 | 2385 ± 415 |
| TPU processado | 5,7 ± 0,2 | 745,8 ± 25,0 | 2,1 ± 0,1 | 3042 ± 163 | 5,7 ± 0,2 | 745,8 ± 25,0 | 2,1 ± 0,1 | 3042 ± 163 |
| 0,1 %NCC | 5,2 ± 0,2 | 623,9 ± 46,3 | 2,2 ± 0,1 | 2550 ± 302 | 6,3 ± 0,4 | 736,3 ± 51,3 | 2,1 ± 0,1 | 3050 ± 345 |
| 0,3 %NCC | 5,0 ± 0,3 | 538,2 ± 68,5 | 2,4 ± 0,2 | 1899 ± 269 | 5,9 ± 0,3 | 702,7 ± 35,4 | 2,2 ± 0,1 | 2943 ± 238 |
| 0,5 %NCC | 5,2 ± 0,3 | 599,3 ± 67,3 | 2,3 ± 0,1 | 2023 ± 263 | 5,7 ± 0,4 | 628,5 ± 79,7 | 2,5 ± 0,2 | 2570 ± 433 |
| 1,0 %NCC | 4,6 ± 0,3 | 435,2 ± 60,5 | 3,0 ± 0,4 | 1387 ± 242 | 5,3 ± 0,1 | 575,8 ± 45,3 | 2,7 ± 0,1 | 2254 ± 220 |
| 3,0 %NCC | 4,4 ± 0,1 | 351,9 ± 55,0 | 3,8 ± 0,2 | 1235 ± 151 | 4,6 ± 0,1 | 431,5 ± 22,1 | 3,8 ± 0,2 | 1644 ± 86 |
| 4,0 %NCC | 3,8 ± 0,2 | 220,7 ± 25,4 | 5,6 ± 0,4 | 655 ± 3 | 4,4 ± 0,1 | 373,5 ± 27,1 | 4,5 ± 0,3 | 1387 ± 135 |
| 5,0 %NCC | 3,8 ± 0,3 | 227,1 ± 43,7 | 5,9 ± 0,7 | 763 ± 151 | 4,4 ± 0,1 | 314,0 ± 22,2 | 5,3 ± 0,2 | 1206 ± 132 |

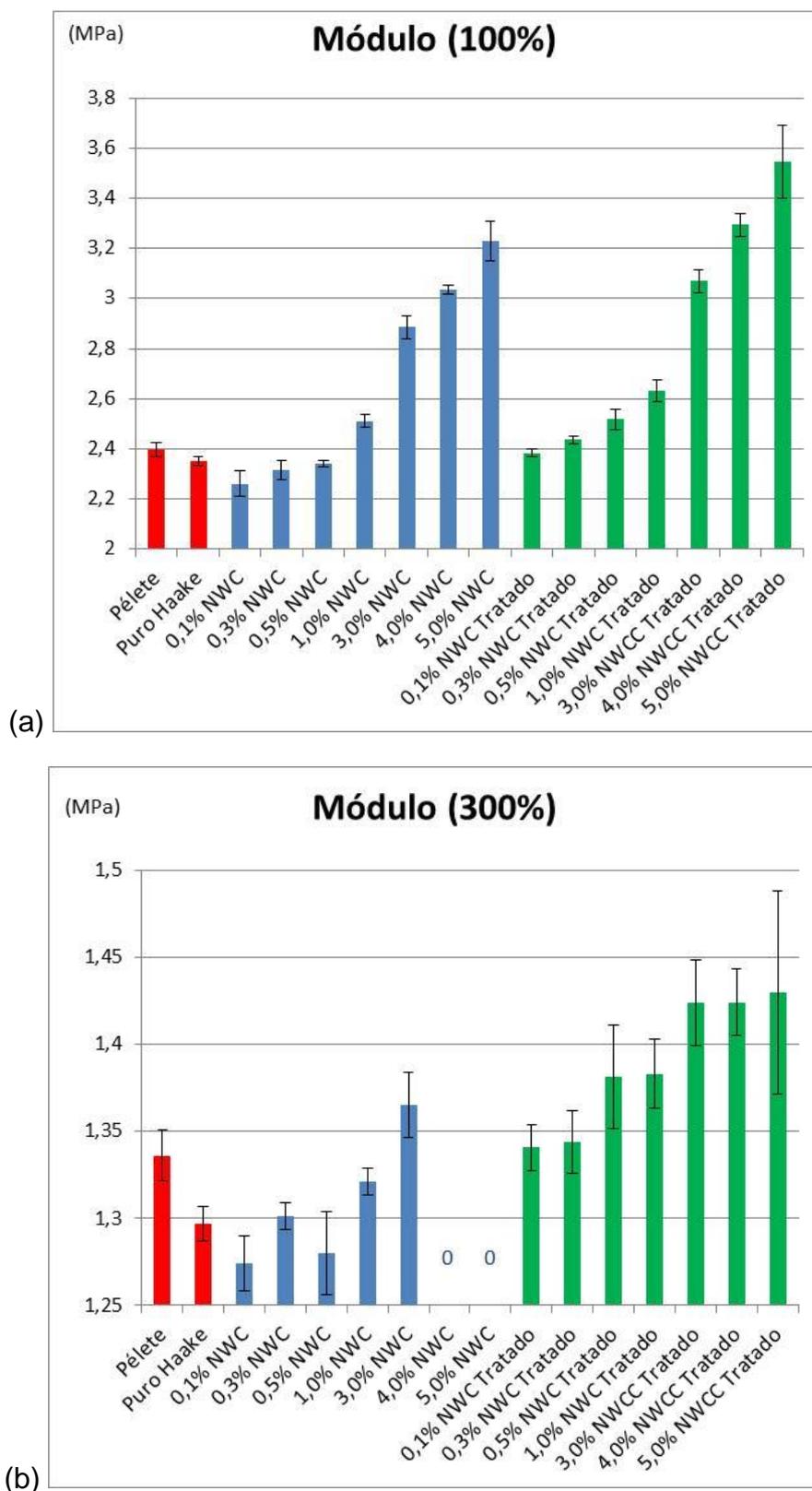


Figura 5.31 – Módulos obtidos para os nanocompósitos obtidos por fusão com: a) 100 %; b) 300 % de deformação.

5.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através da análise das micrografias de MEV foi possível estudar as superfícies dos nanocompósitos, preparados por fusão, fraturados criogenicamente. Das amostras analisadas, verificou-se que o TPU puro e os nanocompósitos preparados com NCC com tratamento superficial apresentaram pequenas esferas (pontos brancos apresentados nas micrografias a seguir) na matriz. As esferas ilustradas nas imagens mostradas podem ser uma terceira fase gerada no sistema durante a síntese do TPU. Apesar de não termos acompanhado a síntese deste material [25] é possível que após a obtenção do pré-polímero (1ª etapa da síntese), onde a razão de grupos NCO do MDI e de OH do Polioli Poliéster é 2:1, tenha sobrado MDI não reagido. Desta forma, na segunda fase da síntese, a inclusão do extensor de cadeia (1,4-butanodiol no caso) pode ter originado a outra fase amorfa de segmentos flexíveis (BDO-MDI-BDO) no sistema, e por não termos comprovado cientificamente por outras técnicas de caracterização o que de fato são estas esferas, será considerada esta suposição para deliberar os resultados apresentados neste tópico.

A Figura 5.32 ilustra a superfície fraturada da placa preparada a partir do pélete de TPU, onde é possível verificar a presença das esferas mencionadas.

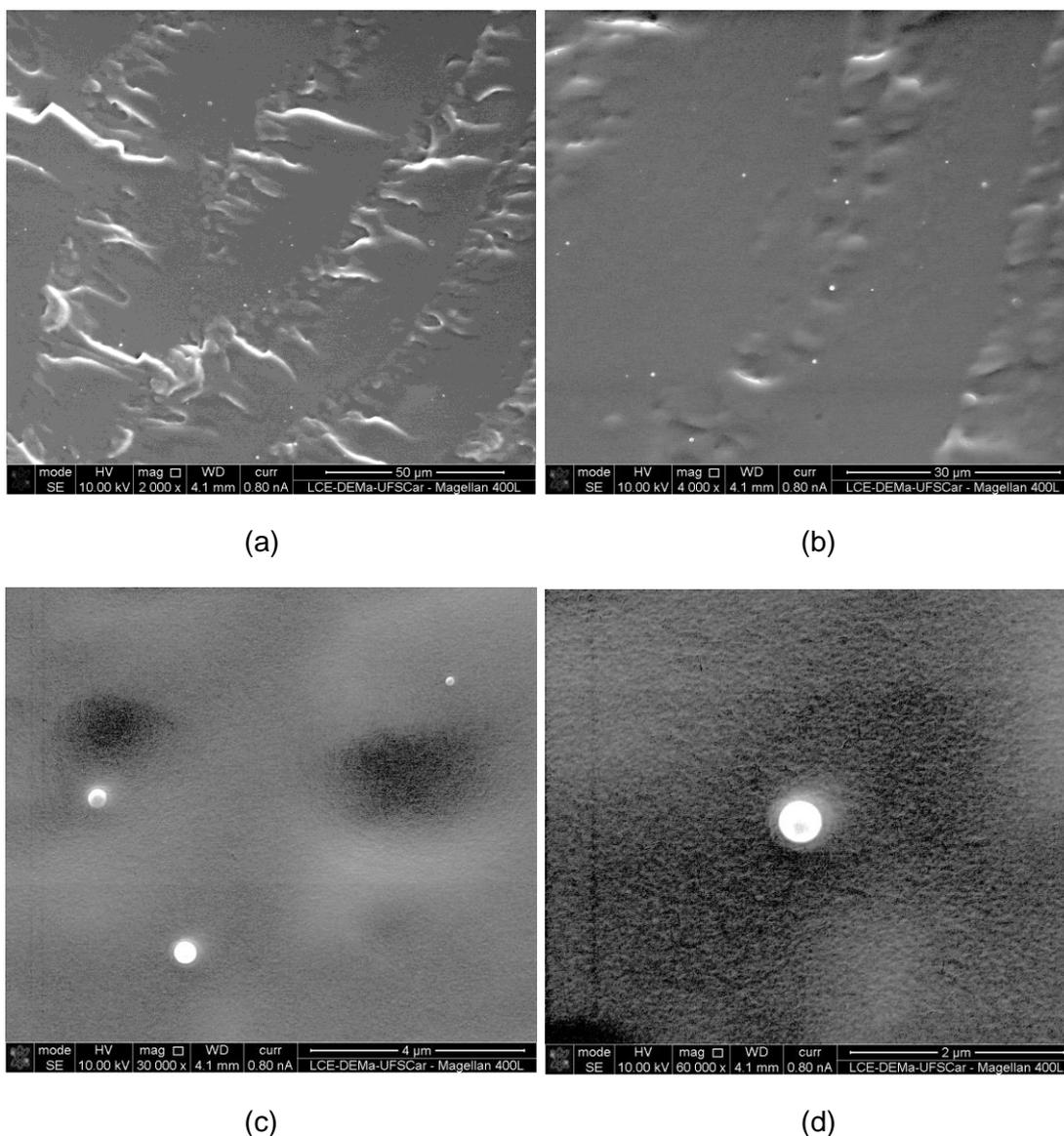


Figura 5.32 – Micrografias obtidas por MEV da placa prensada de pélete de TPU fraturada criogenicamente.

A Figura 5.33 ilustra mais imagens das esferas, encontradas na superfície dos nanocompósitos de TPU/NCC com tratamento superficial.

Através da análise de MEV observou-se que a quantidade de esferas soltas na matriz de TPU reduziu com o aumento da concentração de NCC. Desta forma, ao se entender que estas esferas são uma nova fase, cada vez mais aglomeradas e evidente na matriz de TPU com o aumento da fração de NCC, pode-se supor um sistema de TPU com três fases, composta por essa

nova fase e as outras duas relativas aos dos domínios rígidos e flexíveis. Essa nova fase pode ser responsável pelo aparecimento dos dois picos nas curvas de tan delta em função da temperatura na análise de DMTA anteriormente discutido. Entretanto, novas análises ainda precisam ser realizadas com este material para se determinar a constituição desta nova fase no sistema.

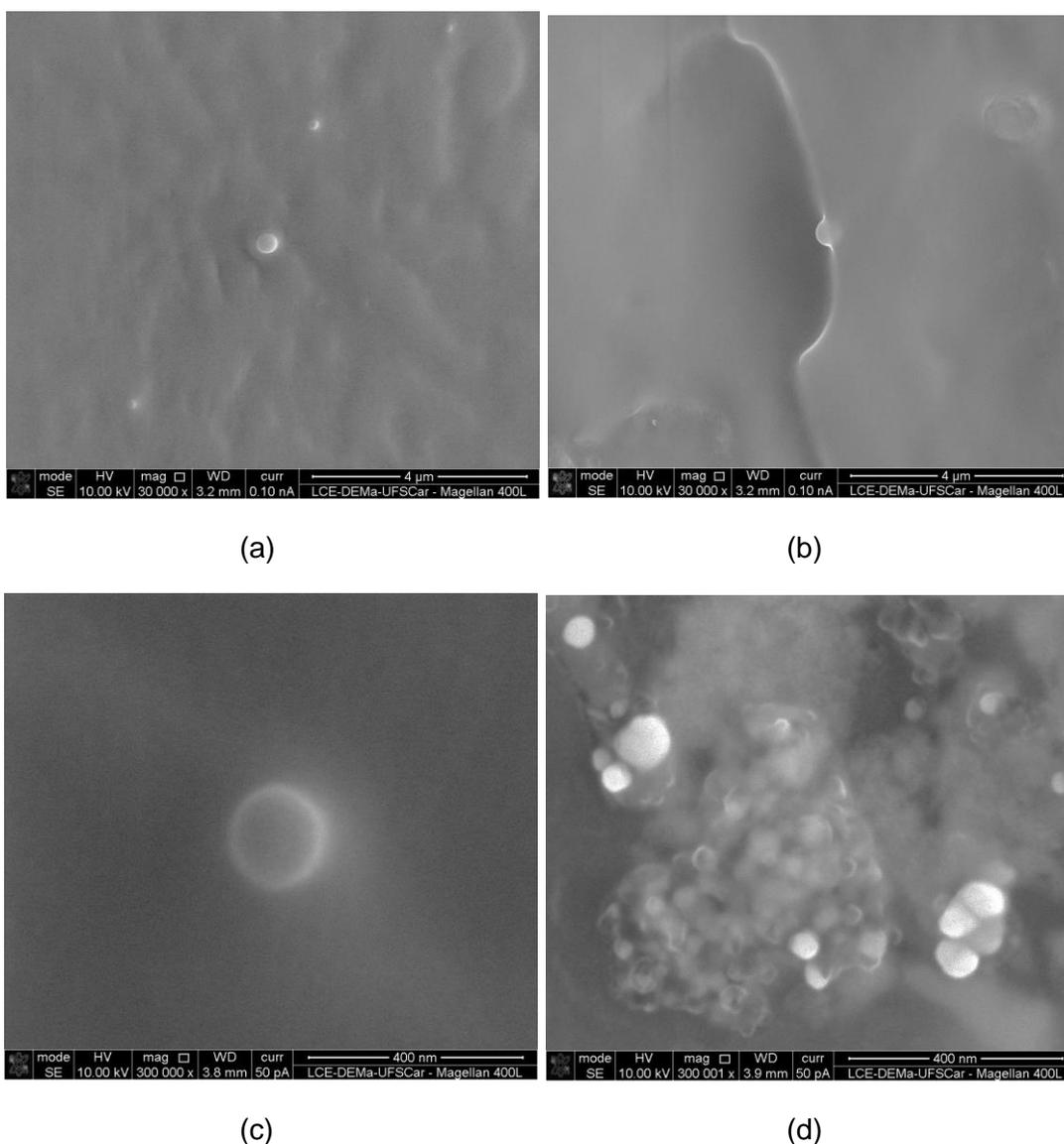


Figura 5.33 – Visualização de esferas na superfície dos nanocompósitos obtidos com NCC com tratamento superficial. A concentração de NCC dos nanocompósitos são, respectivamente a) 0,3 %; b) 3,0 %; c) 5,0 %; d) 5,0 %.

A Figura 5.34 ilustra algumas imagens obtidas do nanocompósito com NCC sem tratamento superficial. É possível visualizar alguns aglomerados de NCC na superfície fraturada, assim como alguns buracos (indicados por setas vermelhas) deixados na matriz devido ao arranque do aglomerado de fibras durante a fratura criogênica. Isso indica que, para estes nanocompósitos, a dispersão e a interação dos NCC com a matriz não é muito eficiente.

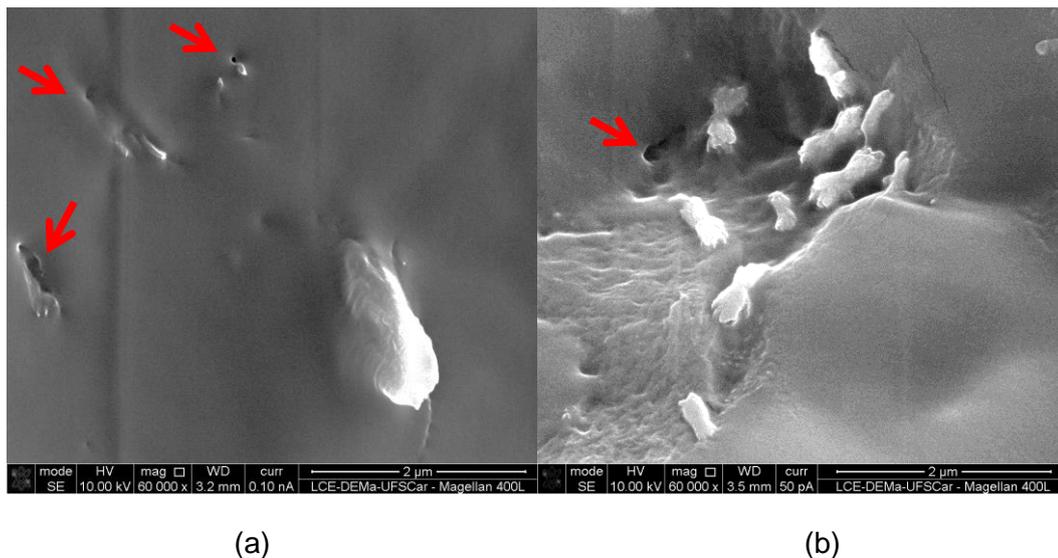


Figura 5.34 – Presença de aglomerados de NCC sem tratamento superficial na superfície do TPU. As imagens referem-se às amostras de concentrações de NCC iguais a: a) 3,0 %; b) 5,0 %.

Apenas para concentrações com 0,3 % de NCC sem tratamento superficial é que foi possível visualizar a presença do reforço menos aglomerado. Estes nanocristais estão destacados em alguns pontos da imagem apresentada na Figura 5.35.



Figura 5.35 – NCC menos aglomerado destacado no nanocompósito de TPU com 0,3 % de NCC sem tratamento superficial.

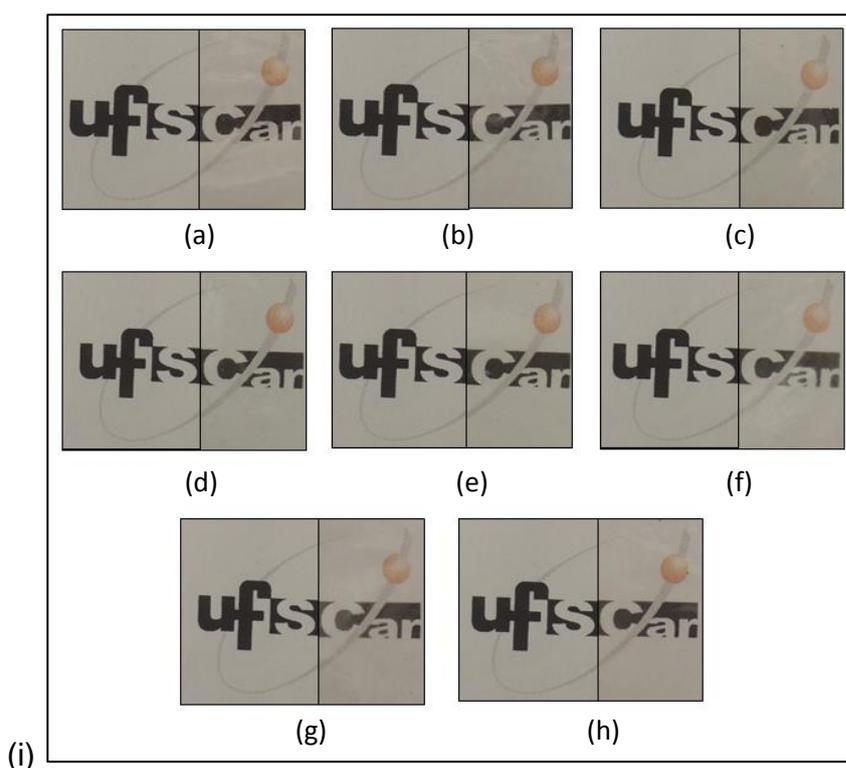
Durante a varredura das amostras de TPU com NCC tratados não foi possível encontrar aglomerados destes da mesma forma que apresentado nas Figuras 5.34 e 5.35. Isto indica que os NCC ou seus aglomerados estão bem molhados, englobados, pela matriz polimérica. Isso permite dizer que os NCC com a superfície tratada foi melhor misturado ao TPU do que aqueles sem tratamento superficial.

5.9 Caracterização dos nanocompósitos de TPU/NCC obtidos por solução

Conforme relatado na revisão bibliográfica, os nanocompósitos obtidos por esta técnica tendem a apresentar melhor dispersão e distribuição dos NCC na matriz polimérica. Isto ocorre por estarem previamente em uma condição ótima de mistura quando em meio líquido. Esta característica fez com que todos os filmes dos nanocompósitos preparados não apresentassem aglomerados a olho nu; mesmo para aqueles preparados com os NCC sem tratamento químico superficial.

As fotos das amostras estão apresentadas na Figura 5.36. Todas as fotos estão divididas em duas; a imagem à esquerda refere-se ao fundo sem filme, enquanto a imagem à direita refere-se ao fundo com a amostra por cima.

É interessante notar que a inclusão de NCC sem tratamento superficial deixa a amostra mais opaca, mas não muda sua coloração; enquanto que os filmes obtidos com NCC tratados, além de estarem opacos, apresentam uma mudança na coloração, ficando um pouco amarelada/marrom. Esta mudança se deve especificamente ao tratamento superficial realizado. Logo após o processo de liofilização dos NCC tratados, os mesmos apresentaram uma característica de pó e com uma coloração amarelada/marrom.



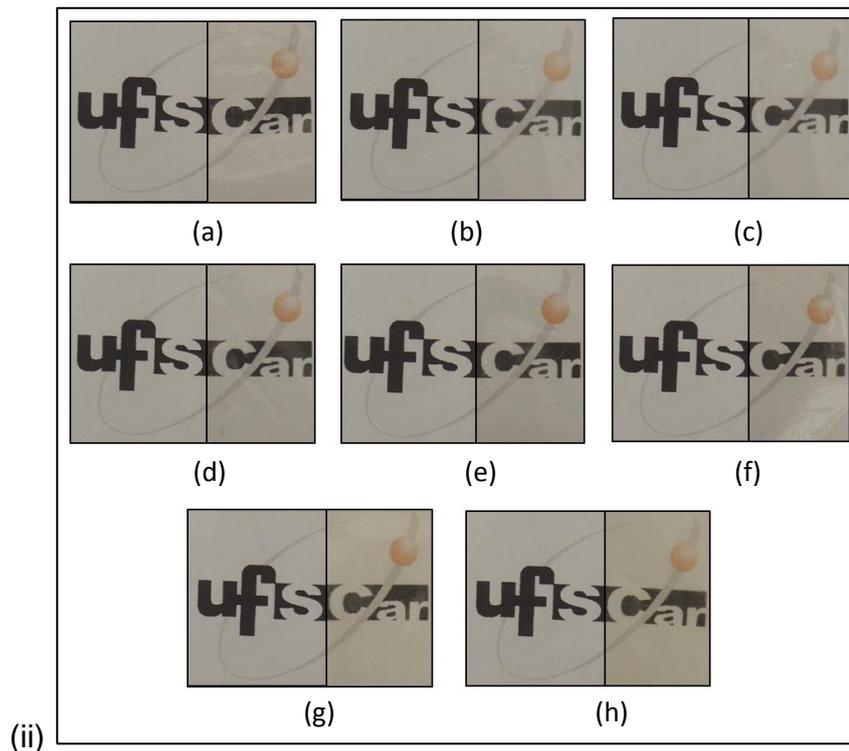


Figura 5.36 – Aspecto visual dos filmes de TPU/NCC obtidos por solução i) sem tratamento superficial; ii) com tratamento superficial; a) 0 %NCC; b) 0,1 %NCC; c) 0,3 %NCC; d) 0,5 %NCC; e) 1,0 %NCC; f) 3,0 %NCC; g) 4,0 %NCC; h) 5,0 %NCC.

5.9.1 Opacidade

Os resultados da análise de opacidade das amostras estão apresentados na Tabela 5.8 e no gráfico da Figura 5.37.

Com estes resultados, é possível verificar que os nanocompósitos obtidos com NCC tratados e não tratados apresentaram comportamento semelhante. Além da gradativa mudança de cor do material, a adição crescente de NCC aumentou gradativamente o valor da opacidade. Estas características podem prejudicar o apelo visual do material em determinadas aplicações como: embalagens [112], filmes para proteger implantes ortopédicos e instrumentos cirúrgicos [113], curativos de compressão [114], etc.. Isso ocorre porque os NCC estão bem distribuídos pela matriz e não são translúcidos. Desta forma,

acabam interferindo no caminho óptico da luz que atravessa o filme polimérico aumentando a opacidade do mesmo.

Tabela 5.8 – Dados de opacidade interna e total dos filmes dos nanocompósitos de TPU/NCC obtidos por solução.

| | Opacidade Interna | Opacidade Total |
|-------------------------------|--------------------------|------------------------|
| TPU puro | 9,5 | 32,5 |
| TPU + 0,1 %NCC | 21,1 | 41,6 |
| TPU + 0,3 %NCC | 20,3 | 37,8 |
| TPU + 0,5 %NCC | 16 | 47,8 |
| TPU + 1,0 %NCC | 23,5 | 54,9 |
| TPU + 3,0 %NCC | 21,8 | 65 |
| TPU + 4,0 %NCC | 25,9 | 65,3 |
| TPU + 5,0 %NCC | 38,6 | 78 |
| TPU + 0,1 %NCC tratado | 15,3 | 41,7 |
| TPU + 0,3 %NCC tratado | 14,9 | 32,3 |
| TPU + 0,5 %NCC tratado | 15,7 | 48,4 |
| TPU + 1,0 %NCC tratado | 19,8 | 43,8 |
| TPU + 3,0 %NCC tratado | 26 | 60,8 |
| TPU + 4,0 %NCC tratado | 37,1 | 60,9 |
| TPU + 5,0 %NCC tratado | 38 | 70,6 |

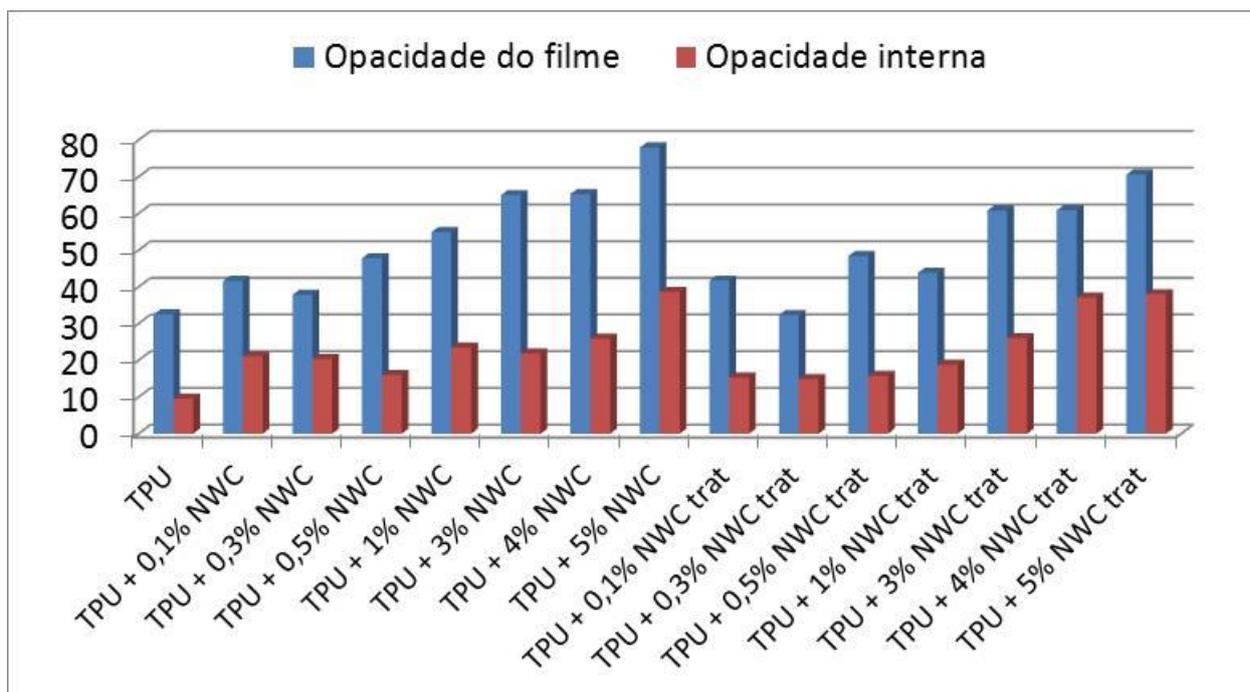


Figura 5.37 – Gráfico de barras com dados de opacidade interna e total dos filmes dos nanocompósitos de TPU/NCC obtidos por solução.

5.9.2 Caracterização Térmica

5.9.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC obtidas para os TPUs sem NCC e para os nanocompósitos obtidos por solução estão representadas no “APÊNDICE B”. Os valores das T_g s dos filmes de nanocompósitos obtidos por solução estão apresentados na Tabela 5.9.

Comparando-se as T_g s do SS e do HS dos nanocompósitos com as do TPU puro é possível verificar que a T_g do SS se mantém praticamente constante com a adição de NCC, enquanto que a T_g relacionada ao HS apresenta um acréscimo de até 6°C e 3°C para os sistemas com NCC sem e com tratamento superficial, respectivamente. Conforme discutido anteriormente, os NCC tendem a interagir por ligações de hidrogênio com os grupos uretanos do TPU. Para que esta interação seja otimizada é essencial que eles estejam os mais bem dispersos e distribuídos na matriz. O método de obtenção dos nanocompósitos por solução favorece essa boa mistura, fazendo

com que a interação do reforço com a matriz seja melhor do que aquele obtido por mistura no estado fundido. O aumento observado na T_g do HS permite concluir que os NCC interagem com o domínio rígido da matriz polimérica de TPU.

Tabela 5.9 – Transições vítreas dos SS e HS do TPU puro e dos filmes de nanocompósitos de TPU/NCC.

| | NCC sem tratamento | | NCC com tratamento | |
|-----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | $T_{g\ 1/2}$ (SS) (°C) | $T_{g\ 1/2}$ (HS) (°C) | $T_{g\ 1/2}$ (SS) (°C) | $T_{g\ 1/2}$ (HS) (°C) |
| TPU Puro | -48 ± 0 | 70 ± 0 | -48 ± 0 | 70 ± 0 |
| TPU+0,1 % | -48 ± 0 | 75 ± 0 | -47 ± 0 | 71 ± 1 |
| TPU+0,3 % | -48 ± 0 | 76 ± 1 | -48 ± 0 | 69 ± 0 |
| TPU+0,5 % | -48 ± 0 | 73 ± 1 | -48 ± 0 | 73 ± 0 |
| TPU+1 % | -47 ± 1 | 76 ± 1 | -48 ± 1 | 73 ± 1 |
| TPU+3 % | -48 ± 0 | 76 ± 1 | -48 ± 0 | 73 ± 1 |
| TPU+4 % | -47 ± 0 | 71 ± 2 | -48 ± 0 | 71 ± 1 |
| TPU+5 % | -47 ± 1 | 73 ± 0 | -48 ± 0 | 71 ± 0 |

Os dados da entalpia de cristalização dos filmes analisados estão apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Entalpia de cristalização dos nanocompósitos obtidos por solução.

| | Entalpia de Cristalização (J/g) | Entalpia de Cristalização (J/g) |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|
| | NCC sem tratamento | NCC com tratamento |
| TPU Puro | 8 ± 1 | 8 ± 0 |
| TPU+0,1 % | 8 ± 0 | 8 ± 1 |
| TPU+0,3 % | 7 ± 0 | 7 ± 2 |
| TPU+0,5 % | 8 ± 1 | 8 ± 2 |
| TPU+1 % | 7 ± 2 | 7 ± 0 |
| TPU+3 % | 7 ± 0 | 7 ± 1 |
| TPU+4 % | 8 ± 0 | 7 ± 1 |
| TPU+5 % | 8 ± 1 | 7 ± 2 |

Diferentemente do observado para os nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido, não foi possível observar diferença na cristalização do sistema com a adição de NCC com ou sem tratamento superficial. Entretanto, observa-se nas curvas de DSC dos filmes (Apêndice B) que o aumento da fração de NCC no sistema altera a cinética de cristalização do TPU. Para os nanocompósitos com frações abaixo de 1,0 % de NCC sem tratamento superficial, observa-se que o pico de cristalização durante o resfriamento começa em torno de 75°C e termina em torno de 15°C. Para os sistemas com 1,0, 3,0, 4,0 e 5,0 % de NCC sem tratamento superficial, a cristalização tem início por volta de 100°C e termina também em torno de 15°C. No caso, dos filmes obtidos com frações abaixo de 3,0 % de NCC com tratamento superficial a cristalização ocorre entre 75°C e 15°C. Para os sistemas com 3,0, 4,0 e 5,0 % de NCC tratados, a cristalização tem início por volta de 100°C e termina em torno de 15°C.

Quando foi discutida a análise de DMTA dos nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido chegou-se à conclusão de que os NCC interagem com os SS do TPU, mas não foi possível determinar pela referida técnica a interação ou não com o HS do TPU. Desta forma, aliando os resultados de DMTA para os nanocompósitos obtidos por fusão com os de DSC dos filmes obtidos por solução chega-se à conclusão de que os NCC podem interagir com os grupos uretanos presentes tanto no domínio rígido como no flexível.

5.9.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de perda de massa em função da temperatura dos filmes dos nanocompósitos estão apresentadas na Figura 5.38. Observa-se no termograma que os valores das temperaturas dos picos das derivadas das curvas aumentam com a adição de NCC, sendo este aumento entre 25 e 40°C. Entretanto observa-se que a temperatura de início da degradação dos nanocompósitos obtidos com NCC sem tratamento e com tratamento se dá em torno de 230 e 240°C respectivamente. Este resultado nos leva a concluir que o tratamento superficial contribuiu para um aumento da temperatura de início de degradação em torno de 10°C.

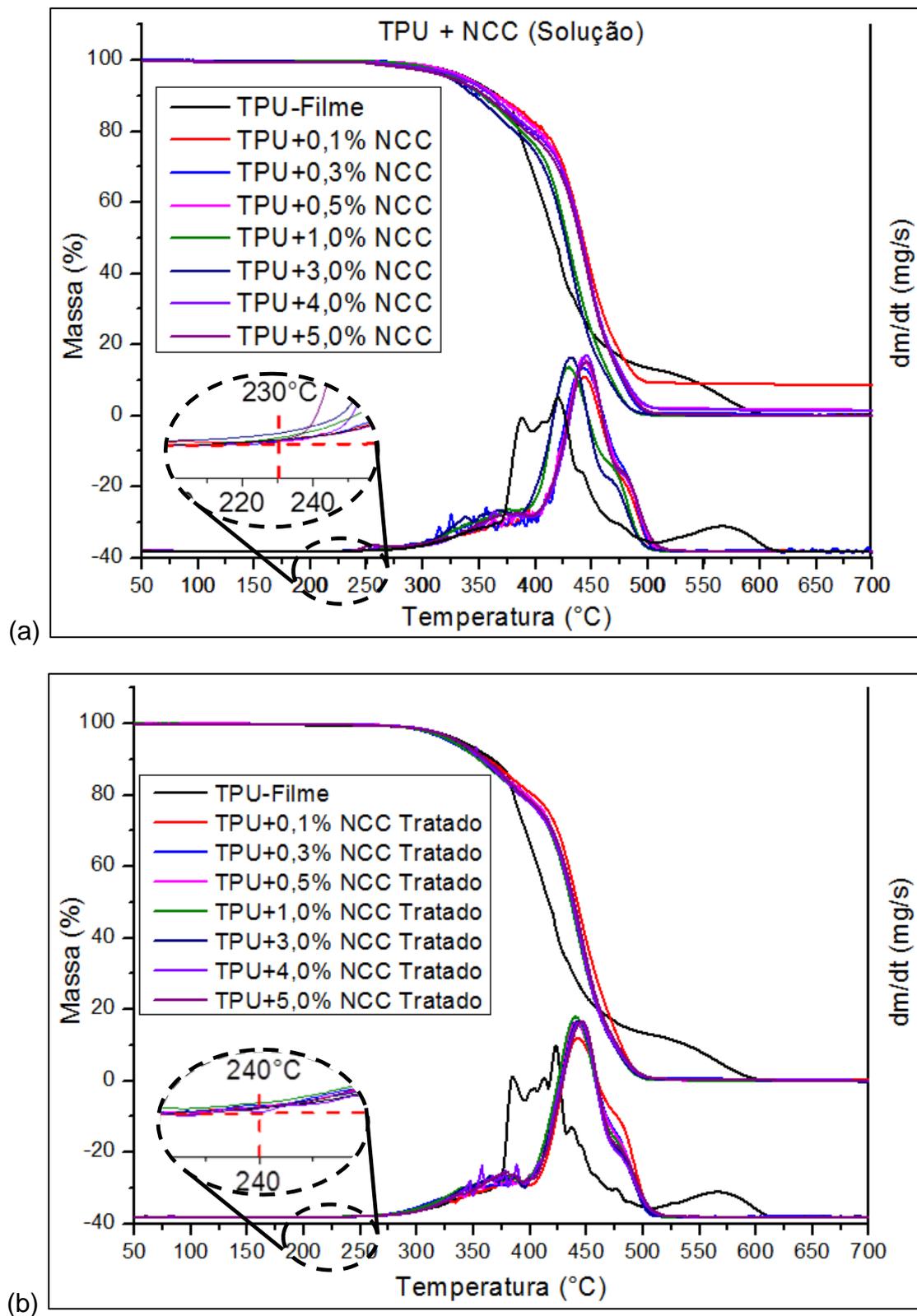


Figura 5.38 – Termograma dos nanocompósitos obtidos por solução de TPU com a) NCC sem tratamento e, b) NCC com tratamento.

5.9.3 Análise mecânica em tração

Os filmes caracterizados mecanicamente por ensaio mecânico por tração apresentaram comportamento conforme ilustrado nas Figuras 5.39 e 5.40. A Tabela 5.11 resume algumas informações da análise das curvas obtidas.

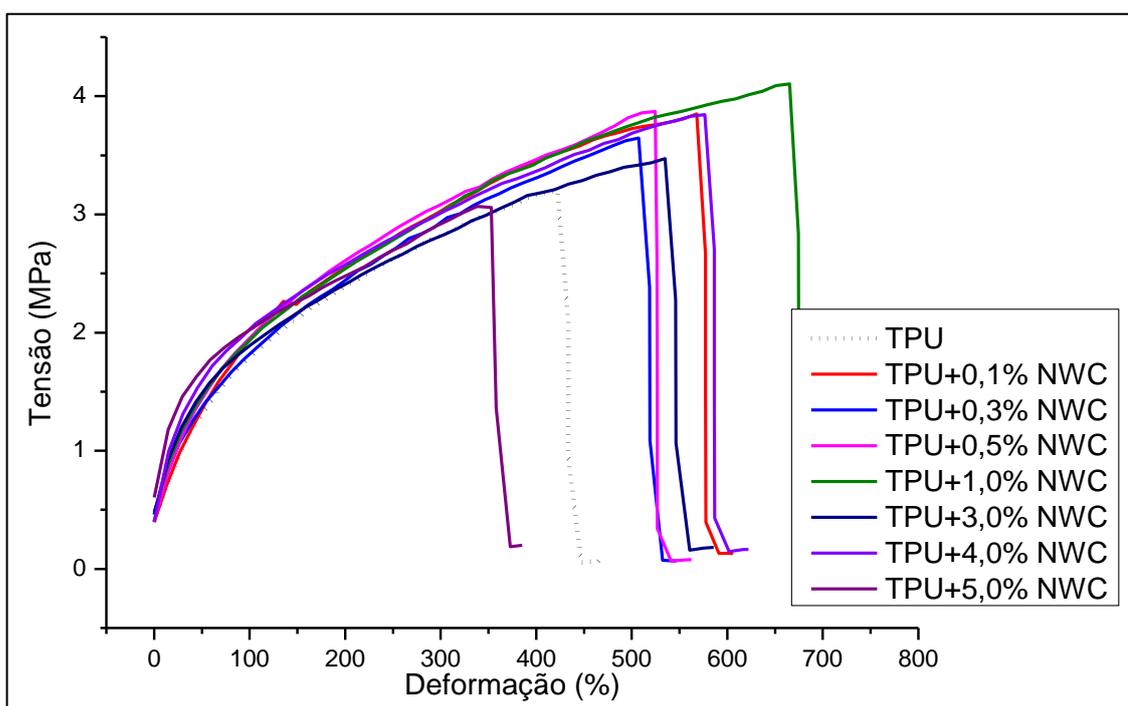


Figura 5.39 – Curvas representativas de tensão vs deformação dos nanocompósitos de TPU/NCC sem tratamento obtidos por solução.

A variação dos valores das propriedades dos filmes obtidos por solução foram diferentes daquela observada para os nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido. Estes últimos apresentaram com o aumento da concentração de NCC no sistema um aumento do módulo elástico e diminuição da tenacidade, tensão e deformação na ruptura. Com a análise dos valores da Tabela 5.11 é possível verificar que os valores da tensão e deformação na ruptura, módulo elástico e tenacidade para todos os nanocompósitos são iguais ou maiores que os valores obtidos para o filme de TPU puro. Não há perda de

nenhuma propriedade com a adição do reforço com ou sem tratamento superficial. Uma vez que o reforço e a matriz apresentam boa interação, estes resultados vem comprovar que o reforço será tão eficiente quanto melhor ele estiver disperso e distribuído na matriz polimérica.

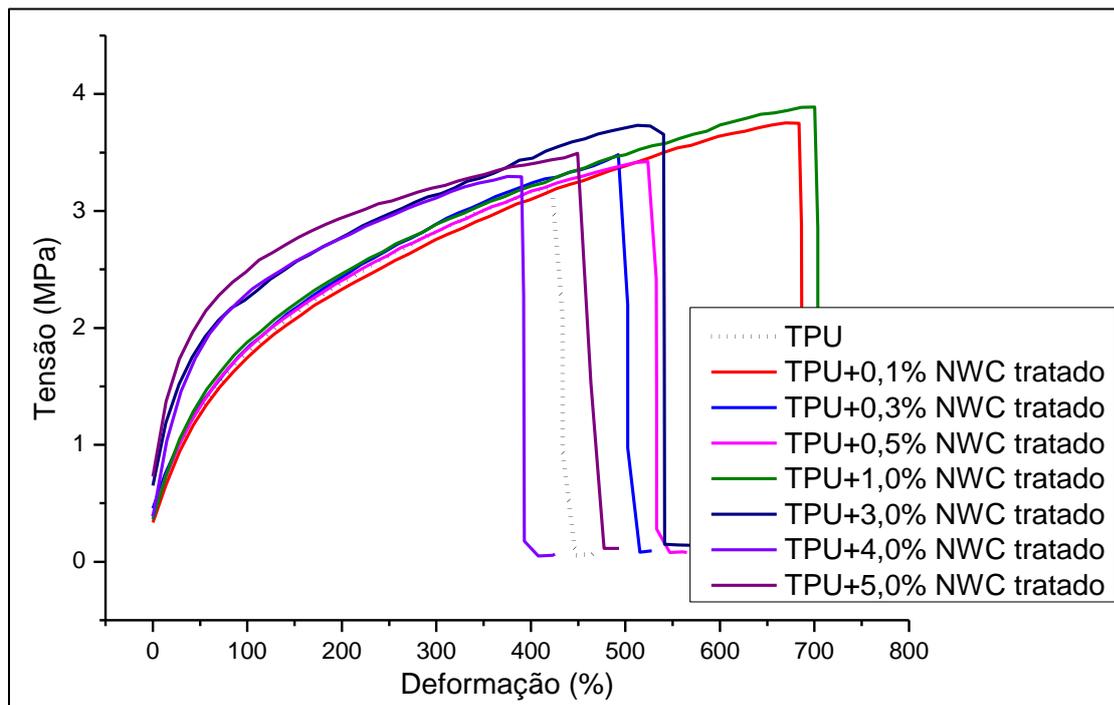


Figura 5.40 – Curvas representativas de tensão em vs deformação dos nanocompósitos de TPU/NCC com tratamento obtidos por solução.

Quando se compara o módulo elástico, a composição que ganha destaque é a do nanocompósito de TPU com 5 % de NCC tratados. Esta composição apresentou um aumento da tensão na ruptura da ordem de 10 % e um aumento do módulo de Young por volta de 55 %; já o valor da deformação na ruptura não sofreu alteração significativa. Além disto, a tenacidade do corpo de prova aumentou em 35 %, diferentemente do que aconteceu com a amostra de mesma composição obtida por fusão, onde esta propriedade diminuiu em torno de 50 %. No caso do sistema com 5% de NCC sem tratamento superficial, o sistema praticamente não sofreu alterações de suas propriedades. Se analisarmos os nanocompósitos em relação à capacidade do

material absorver energia antes de colapsar, a composição que ganha destaque é a de 1 % de NCC com e sem tratamento superficial. Em ambos os casos a tensão na ruptura aumentou em torno de 25 %, a deformação na ruptura aumentou em torno de 50 % e a tenacidade aumentou em torno de 90 %. Observa-se dessas análises que praticamente não há diferença entre as propriedades dos nanocompósitos com a mesma concentração de NCC com e sem tratamento superficial. Isso é causado basicamente pelo elevado grau de mistura que o método de obtenção (solução) dos filmes possibilitou. Com isso, pode-se dizer que o oligômero teve função apenas de dificultar a aglomeração dos NCC durante a liofilização, e não melhorar a interação dos NCC com o TPU como um agente de acoplagem ou compatibilizante. Isso porque no caso dos compósitos obtidos por mistura no estado fundido, há uma diferença de tenacidade, tensão e deformação na ruptura entre sistemas com a mesma concentração de NCC com e sem tratamento superficial, ocasionado pela diferença de mistura do reforço na matriz polimérica, que por sua vez, foi melhor com o uso de NCC tratados, com menor quantidade de aglomerados.

Quando se compara os valores dos módulos elásticos dos nanocompósitos obtidos por fusão com os obtidos por solução, observa-se que estes últimos apresentam valores entre 40 e 50 % menores. Isso pode ser explicado basicamente pela diferença de história térmica de conformação dos corpos de prova e pela diferença da espessura dos mesmos. Os nanocompósitos prensados apresentaram espessuras da ordem de 0,9 mm contra 0,2 dos filmes; as placas foram resfriadas com um sistema de circulação de água da prensa enquanto que os filmes foram obtidos à temperatura ambiente por evaporação do solvente. Estas características fazem com que as placas apresentem conformação mais heterogênea, com a superfície mais tensionadas (principal fator que gera o aumento do módulo elástico), devido o congelamento da mobilidade das cadeias causado pelo resfriamento forçado, enquanto que os filmes tendem a apresentar uma conformação das cadeias mais homogêneas e relaxadas do que das placas prensadas.

Em relação às informações dos módulos a 100 e 300 % de deformação dos filmes, a Figura 5.41 mostra os gráficos obtidos da análise de tração dos mesmos.

Observa-se na Figura 5.41 que a diferença entre os valores dos módulos dos nanocompósitos obtidos com NCC com e sem tratamento não é tão significativa. Isto vem comprovar que os NCC sem tratamento químico superficial realmente tem boa interação com a matriz de TPU; este comportamento era esperado uma vez que ambos apresentam significativa polaridade.

Desta forma, conclui-se que o tratamento superficial utilizado dificulta a aglomeração dos NCC quando liofilizados, o que favorece a dispersão e distribuição destes na matriz de TPU por solução, mas não altera a interação dos NCC com a matriz de TPU.

Comparando-se os resultados dos nanocompósitos obtidos no reômetro e por solução chega-se a algo muito interessante, pois o desempenho daqueles foi tão bom quanto destes com a inclusão de NCC em relação ao TPU puro de cada método de obtenção.

Ao se comparar os resultados de ensaio mecânico dos filmes de TPU/NCC com tratamento superficial com os da literatura obtidos por Pei e colaboradores [72] verifica-se que a relação entre o módulo elástico dos nanocompósitos obtidos neste trabalho e o módulo da matriz de TPU pura está abaixo do apresentado na literatura, evidenciando que o máximo potencial de reforço dos NCC no sistema estudo não foi atingido.

Tabela 5.11 – Dados dos ensaios mecânicos dos nanocompósitos obtidos por solução

| Amostras | NCC Sem tratamento | | | | NCC Com tratamento | | | |
|-----------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| | Tensão na Ruptura (MPa) | Deformação na Ruptura (%) | Módulo Elástico (MPa) | Tenacidade (J/m ³) | Tensão na Ruptura (MPa) | Deformação na Ruptura (%) | Módulo Elástico (MPa) | Tenacidade (J/m ³) |
| TPU | 3,1 ± 0,2 | 430,8 ± 87,6 | 1,5 ± 0,2 | 1014 ± 243 | 3,1 ± 0,2 | 430,8 ± 87,6 | 1,5 ± 0,2 | 1014 ± 243 |
| 0,1 %NCC | 3,7 ± 0,5 | 516,6 ± 98,2 | 1,5 ± 0,2 | 1433 ± 423 | 3,7 ± 0,1 | 633,4 ± 68,6 | 1,4 ± 0,1 | 1750 ± 256 |
| 0,3 %NCC | 3,6 ± 0,2 | 508,6 ± 68,6 | 1,4 ± 0,1 | 1297 ± 305 | 3,3 ± 0,2 | 470,3 ± 103,5 | 1,5 ± 0,2 | 1153 ± 314 |
| 0,5 %NCC | 3,7 ± 0,4 | 526,9 ± 129,7 | 1,6 ± 0,2 | 1464 ± 512 | 3,4 ± 0,2 | 543,8 ± 67,9 | 1,5 ± 0,1 | 1394 ± 244 |
| 1 %NCC | 4,1 ± 0,2 | 616,1 ± 58,6 | 1,4 ± 0,1 | 1859 ± 252 | 3,8 ± 0,2 | 697,7 ± 55,4 | 1,4 ± 0,1 | 1999 ± 262 |
| 3 %NCC | 3,4 ± 0,2 | 516,8 ± 21,1 | 1,5 ± 0,1 | 1314 ± 109 | 3,7 ± 0,2 | 517,5 ± 80,2 | 1,8 ± 0,1 | 1529 ± 317 |
| 4 %NCC | 3,8 ± 0,2 | 588,71 ± 34,9 | 1,5 ± 0,1 | 1729 ± 191 | 3,3 ± 0,2 | 421,2 ± 71,1 | 2,2 ± 0,3 | 1186 ± 226 |
| 5 %NCC | 3,1 ± 0,1 | 367,8 ± 30,9 | 1,8 ± 0,2 | 911 ± 83 | 3,4 ± 0,1 | 471,9 ± 25,1 | 2,3 ± 0,2 | 1369 ± 105 |

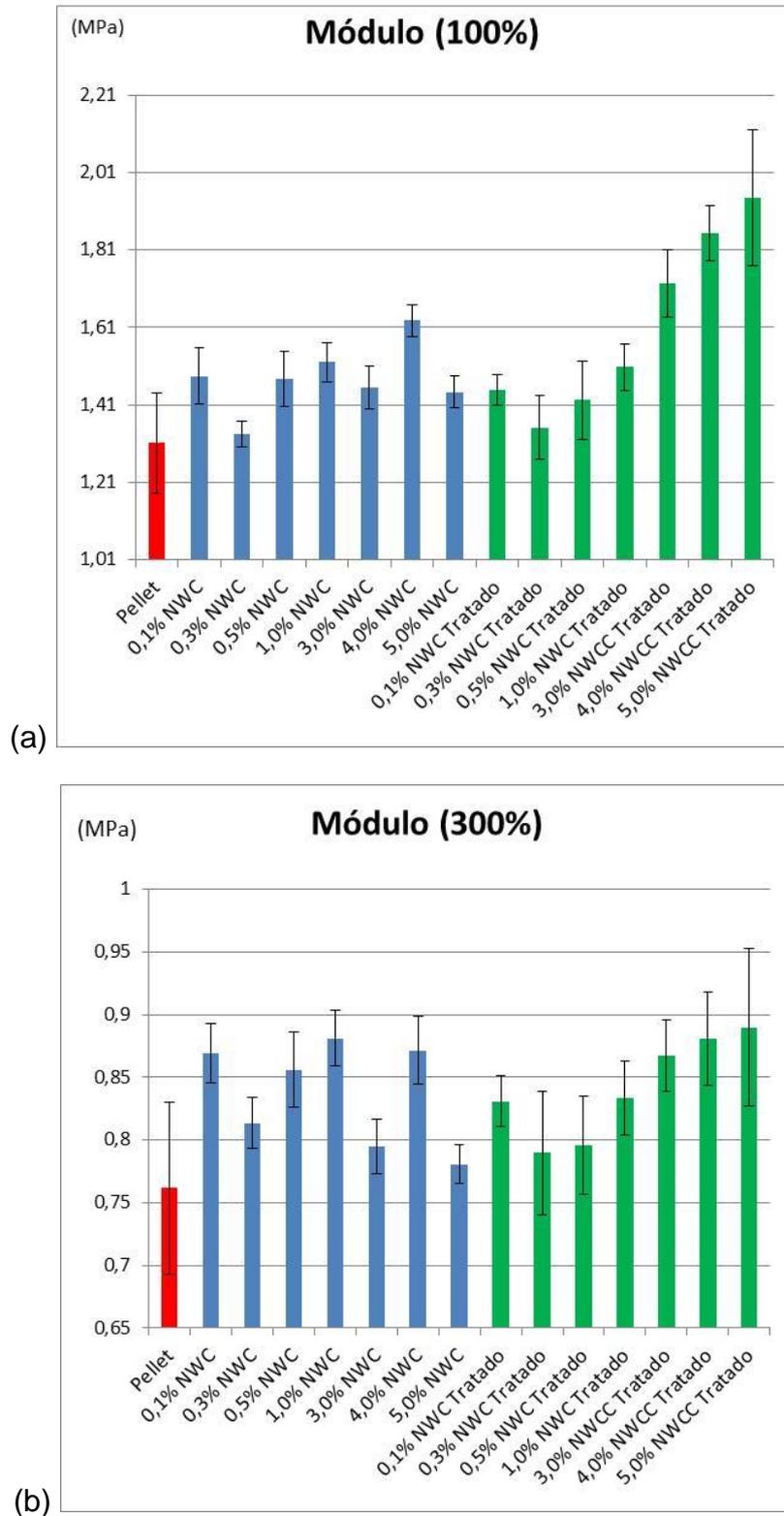


Figura 5.41 – Módulos obtidos para os nanocompósitos obtidos por solução com: a) 100 %; b) 300 % de deformação.

5.9.4 Espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS)

A Figura 5.42 ilustra os padrões de espalhamento bidimensional obtido para cada amostra analisada. Conforme discutido na revisão bibliográfica, o fato de todos os padrões de espalhamento apresentarem anéis concêntricos bem definidos indica que o sistema não possui orientação preferencial em relação a algum eixo do plano observado. Ou seja, a simples inclusão dos NCC no TPU e a obtenção do nanocompósito por solução não gerou nenhum tipo de orientação preferencial, de acordo com os resultados de Chen e colaboradores [69, 70], discutidos anteriormente na revisão bibliográfica.

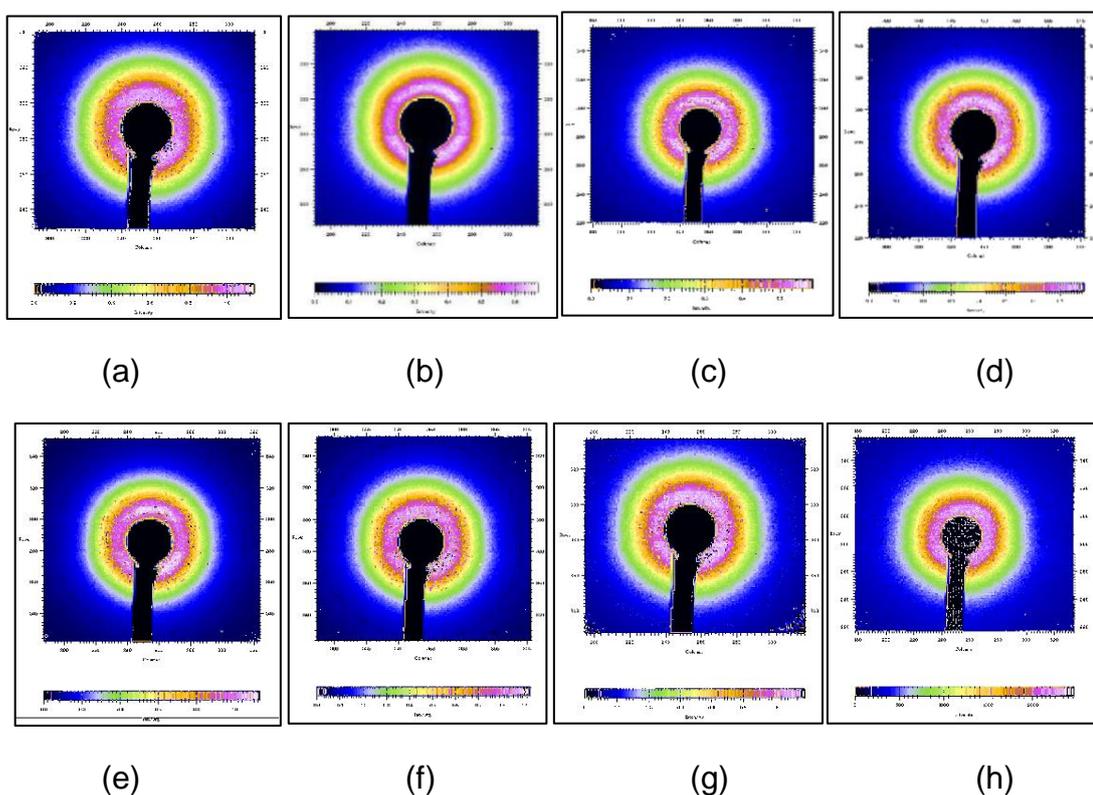


Figura 5.42 – Padrões de espalhamento bidimensional dos filmes de TPU com NCC sem tratamento superficial com concentrações iguais a: a) 0 %; b) 0,1 %; c) 0,3 %; d) 0,5 %; e) 1,0 %; f) 3,0 %; g) 4,0 %; h) 5,0 %.

As curvas de SAXS com a correção de Lorentz de $(I(q) \cdot q^2)$ em relação ao vetor de espalhamento (q) dos nanocompósitos e do TPU sem NCC estão

apresentadas na Figura 5.43. Suas respectivas curvas estão apresentadas individualmente no “APÊNDICE C”. Os valores dos picos destas curvas foram utilizados para a determinação das distâncias médias entre fases de igual densidade eletrônica. A Tabela 5.12 sumariza os valores destas distâncias encontradas para todos os filmes, de TPU com NCC sem tratamento superficial, analisados.

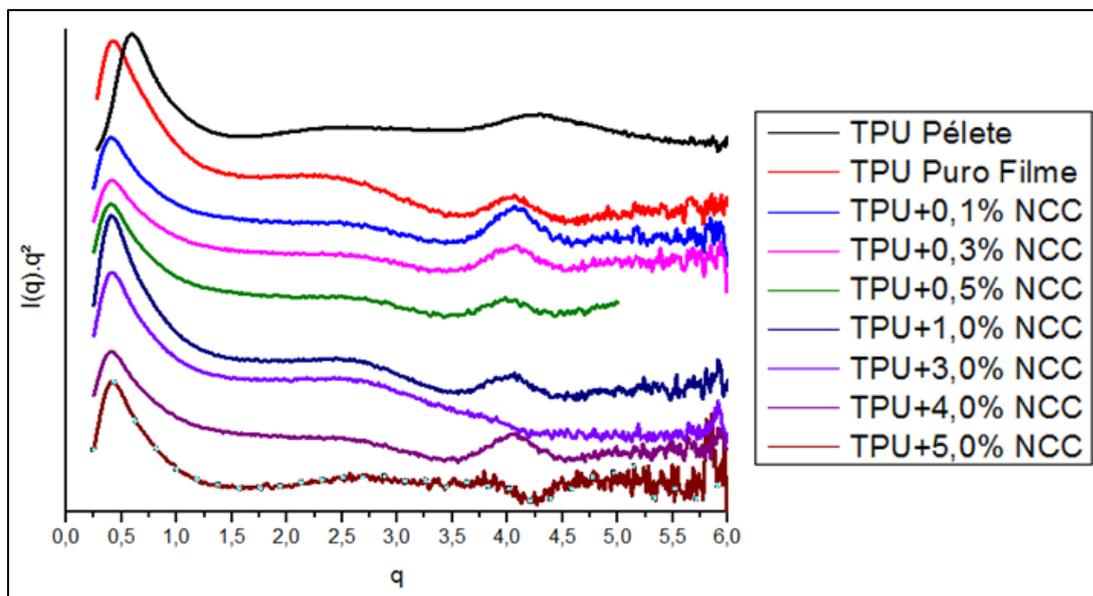


Figura 5.43 – Curva de SAXS do filme de TPU com correção de Lorentz.

De acordo com os dados da Tabela 5.12, observa-se que os valores das distâncias médias presentes no pélete do TPU e no filme do TPU puro obtido por solução apresentam uma significativa mudança, principalmente nos valores de D_1 que variam em torno de 40 %. Como existe diferença de história térmica de conformação entre os péletes do TPU obtidos por extrusão [25] e os filmes do TPU puro obtidos por solução, a comparação dos resultados obtidos das análises por SAXS dos nanocompósitos preparados por solução foi feita entre estes e o material puro também obtido pelo mesmo procedimento.

Tabela 5.7 – Valores das distâncias médias entre fases de densidade eletrônica iguais para os filmes de TPU/NCC sem tratamento superficial.

| Amostras | D₁ (nm) | D₂ (nm) | D₃ (nm) |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| TPU Pélete | 10,65 | 2,54 | 1,46 |
| TPU Filme | 14,61 | 2,73 | 1,53 |
| TPU + 0,1 %NCC | 15,47 | 2,52 | 1,54 |
| TPU + 0,3 %NCC | 15,47 | 2,54 | 1,53 |
| TPU + 0,5 %NCC | 15,48 | 1,79 | 1,58 |
| TPU + 1,0 %NCC | 15,48 | 2,54 | 1,56 |
| TPU + 3,0 %NCC | 15,48 | 2,44 | - |
| TPU + 4,0 %NCC | 15,48 | 2,56 | 1,54 |
| TPU + 5,0 %NCC | 15,10 | 2,45 | 1,67 |

Conforme discutido na revisão bibliográfica, o TPU é constituído por domínios rígidos e flexíveis, onde os primeiros apresentam uma densidade eletrônica maior. Desta forma, espera-se encontrar pelo menos um pico que evidencie esta diferença [89, 91]. Neste trabalho, foi possível verificar três picos (Figura 5.43), evidenciando que este material apresenta uma estruturação mais complexa do que de outros onde se evidencia apenas um pico. Observa-se da Tabela 5.12 que os valores das distâncias médias (D_1 , D_2 , D_3) apresentam uma relação em que D_1 é igual a $6 \times D_2$ e igual a $10 \times D_3$. Entretanto, esta relação não corresponde nenhuma relação geométrica encontradas na literatura para copolímeros em bloco que são utilizados para explicar a conformação de TPUs.

Para entender melhor a relação das distâncias determinadas por SAXS é interessante conhecer a estrutura das moléculas que compõem a cadeia do polímero, assim como as dimensões que estas podem assumir em conformações de maior e menor energia. Os modelos das estruturas químicas espaciais das moléculas determinadas pelo software ChemBio 3D estão apresentados nas figuras que se seguem. Nas imagens, as esferas vermelhas

referem-se ao Oxigênio, as azuis ao Nitrogênio, as cinzas ao Carbono e as brancas ao Hidrogênio. Também são ilustradas as estruturas químicas comumente representadas.

É importante dizer que esta simulação considera que o volume ocupado pela molécula é o de uma esfera e, não leva em consideração as interações de uma macromolécula com a outra e as interações dos próprios monômeros entre si. Sendo assim, a análise a seguir nos dá uma ideia das dimensões máximas e mínimas observadas nas diferentes conformações de cada componente, podendo ser usada para sugerir um modelo de conformação do TPU. Além disso, estes valores encontrados servem também para expor a diferença da ordem de grandeza das moléculas dos reagentes utilizados.

Observa-se na Figura 5.44 que as conformações da estrutura do MDI em seu estado de menor e de maior energia são diferentes. As diferentes distâncias encontradas entre os átomos de oxigênios (mais distantes) foram: Mínimo = 1,213 nm; Máximo = 1,422 nm.

Já a conformação da estrutura química do BDO (Figura 5.45) nos dois estados é praticamente a mesma, resultando em valores de distâncias máximo e mínimo entre oxigênios iguais a 0,605 nm.

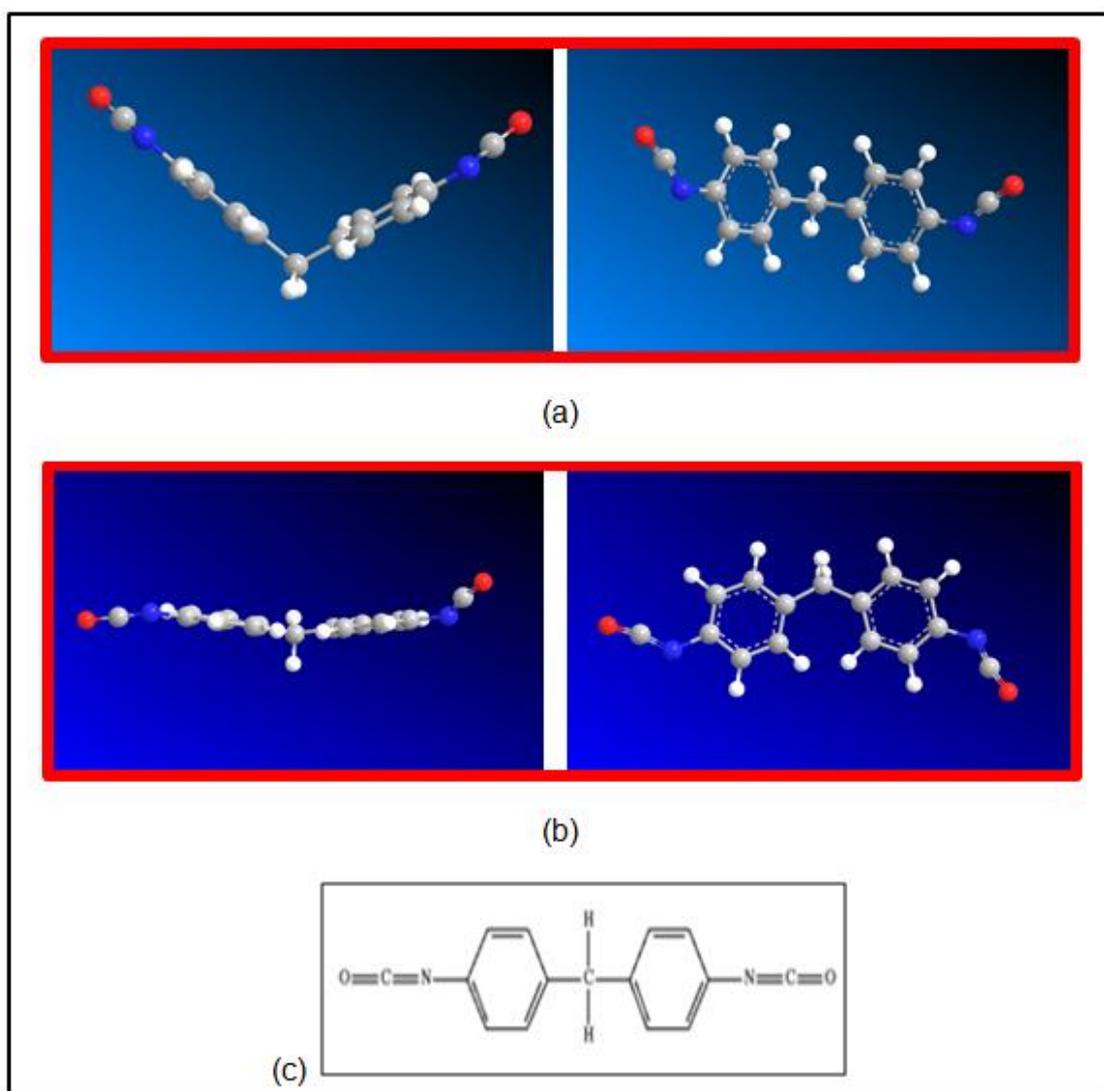


Figura 5.44 – Estrutura molecular espacial do MDI em seu estado de a) menor energia livre; b) maior energia livre. Os eixos de visualização das figuras que estão uma ao lado da outra são perpendiculares entre si. Em c) é ilustrada a estrutura química tradicionalmente representada.

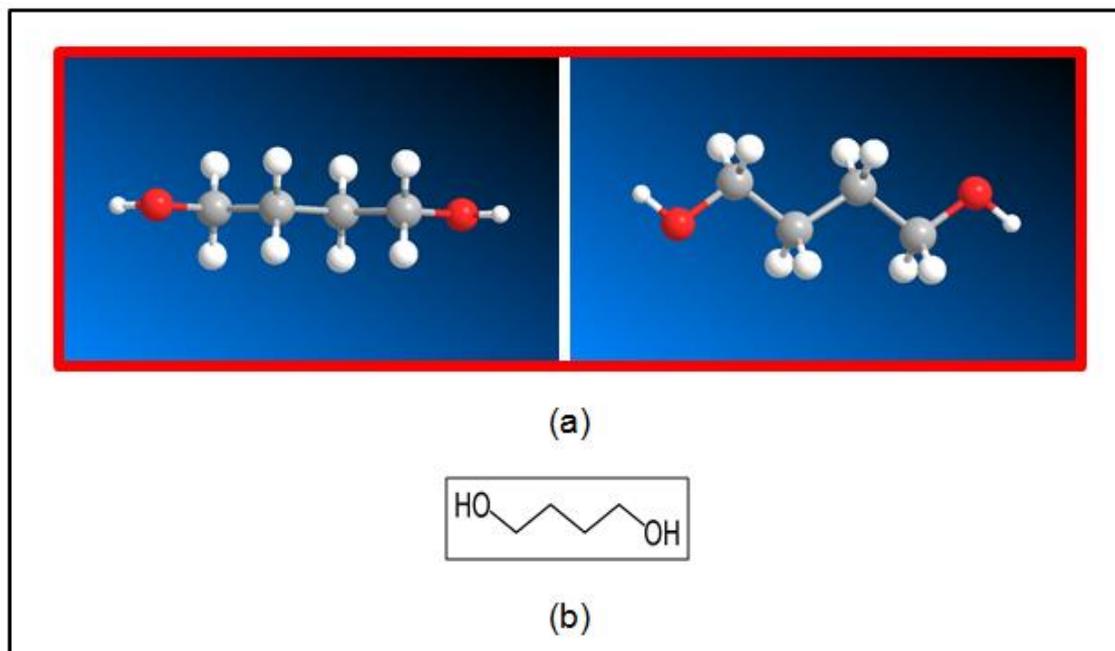


Figura 5.45 – a) Estrutura espacial do BDO em seu estado de maior e menor energia. Os eixos de visualização das figuras que estão uma ao lado da outra são perpendiculares entre si. Em b) é ilustrada a estrutura química normalmente representada.

A estrutura do Poliálcool Poliéster (Figura 5.46) foi montada considerando-se o valor de “n” igual a 1 apenas para se ter uma noção do tamanho mínimo que esta estrutura pode apresentar.

A distância entre os átomos mais distantes da cadeia da molécula de Poliálcool Poliéster com $n = 1$ foi determinada como sendo 4,24 nm.

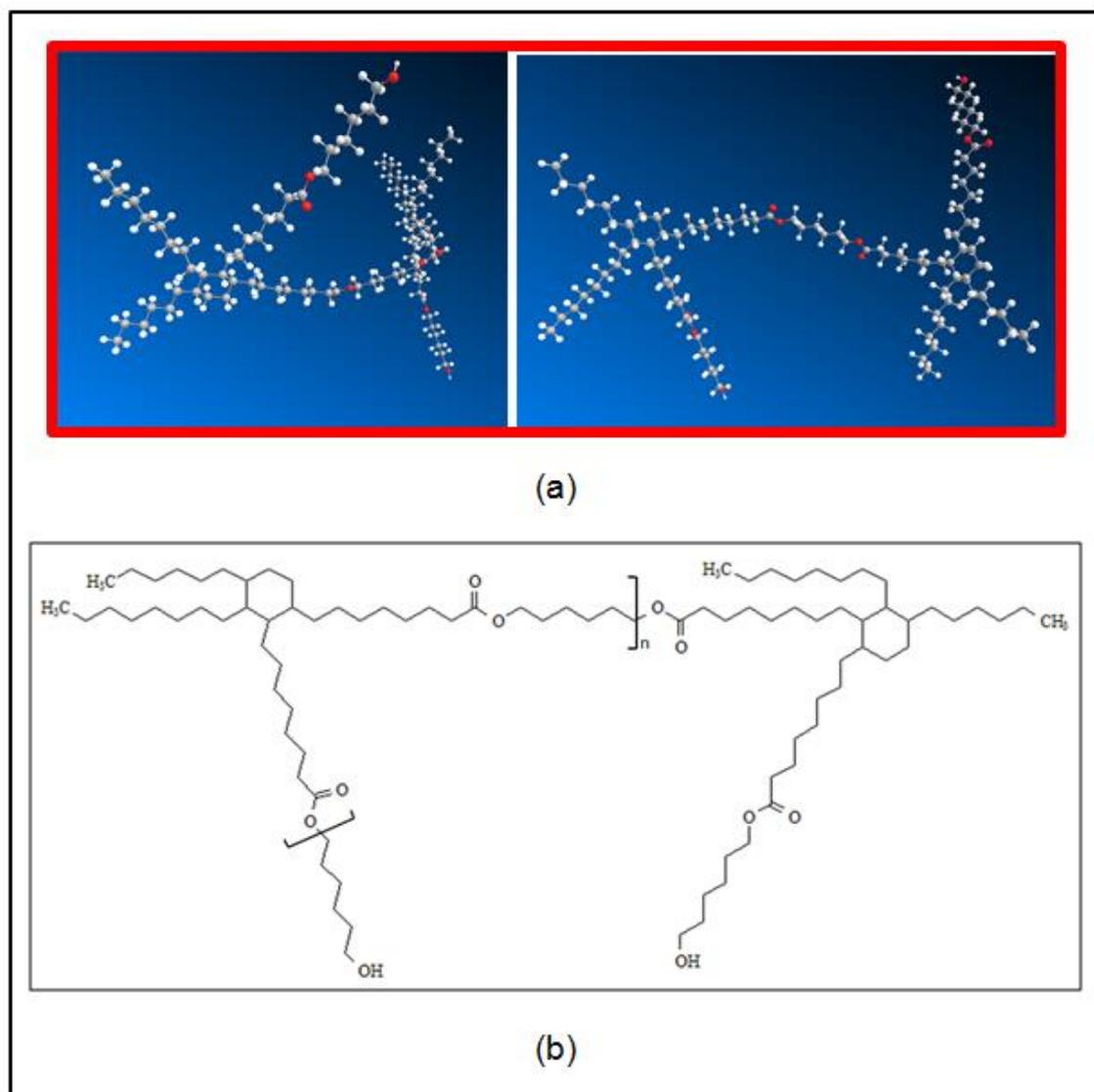


Figura 5.46 – Estrutura espacial do Polioli Poliéster em seu estado de maior energia visto por dois ângulos diferentes. Em b) é ilustrada a estrutura química normalmente representada.

As próximas figuras (Figura 5.47 e Figura 5.48) são referentes a algumas reações entre o MDI e o BDO. Não será mostrada a estrutura de reações com o Polioli Poliéster por não se saber ao certo o valor de “n” de sua estrutura.

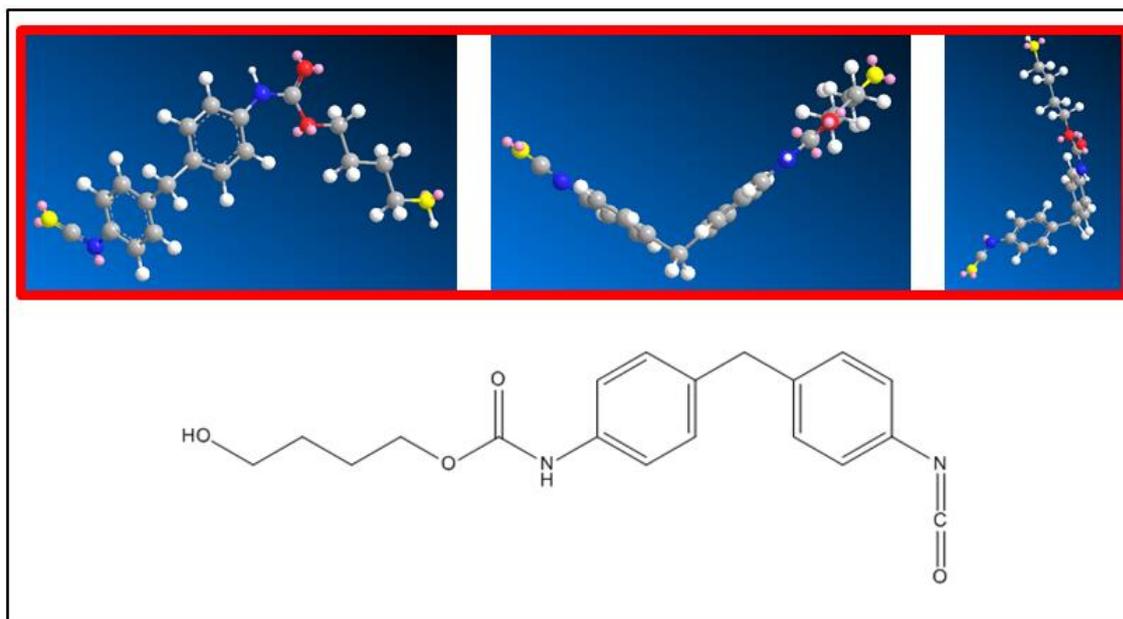


Figura 5.47 – Estrutura química de uma molécula de BDO reagida com uma molécula de MDI.

As distâncias entre os átomos de oxigênio mais distantes (em amarelo) foram: Mínimo = 1,329nm; Máximo = 1,481nm. Uma observação que deve ser feita é que o valor maior foi obtido no estado de menor energia livre

As distâncias entre os oxigênios (em amarelo) foram: Mínimo = 1,0783 nm; Máximo = 1,584 nm. Novamente o valor de máximo foi obtido no estado de menor energia livre possível.

Quanto maior é a estrutura química analisada maior é o número de possíveis conformações da mesma, assim como maior é a interação existente entre as cadeias. Esse fator dificulta muito a precisão do modelo apresentado. É importante dizer ainda que os valores encontrados e utilizados para auxiliar na proposta do modelo não leva em consideração a superposição dos volumes das esferas imaginárias das moléculas. Desta forma, ajustes dos valores devem ser considerados para predizer uma possível estrutura do TPU.

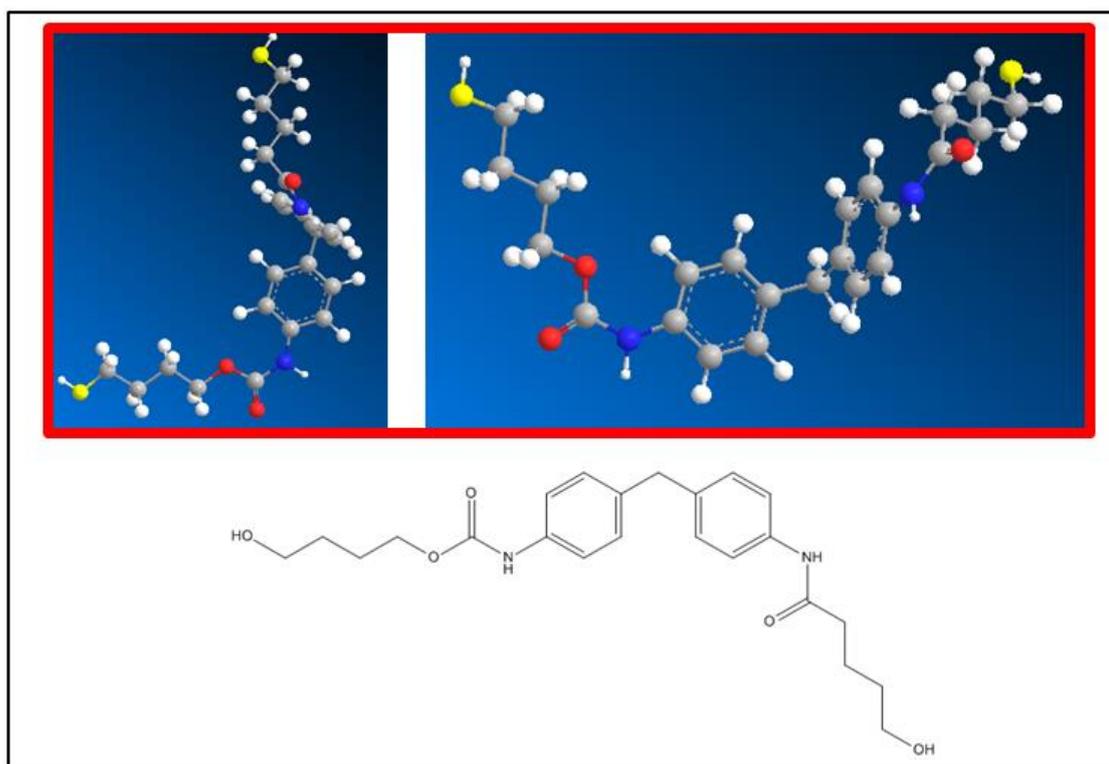


Figura 5.48 – Estrutura química de duas moléculas de BDO reagidas com uma molécula de MDI.

Os valores de D_1 apresentados na Tabela 5.12 são da ordem de 15 nm, com exceção ao do pélete que apresenta um valor da ordem de 11 nm. Os demais valores de D_2 e D_3 são da ordem de 2,5 e 1,5 nm, respectivamente.

Correlacionando esses valores com os dos comprimentos, máximo e mínimo das moléculas é possível dizer que D_1 pode estar relacionado à distância entre a região amorfa oriunda do Poliálcool Poliéster e a região cristalina formada pela interação dos segmentos rígidos ligados por ligações de hidrogênio. Já os valores de D_2 podem estar correlacionados com a região cristalina formada do sistema e a região amorfa do produto da reação entre BDO-MDI-BDO e, D_3 , entre regiões cristalinas separadas por um segmento menor, ou ainda uma molécula, capaz de gerar uma mudança na densidade eletrônica. A Figura 5.49 ilustra um modelo da estrutura com as indicações dos valores de D_1 , D_2 e D_3 .

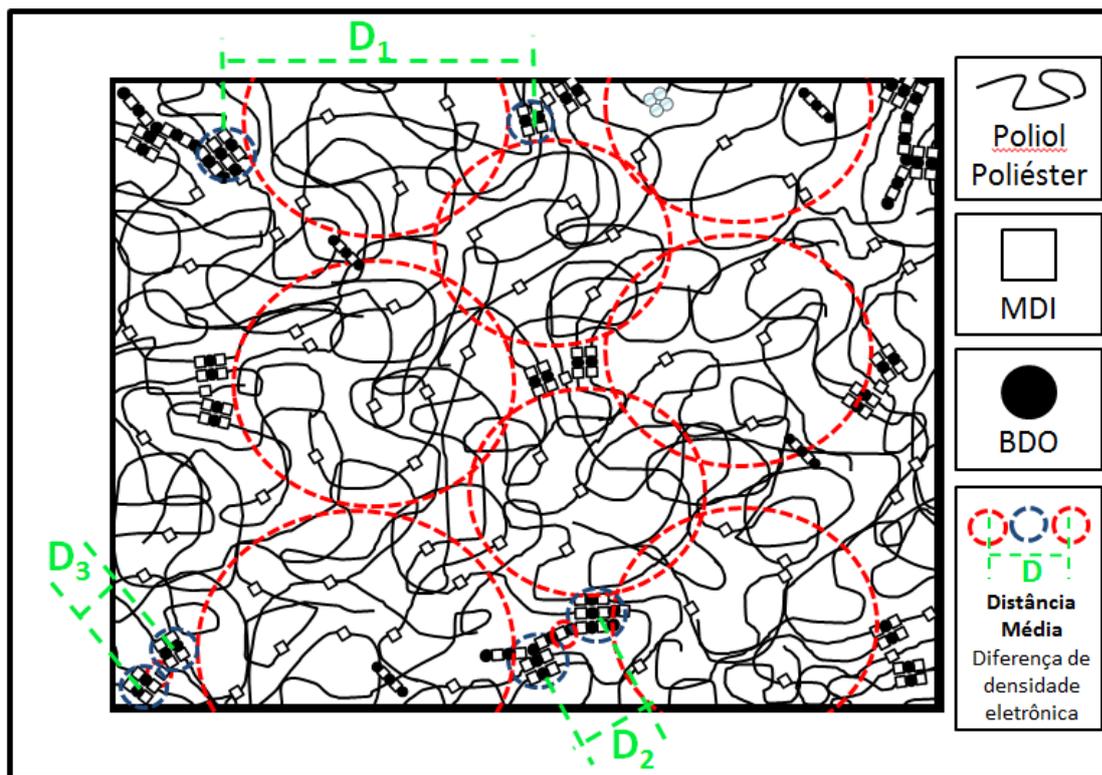


Figura 5.49 – Modelo de estrutura do TPU.

A Figura 5.50 ilustra o mesmo modelo apresentado anteriormente na Figura 5.49, porém, com a presença de NCC. As dimensões dos NCC e dos domínios do TPU foram mantidos em escala para melhor entender os possíveis tipos de interações entre carga-matriz. Utilizando os dados obtidos por MET, considerou-se um comprimento e diâmetro médio dos NCC iguais a 220 e 9 nm, respectivamente. Com os dados da dimensão da estrutura do MDI e do BDO obtido pelo software ChemBio 3D, considerou-se o tamanho dos quadrados (relativos ao MDI) e círculos (relativos ao BDO) com dimensões aproximadas de 1 nm. O resultado final é algo próximo ao apresentado na figura a seguir.

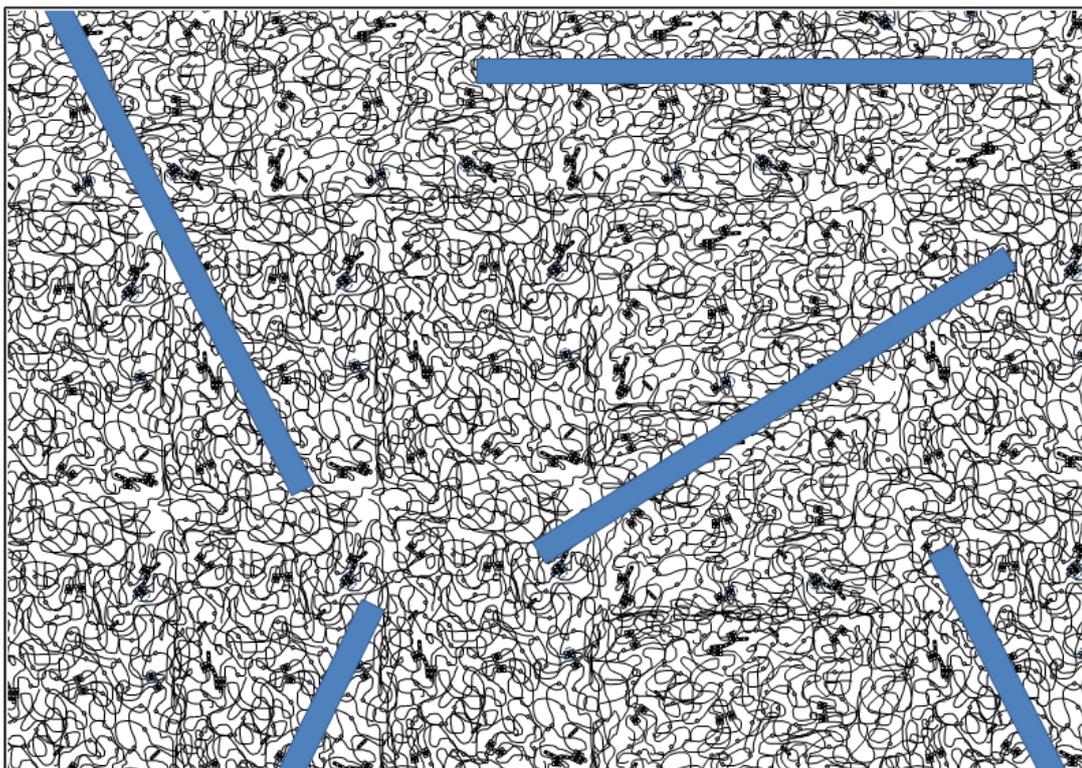


Figura 5.50 – Modelo da estrutura do TPU na presença de NCC. Os NCC estão representados pelos retângulos azuis.

O modelo apresentado na Figura 5.50 muito se assemelha ao proposto por Floros e colaboradores [66] (vide Figura 3.13). Entretanto, o esquema do modelo apresentado por estes autores não retrata a proporção entre as dimensões dos NCC e das moléculas que compõem o TPU conforme o apresentado neste trabalho.

De acordo com o que já foi discutido, sabe-se que os NCC tendem a ter relativa boa interação com o segmento rígido da matriz de TPU por ligações de hidrogênio. Devido ao tamanho dos NCC obtidos eles não têm como se localizar entre os domínios rígidos do TPU sem que eles se desfaçam. Por esta razão, os valores de D_3 para os filmes com NCC são praticamente os mesmos, ou seja, a morfologia, representada na Figura 5.49 com distância D_3 , não se altera significativamente e os segmentos rígidos podem interagir com os NCC.

É importante relembrar que, conforme proposto, o valor de D_2 leva em consideração a distância entre domínios rígidos do TPU separados pelo sistema BDO-MDI-BDO. Como há a presença de grupos uretanos neste sistema é provável que este interaja tanto com os cristais da matriz de TPU como com os NCC nos filmes obtidos por solução. Desta forma, os NCC podem dificultar a mobilidade e a interação deste sistema BDO-MDI-BDO com os domínios rígidos de TPU de forma a ocasionar a ligeira diferença do valor de D_2 .

No caso da distância D_1 , esta praticamente não sofre alteração com a adição dos NCC no sistema. Isso pode ser explicado pela elevada flexibilidade e massa molar do poliálcool poliéster presente no SS. Mesmo com a interação dos grupos uretanos presentes no domínio flexível, a cadeia polimérica tem considerável mobilidade a ponto de não ficar ancorada nos NCC e sofrer alteração da distância D_1 .

6 CONCLUSÃO

O principal objetivo da tese de doutorado (efetuar um tratamento superficial nos NCC por um procedimento diferente dos encontrados na literatura) foi alcançado. O tratamento superficial possibilitou a obtenção de NCC liofilizados com menor grau de aglomeração a ponto de permitir a obtenção de nanocompósitos, por solução e por mistura no estado fundido, com boa mistura do reforço na matriz. Os tratamentos superficiais realizados neste trabalho foram a enxertia de oligômeros via polimerização *in situ*, e enxertia de polímero previamente sintetizado. O primeiro, por se tratar da adição de um oligômero ao invés de um polímero, é um procedimento inovador, não encontrado na literatura. O segundo é um método amplamente difundido na literatura, mas se mostrou ineficaz no presente trabalho, pois não foi possível verificar por FTIR nenhum pico novo no espectrograma que evidenciaria a enxertia dos pré-polímeros sintetizados. A principal função do tratamento superficial foi a de diminuir a aglomeração dos NCC durante a liofilização dos mesmos, pois os NCC e a matriz apresentam boa interação por ligações de hidrogênio, não sendo necessária a compatibilização da carga.

Os nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido com NCC sem tratamento superficial apresentaram aglomerados do reforço possíveis de serem vistos a olho nu, indicando uma má dispersão dos NCC na matriz de TPU. Já os nanocompósitos obtidos com NCC tratados não apresentaram estes aglomerados possíveis de serem vistos a olho nu. Com a análise de MEV foi possível visualizar os aglomerados de NCC sem tratamento superficial presentes na matriz de TPU. No caso dos nanocompósitos obtidos com NCC tratados não foi possível visualizá-los. Entretanto, estes resultados não permitem dizer que não há aglomerados de NCC tratados no sistema, mas sim indicam que a dispersão destes foi muito melhor do que aqueles com NCC sem tratamento superficial.

A interação dos NCC com a matriz de TPU pôde ser determinada com as técnicas de DMTA e DSC. Através dos resultados de DMTA dos nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido verificou-se alterações

nos picos de tan delta em função da temperatura referente ao SS, indicando que os NCC interagem com os SS do TPU, mas não foi possível determinar por esta técnica se os NCC interagem ou não com o HS do TPU. Entretanto, a análise de DSC possibilitou observar alteração dos valores da T_g do HS dos filmes obtidos por solução, comprovando que os NCC também podem interagir com os HS do TPU. Estes resultados levam à conclusão de que os NCC podem interagir por ligações de hidrogênio com os grupos uretanos presentes tanto no HS como no SS.

Dentre os nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido, aqueles que mais se destacam são os obtidos com 5 % de NCC tratados e não tratados. Os valores dos módulos obtidos para os nanocompósitos com 5 % de NCC tratados e não tratados são muito próximos (em torno de 5,5 MPa) e não podem ser usados para comparar a eficiência do tratamento superficial na obtenção de um sistema mais reforçado. Analisando-se os dados de deformação na ruptura dos nanocompósitos com 5 % de NCC, com e sem tratamento, observa-se que os primeiros apresentaram uma deformação na ruptura maior, e isto sugere que a interação carga matriz foi mais eficiente nos materiais obtidos com NCC tratados.

Praticamente não houve diferença entre as propriedades dos filmes dos nanocompósitos com a mesma concentração de NCC com e sem tratamento superficial. Isso ocorreu por causa do elevado grau de mistura que o método de obtenção (solução) possibilita. Isso comprova a afirmação feita no outro parágrafo de que o oligômero teve função apenas de dificultar a aglomeração dos NCC durante a liofilização, e não de interagir com o TPU como se fosse um agente compatibilizante ou de acoplagem. Isso porque no caso dos compósitos obtidos por mistura no estado fundido, há uma diferença de tenacidade, tensão e deformação na ruptura entre sistemas com a mesma concentração de NCC com e sem tratamento superficial, ocasionado pela diferença de mistura do reforço na matriz polimérica, que por sua vez, foi melhor com o uso de NCC tratados, com menor quantidade de aglomerados.

O desempenho do nanocompósito obtido por fusão foi tão bom quanto aquele obtido por solução, em oposição ao que é comumente observado na

literatura de nanocompósitos com NCC. No que tange a estética do material, a adição de NCC tratado torna o TPU amarelado/amarronzado, prejudicando o apelo visual no caso de aplicações em embalagens [112] ou filmes para recobrimento e proteção de instrumentos na área médica [113], por exemplo.

Aliando técnicas de caracterização térmica (DSC), termo dinâmico-mecânica (DMTA), de raio-x de baixo ângulo (SAXS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e do auxílio do software ChemBio 3D, foi possível propor um modelo da conformação do TPU puro e dos nanocompósitos com NCC. A proposta é muito parecida com a que já existe na literatura [66], entretanto, neste trabalho foi melhor representado, de forma a manter as proporções das dimensões dos NCC e dos componentes que constituem a cadeia polimérica do TPU.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SZYCHER, M. *Szycher's handbook of polyurethanes*. CRC Press, 1999.
- [2] GANDINI, A. *Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials*. *Macromolecules*, v. 41, p. 9491-9952, 2008.
- [3] YU, L., DEAN, K., LI, I., *Polymer blends and composites from renewable resources*. *Progress in polymer science*, v. 31, p. 576-602, 2006.
- [4] MEIER, M. A. R., METZGER, J. O., SCHUBERT, U. S., *Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science*. *Chemical Society Reviews*, v. 36, p. 1788-1802, 2007.
- [5] WILLIAMS, C. K., HILLMYER, M. A., *Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer review*. *Polymer Reviews*, v. 48, p. 1-10, 2008.
- [6] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. *Mater. Sci. Eng.* v. 28, p. 1-63, 2000.
- [7] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. *Prog Polym Sci*, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [8] TJONG, S. C., *Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites*, *Mater. Sci. Eng.*, v. 53, p. 73-197, 2006.
- [9] ZHAO, J., MORGAN, A.B., GILMAN, J.F. *Rheological characterization of polystyrene-clay nano-composites to compare the degree of exfoliation and dispersion*. *J. Poly.*, v.46, p. 8641-8660, 2005
- [10] PAUL, D. R., ROBESON, L. M., *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*, *Polym.*, v. 49, p. 3187-3204, 2008.
- [11] TASHIRO, K., KOBAYASHI, M., *Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds*, *Polymer*, v. 32, p. 1516-1626, 1991.
- [12] TURBAK, A. F., SNYDER, F. W., SANDBERG, K. R., *Food products containing microfibrillated cellulose*, U. S. Patent n. 4.341.807, 1982.

- [13] APV – Process Bulletin. Disponível em: <www.apv.com>. Acesso em 24/05/2012.
- [14] SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. *Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites*. *Biomacromolecules*, v. 10, p. 425–432, 2009.
- [15] DONG, X.M.; REVOL, J.F.; GRAY, D. *Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose*. *Cellulose*, v. 5, p. 19-32, 1998.
- [16] BONDESON, D.; MATTHEW, A.; OKSMAN, K. *Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis*. *Cellulose*, v. 13, p.171–180, 2006.
- [17] SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. *New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate*. *Langmuir*, v. 26, n. 1, p. 402–411, 2010.
- [18] BASF – Disponível em: <www.basf.com>. Data de acesso: 24 de maio de 2012.
- [19] VISAKH, P. M., THOMAS, S., CHANDRA, A. K., MATHEW, A. J. *Advances in elastomers II: composites and nanocomposites*. Nova York, 2013
- [20] VILAR, W. D., *Química e tecnologia dos poliuretanos*, Vilar Consultoria Técnica Ltda, 3ª Ed., 2002.
- [21] EVANS, R.M., *Polyurethane sealants: Technology and applications*. Technomic Publishing Company Inc. Lancaster, p. 186, 1993.
- [22] ZHANG, C., HU, J., CHEN, S., JI, F., *Theoretical study of hydrogen bonding interactions on MDI-based polyurethane*. *Journal of Molecular Modeling*, v. 16, n.8, p. 1391-1399, 2010.
- [23] PIZZATTO, L., *Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos de elastômero termoplástico de poliuretano (TPU) com argila*, Dissertação de mestrado, 2009.

- [24] LI, Y., RAGAUSKAS, A. J., *Cellulose nano whiskers as a reinforcing filler in polyurethanes*, cap. 2, *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*.
- [25] FERRER, C. B., HABLOT, E., SARAZIN, F. P., GARRIGOS, M. C., JIMENEZ, A., AVEROUS, L., *Structure and morphology of new bio-based thermoplastic polyurethanes obtained from dimeric fatty acids*. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 297, p. 777-784, 2012.
- [26] CANOLA - Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Canola&oldid=624998234>>. Acesso em 10 de setembro de 2014.
- [27] CALLISTER JR, W. D.; *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.
- [28] SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F., *Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos*, *Química Nova*, v. 32, p. 661-671, 2009.
- [29] FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, reactions*. Berlim, Walter de Gruyter, p. 613, 1984.
- [30] DUFRESNE, A., CAVAILLE, J. Y., VIGNON, M. R. *Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils*. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 64, n. 6, p. 1185–1194, 1997.
- [31] DINAND, E., CHANZY, H., VIGNON, R. M. *Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp*. *Food Hydrocolloids*, v. 13, n. 3, p. 275–283, 1999.
- [32] MORÁN, J. I., ALVAREZ, V. A., CYRAS, V. P., VÁSQUEZ, A. *Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers*. *Cellulose*. v. 15, p. 149 – 159. 2008.
- [33] BAI, W., HOLBERY, J., LI, K. *A technique for production of nanocrystalline cellulose with a narrow size distribution*. *Cellulose*. v. 16, p. 455 – 465. 2009.
- [34] HELBERT, W., CAVAILLÉ, J. Y., DUFRESNE, A. *Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers*. Part I:

Processing and mechanical behavior. *Polymer Composites*. v. 17, p. 604 – 611. 1996.

- [35] DUFRESNE, A. *Cellulose-based composites and nanocomposites*. Em: *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, GANDINI, A., BELGACEM, M. N. Elsevier. P. 401 – 418. 2008.
- [36] ARAKI, J., KUGA, S. *Effect of trace electrolyte on liquid crystal type of cellulose microcrystals*. *Langmuir*. v. 17, p. 4493 – 4496. 2001.
- [37] DONG, X. M., KIMURA, T., REVOL, J. F., GRAY, D. G. *Effects of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites*. *Langmuir*. v. 12, p. 2076 – 2082. 1996.
- [38] DUFRESNE, A. *Polymer nanocomposites reinforced with nanoparticles extracted from renewable resources*, Seminário apresentado na UFSCar – São Carlos, 19 de novembro de 2013, Apresentação em power point, slides 13 e 20.
- [39] BRANCIFORTI, M. C.; MARINELLI, A.L.; KOBAYASHI, M.; AMBROSIO, J.D.; MONTEIRO, M.R.; NOBRE, A.D. *Wood polymer composites technology supporting the recovery and protection of tropical forests: The Amazonian Phoenix Project*. *Sustainability*, v. 1, p. 1431-1443, 2009.
- [40] BARBOSA, A.P., Sampaio, P.T.B., Campos, M.A.A., Varela, V.P., Gonçalves, C.A.B., Lida, S., *Alternative technology for breaking dormancy of balsa wood (Ochroma lagopus Sw., Bombacaceae) seeds*. *Acta Amaz.* v. 34, p. 107-110, 2004.
- [41] SAMIR, A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. *Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field*. *Biomacromolecules*, v. 6, p. 612-626, 2005.
- [42] JOHN, M.J.; THOMAS, S. *Biofibres and biocomposites*. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, p. 343–364, 2008.

- [43] HABIBI, Y.; GOFFIN, A.L.; SCHILTZ, N.; DUQUESNE, E.; DUBOIS, P.; DUFRESNE, A. *Bionanocomposites based on poly(3-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization*. J. Mater. Chem. v. 18, p. 5002–5010, 2008.
- [44] FLEMING, K., GRAY, D., PRASANNAN, S., MATTHEWS, S. *Cellulose crystallites: A new and robust liquid crystalline medium for the measurement of residual dipolar couplings*, J. Am. Chem. Soc. v. 122, p. 5224-5225, 2000.
- [45] ANGLES, M.N., DUFRESNE, A., *Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: 1. Structural analysis*, Macromolecules, v. 33 p. 8344-8353, 2000.
- [46] STURCOVA, A., DAVIES, G.R., EICHHORN, S. *Elastic Modulus and Stress-Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers*. Biomacromolecules, v. 6, p. 1055-1061, 2005.
- [47] SIQUEIRA, G.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; *Processing of cellulose nanowhiskers/cellulose acetate butyrate nanocomposites using sol-gel process to facilitate dispersion*, Composites Science and Technology, v. 71, p. 1886-1892, 2011
- [48] DUFRESNE, A. *Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals*. Molecules, v. 15, p. 4111-4128, 2010.
- [49] FAVIER, V., CANOVA, G. R., SHRIVASTAVA, S. C., CAVAILLÉ, J. Y. *Mechanical percolation in cellulose whiskers nanocomposites*. Polymer Engineering and Science, v. 37, n. 10, p. 1732 – 1739, 1997.
- [50] SIQUEIRA, G.; ABDILLAHI, H.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. *High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from Syngonanthus nitens (CapimDourado)*. Cellulose, v. 17, p. 289–298, 2010.
- [51] PANDEY, J.K.; LEE, C.S.; AHN, S.H. *Preparation and Properties of Bio-Nanoreinforced Composites from Biodegradable Polymer Matrix and Cellulose Whiskers*. Journal of Applied Polymer Science, v. 115, p. 2493–2501, 2010.

- [52] DUFRESNE. A. Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals. *Molecules*, v. 15, p. 4111-4128, 2010.
- [53] RUEDA. L.; SARALEGI. A.; FERNANDEZ-D'ARLAS. B.; ZHOU. Q.; ALONSO-VARONA. A.; BERGLUND. L.A.; MONDRAGON. I.; CORCUERA. M.A.; ECEIZA. A. In situ polymerization and characterization of elastomeric polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites. Cell response evaluation. *Cellulose*, v. 20, p. 1819-1828, 2013.
- [54] YAO, X., QI, X., HE, Y., TAN, D., CHEN, F., FU, Q. *Simultaneous reinforcement and toughening of polyurethane via grafting on the surface of microfibrillated cellulose*. American Chemical Society. v. 6, p. 2497 – 2507. 2014.
- [55] JORDAN, J.; JACOB, L. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I., *Experimental trends in polymer nanocomposites – a review*, *Mat Sci Eng A*, v. 393, p. 1-11, 2005.
- [56] MARIANO, R. M.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y.; ALTSTAEDT, V.; *Efeito da hibridização de montmorilonita e celulose II sobre as propriedades mecânicas de nanocompósitos de borracha natural*, *Polímeros*, v. 23, n.1, p. 123-127, 2013.
- [57] WANG, K.; LIANG, S.; DENG, J.; YANG, H.; ZHANG, Q.; FU, Q.; DONG, X.; WANG, D.; HAN, C. C. *The role of clay network on macromolecular chain mobility and relaxation in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites*. *Polymer*, v. 47, p. 7131 – 7144, 2006.
- [58] ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. *Polymer*, v. 46, p. 8641 – 8860, 2005.
- [59] SHEN, L.; LIN, Y.; DU, Q.; ZHONG, W. e YANG, Y. *Preparation and rheology of polyamide-6/attapulgitite nanocomposites and studies on their percolated structure*. *Polymer*, vol. 46, 5758-5766, 2005.

- [60] FAVIER, V., DENDIEVEL, R., CANOVA, G., CAVAILLE, J.Y., GILORMINI, P., *Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers*. Acta Materialia, v. 45, n. 4, p. 1557-1565, 1997.
- [61] BALBERG, I., BINENBAUM, N. *Computer study of the percolation threshold in a two-dimensional anisotropic system of conducting sticks*. Physical Review B, v. 28, p. 3799. 1983.
- [62] AUBRY, T.; RAZAFINIMARO, T., MÉDÉRIC, P. *Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite*. J. Rheo., v. 49, p. 425-440, 2005.
- [63] FOMES T.D., YOON P.J., KESKKULA H., PAUL D.R. *Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*. Polymer, v. 42, p. 9929-9940, 2001
- [64] YUDIN, V. E.; DEVOUX, G. M.; OTAIGA, J. V. e SVETTICHNYI, V. M. *Synthesis and rheological properties of oligoimide/montmorillonite nanocomposites*. Polym., vol. 46, 10866-10872, 2005.
- [65] LELE, A.; MACKLEY, M.; GALGALI, G. e RAMESH, C. *In situ rheo-s-ray investigation of flow-induced orientation in layer silicate-syndiotactic polypropylene nanocomposite melt*. J. Rheo., vol. 46, 1091-1110, 2002.
- [66] FLOROS, M.; HOJABRI, L.; ABRAHAM, E.; JOSE, J.; THOMAS, S.; POTHAN, L.; LEO, A. L.; NARINE, S.; *Enhancement of thermal stability, strength and extensibility of lipid-based polyurethanes with cellulose-based nanofibers*. Polymer Degradation and Stability, v. 97, p. 1970-1978, 2012.
- [67] WU, Q., HENRIKSSON, M., LIU, X., BERGLUND, L. A., *A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane*, Biomacromolecules, v. 8, p. 3687-3692, 2007.
- [68] RICHARDSON, T. B., MOSIEWICKI, M. A., UZUNPINAR, C., MARCOVICH, N. E., ARANGUREN, M. I., KILINC-BALCI, F., BROUGHTON JR, R. M., AUAD, M. L., *study of nanoreinforced shape memory polymers processed by casting and extrusion*. Polymer Composites, p. 455-463, 2011.

- [69] CHEN, W., XIAOMING, T., *Production and characterization of polymer nanocompósito with aligned single wall carbon nanotubes*, Appl. Surf. Sci., v. 252, p. 3547-3552, 2006.
- [70] CHEN, W., XIAOMING, T., *Self-organizing alignment of SWNT in thermoplastic polyurethane*, Macromol. Rapid Commun., v. 26, p. 1763-1767, 2005.
- [71] MARINI, J., POLLET, E., AVEROUS, L., BRETAS, R. E. S. *Elaboration and properties of novel biobased nanocomposites with halloysite nanotubes and thermoplastic polyurethane from dimerized fatty acids*. Artigo aceito na "Polymer" em 2014.
- [72] PEI, A. H., MALHO, J. M., RUOKOLAINEN J., ZHOU Q., BERGLUND, L. A., *Strong nanocomposite reinforcement effects in polyurethane elastomer with low volume fraction of cellulose nanocrystals*, Macromolecules, v. 44 p. 4422-4427, 2011
- [73] RUEDA, L., SARALEGUI, A., FERNANDES D'ARLA, B., ZHOU, Q., BERGLUND, L. A., CORCUERA, M. A., MONDRAGON, I., ECEIZA, A. *Cellulose nanocrystals/polyurethane nanocomposites. Study from the viewpoint of microphase separated structure*. Carbohydrate Polymers, v. 92, p. 751-757, 2013.
- [74] SEYDIBEYOGLU, M. O., OKSMAN, K., *Novel nanocompósitos based on polyurethane and micro fibrillated cellulose*, J. Comp. Sci. Tech, v. 68, p. 908-914, 2008.
- [75] AUAD, M. L., CONTOS, V. S., NUTT, S., ARANGUREN, M. I., MARCOVICH, N. E., *Characterization of nanocellulose-reinforced shape memory polyurethanes*, Polym. Int., v. 57, p. 651-659, 2008.
- [76] GOETZ, L., MATTHEW, A., OKSMAN, K., GATENHOLM, P., RAGAUSKAS, A. J., *A novel nanocomposite film prepared from crosslinked cellulosic whiskers*, Carboh. Polym. v. 75, p. 85 – 89, 2009.
- [77] CHEN, W., XIAOMING, T., LIU, Y., *Carbon nanotube reinforced polyurethane composite fibers*, Comp. Sci. and Tec., v. 66, p. 3029-3034, 2006.

- [78] BARICK, A. K., TRIPATHY, D. K., *Effect of nanofiber on material properties of vapor-grown carbon nanofiber reinforced thermoplastic polyurethane (TPU/CNF) nanocomposites prepared by melt compounding*, *Comp. Part A*, v. 41, p. 1471-1482, 2010.
- [79] XIA, Z., SUE, H. J., WANG, Z., AVILA-ORTA, C. A., HSIAO, B. S. *Determination of the Crystalline Lamellar Thickness via Small-angle X-ray Scattering and Transmission Electron Microscopy*, *J. Macromol Sci-Physics B*, v. 40, n. 5, p. 625, 2001.
- [80] SCHULZE, M. W., MCINTOSH, L. D., HILLMYER, M. A., LODGE, T. P., *High-modulus, high-conductivity nanostructured polymer electrolyte membranes via polymerization-induced phase separation*. *Americas Chemical Society*, v. 14, p. 122-126, 2014.
- [81] CHU, B.; HSIAO, B. S. *Small-Angle X-ray Scattering of Polymers*. *Chemical Reviews*, v. 101, p. 1727-1761, 2001.
- [82] BALTÁ-CALLEJA, F. J.; VONK, C. G., *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989.
- [83] MOGI, Y., KOTSUJI, H., KANEKO, Y., MATSUSHITA, Y., NODA, I. *Research article preparation and morphology of triblock copolymers of the ABC type*. *Macromolecules*, v. 25, p. 5408-5411, 1992.
- [84] HASEGAWA, H., TANAKA, H., YAMASAKI, K. HASHIMOTO, T. *Bicontinuous microdomain morphology of block copolymers. 1 Tetrapod-network structure of polystyrene-polyisoprene diblock polymerst*. *Macromolecules*, v. 20, p. 1651-1662, 1987.
- [85] HELFAND, E., WASSERMAN, Z. R. *Block copolymer theory. 6. Cylindrical domains*. *Macromolecules*, v. 13, p. 994-998, 1980.
- [86] RYAN, A. J.; STANFORD, J. L.; *A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene*. *Polymer*, v. 38, n. 4, p. 759-768, 1997.
- [87] BALTÁ-CALLEJA, F. J.; VONK, C. G., *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989.
- [88] MARINELLI, A. L. *Monitoramento ótico da moldagem por injeção e correlação entre os parâmetros do processo e o desenvolvimento da*

nanoperiodicidade estrutural de poliésteres. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos-SP, 2003.

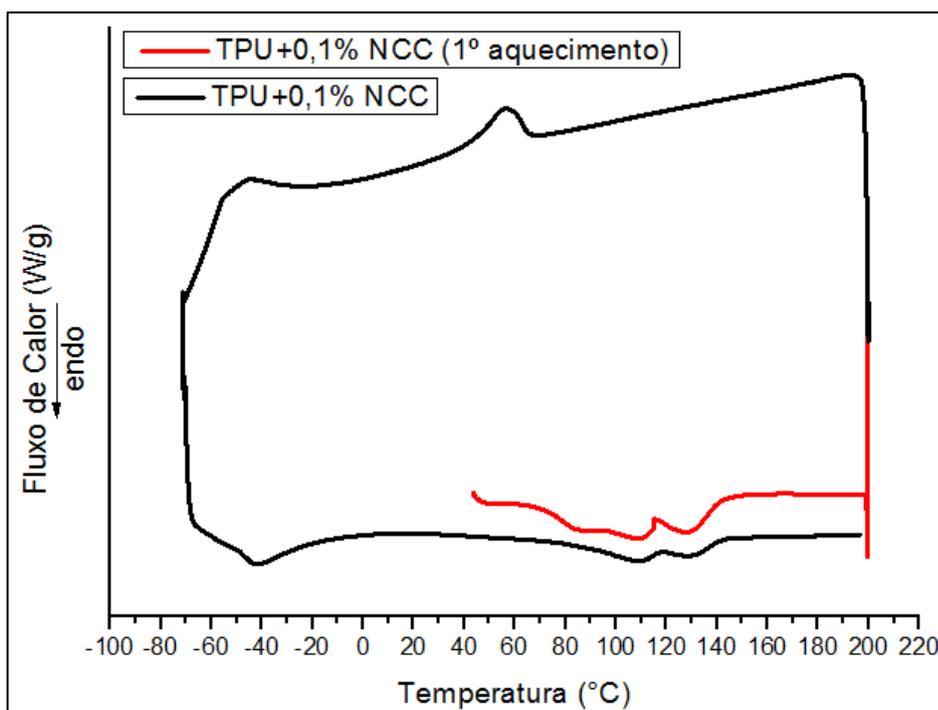
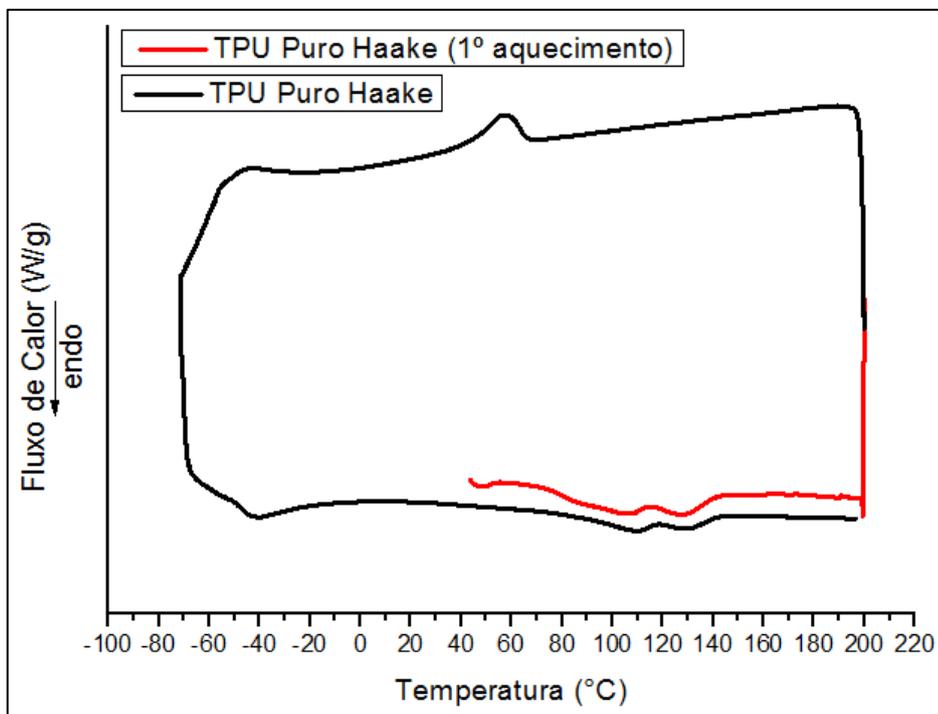
- [89] MONDAL, N., CHATTOPADHYAY, P. K., SETUA, D. K., DAS, N. C., CHATTOPADHYAY, S. *Self-organization of macromolecules in novel TPU-clay nanocomposites*. *Advanced Materials Research*, v. 123-125, p. 435-438, 2010.
- [90] GELFER, M. Y., BURGER, C., CHU, B., HSIAO, B. S., DROZDOV, A. D., SI, M., RAFAILOVICH, M., SAUER, B. B., GILMAN, J. W. *Relationships between structure and rheology in model nanocomposites of ethylene-vinyl-based copolymers and organoclays*. *Macromolecules*, v. 38, p. 3765-3775, 2005.
- [91] OSMAN, A. F., JACK, K., EDWARDS, G., MARTIN, D. *Effect of processing route on the morphology of thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites incorporating organofluoromica*. *Advanced Materials Research*, v. 832, p. 27-32, 2014.
- [92] MARINI, J. *Influência da geometria da nanocarga na estruturação, orientação e propriedades de filmes tubulares de nanocompósitos de PA6*. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos-SP, 2012.
- [93] Notícia disponível em:
<<http://www.chemicaland21.com/industrialchem/solalc/OLEYL%20ALCOHOL.htm>>. Acesso em: 03 de setembro de 2014.
- [94] SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN Jr, A. E.; CONRAD, C. M. *An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using x-ray diffractometer*. *Textile Research Journal*, v.29, p. 786-794, 1972.
- [95] PATRICIO, P. S. O., PEREIRA, F. V., dos SANTOS, M. C., SOUZA, P. P., ROA, J. P. B., OREFICE, R. L., *Increasing the elongation at break of polyhydroxybutyrate biopolymer: Effect of cellulose*

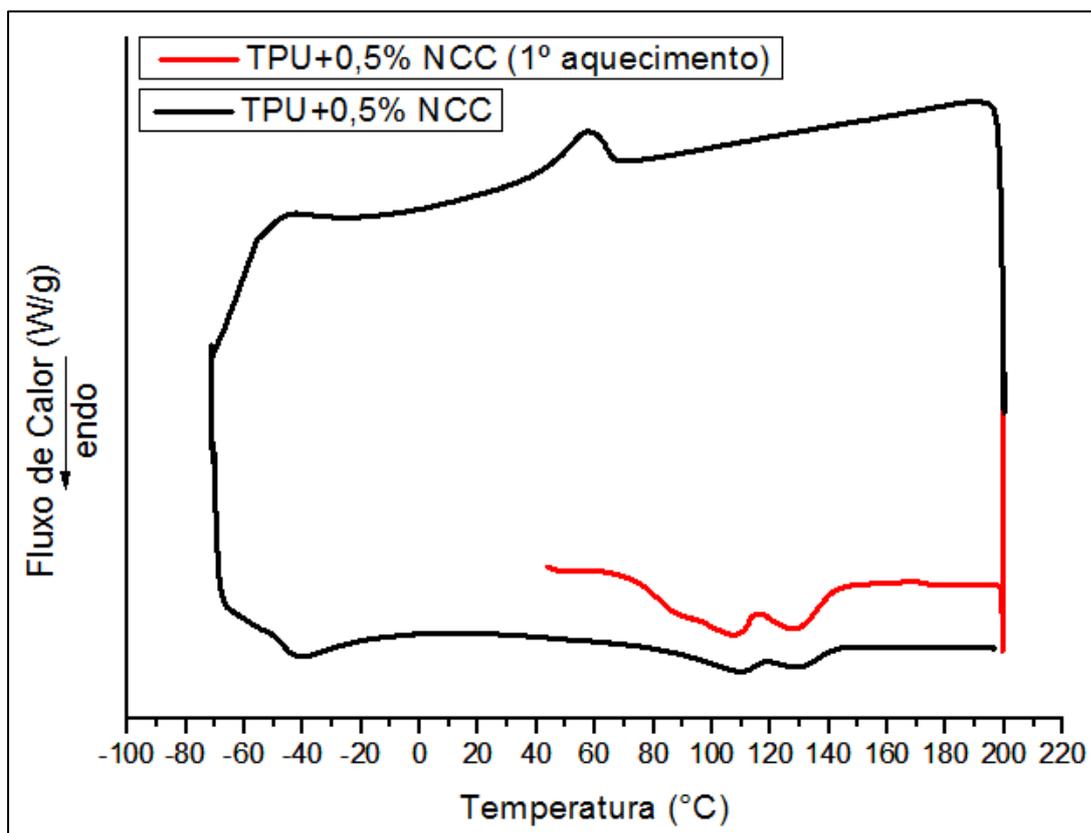
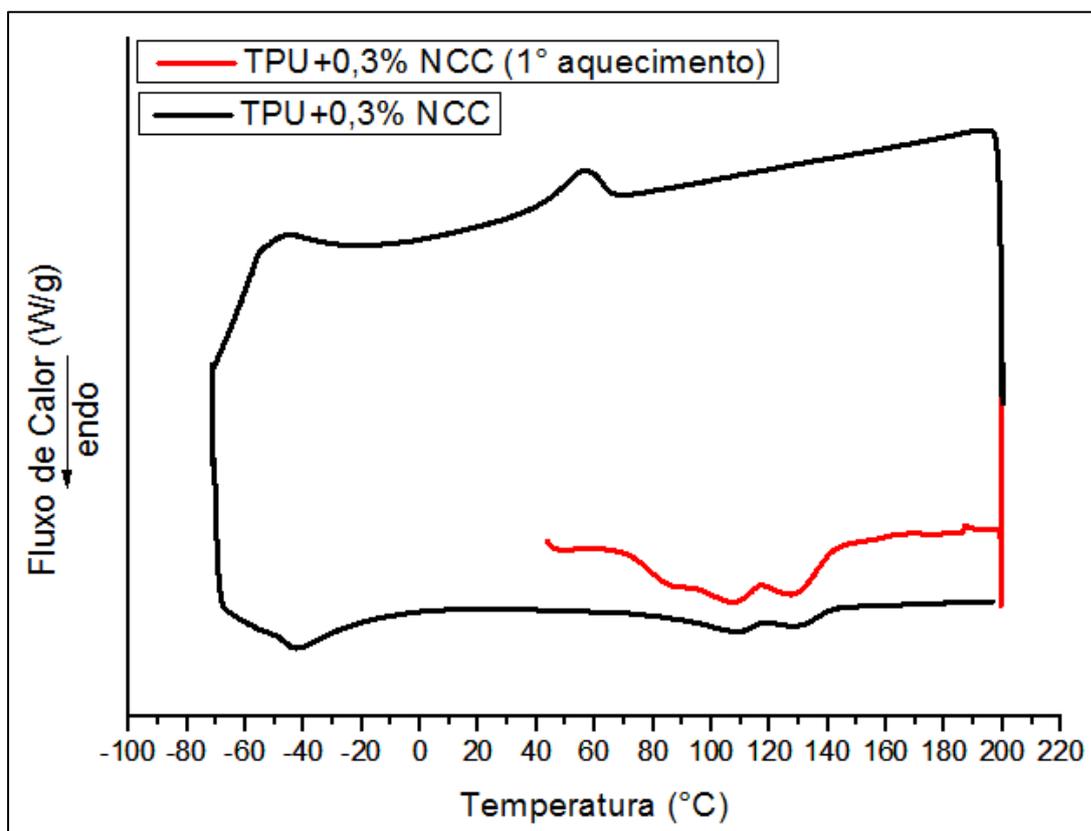
- nanowhiskers on mechanical and thermal properties*, J. Appl. Polym. Sci., 2012.
- [96] ASTM D 1003-00, *Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics*¹.
- [97] POUCHERT, C.J., *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich Chemical Co., 2^a Ed., 1975.
- [98] SILVA, D. J.; ALMEIDA, M. L. O.; *Peer-Reviewed Article – Cellulose whiskers*. V. 70, p 34-53, 2009.
- [99] PARK. S.; BAKER. J.O.; HIMMEL. M.E.; PARILLA. P.A.; JOHNSON. D.K. *Biotechnology for Biofuels*, v. 3, n.10, p. 1–10, 2010.
- [100] GARVEY. C.J.; PARKER. I.H.; SIMON. G.P. *On the interpretation of paper x-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibers*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 206, p. 1568–1575, 2005.
- [101] TOMCZAK. F.; SYDENSTRICKER. T. H. D.; SATYANARAYANA. K. G. *Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers*. *Composites: Part A*, v. 38, p. 2227-2236, 2007.
- [102] ROMAN. M.; WINTER. W.T. *Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose*. *Biomacromolecules*, v. 5., p. 1671-1677, 2004.
- [103] HABLOT, E., ZHENG, D., BOUQUEY, M., AVEROUS, L. *Polyurethanes based on castor oil: kinetics, chemical, mechanical and thermal properties*. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 293, p. 922-929, 2008.
- [104] HOJABRI, L., KONG, X., NARINE, S. S. *Fatty acid-derived diisocyanate and biobased polyurethane produced from vegetable oil: synthesis, polymerization and characterization*. *Biomacromolecules*, v. 1- , p. 884-891, 2009.
- [105] JAVNI, I., PETROVIC, Z., CUO, A., FULLER, R. *Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils*. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 77, p. 1723-1734. 2000.

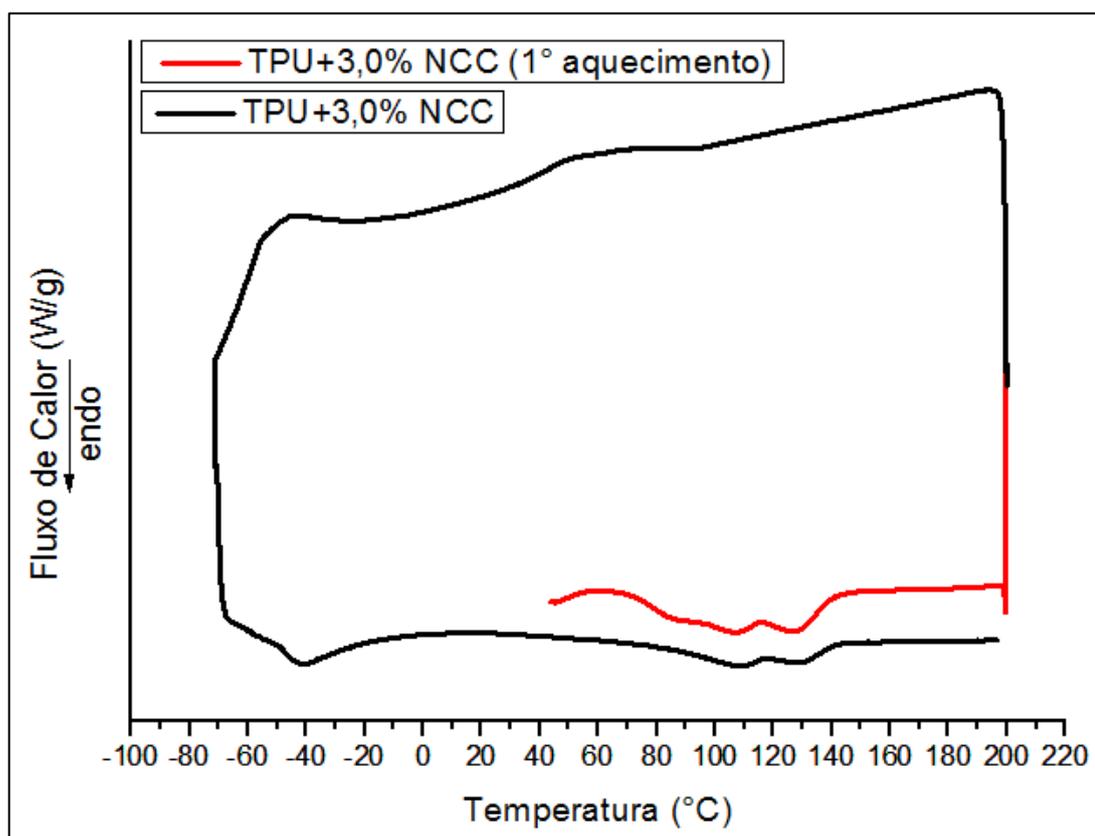
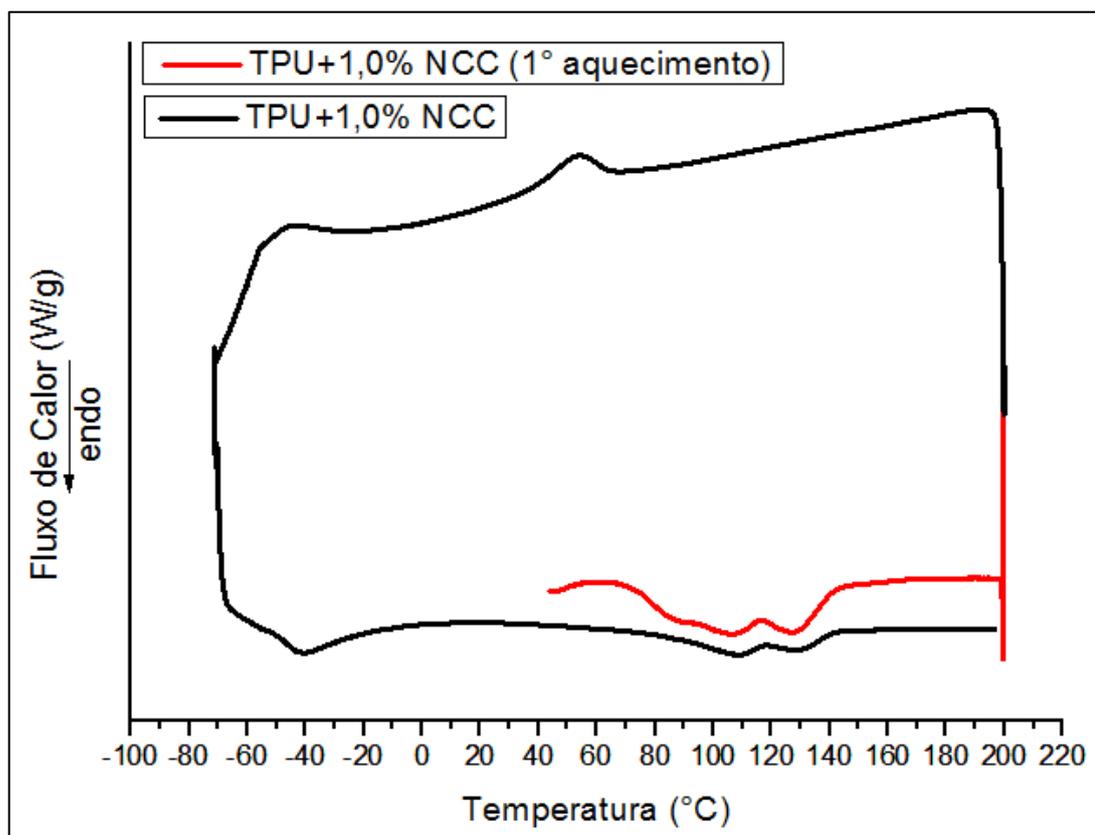
- [106] KROL, P. *Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers.* Progress in Materials Science, v. 52, p. 915-1015. 2007.
- [107] FERRER, C. B., HABLOT, E., GARRIGOS, M. C., BOCCHINI, S., AVEROUS, L., JIMENEZ, A. *Relationship between morphology, properties and degradation parameters of novative viobased thermoplastic polyurethanes obtained from dimer fatty acids.* Polymer Degradation and Stability, v. 97, p. 1964-1969, 2012.
- [108] CORCUERA, M. A., RUEDA, L., FERNANDEZ D'ARLAS, B., ARBELAIZ, A., MARIETA, C., MONDRAGONS, I., et al. *Microstructure and properties of polyurethanes derives from castor oil.* Polymer Degradation and Stability, v. 95, p. 2175-2184, 2010.
- [109] COSSAR, S.; NICHETTI, D.; GRIZZUTI, N.; *A rheological study of the phase transition in thermoplastic polyurethanes. Critical gel behavior and microstructure development.* Journal of Rheology, v. 48, p. 691, 2004.
- [110] ELFORD, J. F. *Introduction to materials science for engineers.* 4^a ed. Prentice Hall, New Jersey, 1996.
- [111] BILLMEYER Jr., F. W. *Textbook of polymer science.* 3^a ed. John Wiley & Sons, EUA, 1984.
- [112] MILITARY Pouches and Mil Spec Packaging Supplier. Disponível em: < <http://www.extrapackaging.com/military/>>. Acesso em 15 de setembro de 2014.
- [113] SPECIALTY medical films: TPU films for sterile barrier protection and medical packaging. Disponível em: < <http://www.ufpt.com/markets/medical/materials/specialty-films.html>>. Acesso em 15 de setembro de 2014.
- [114] WHAT is polyurethane: typical applications. Disponível em: < <http://www.ufpt.com/markets/medical/materials/specialty-films.html>>. Acesso em 15 de setembro de 2014.

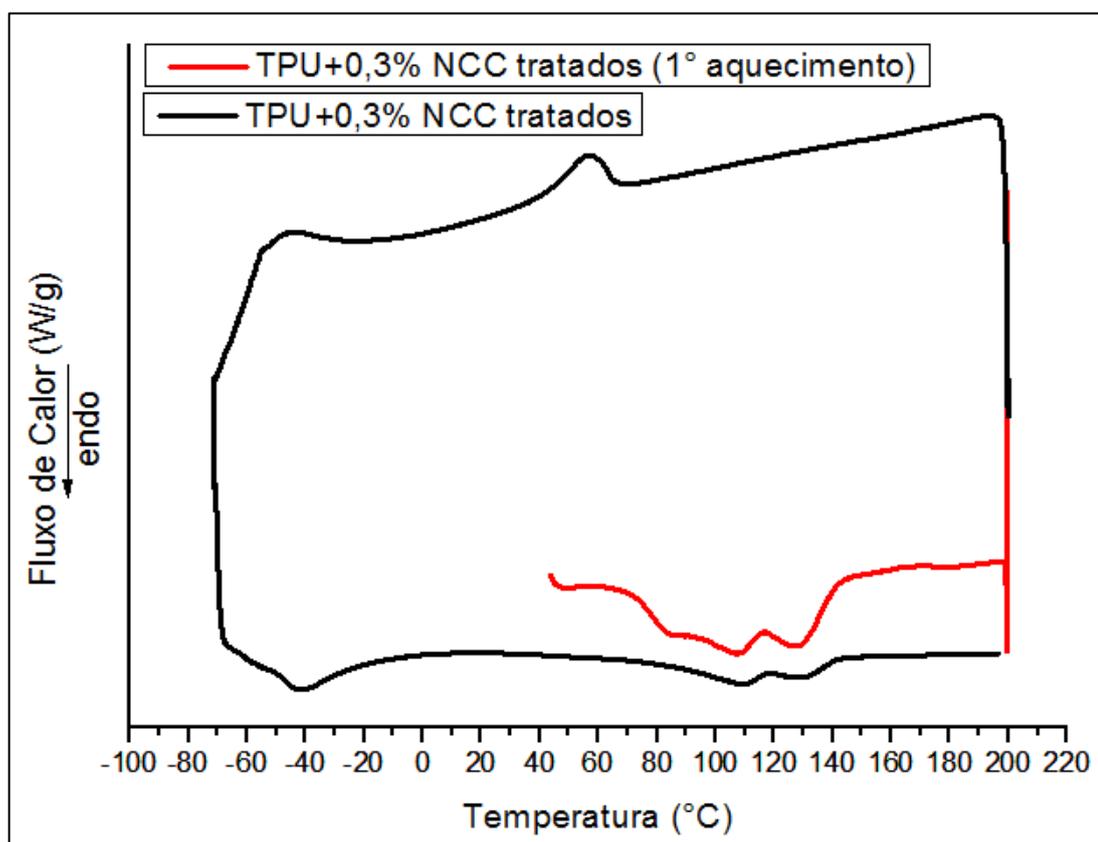
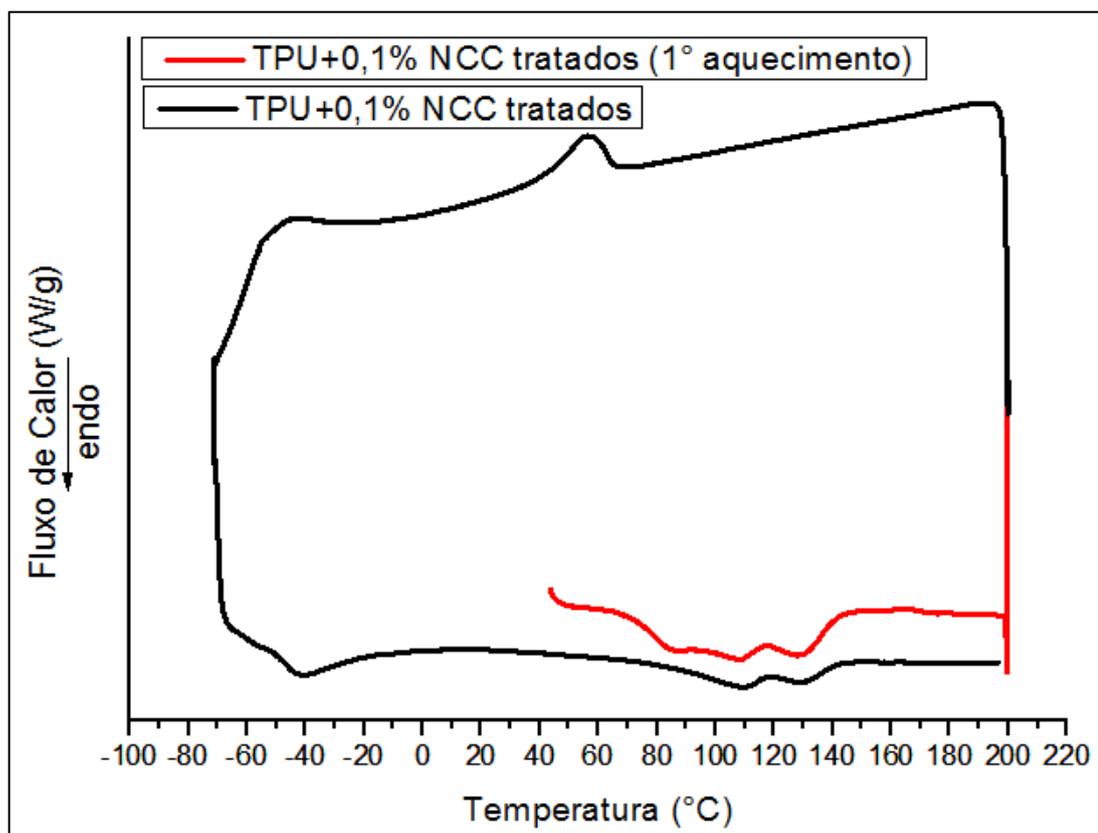
APÊNDICE A

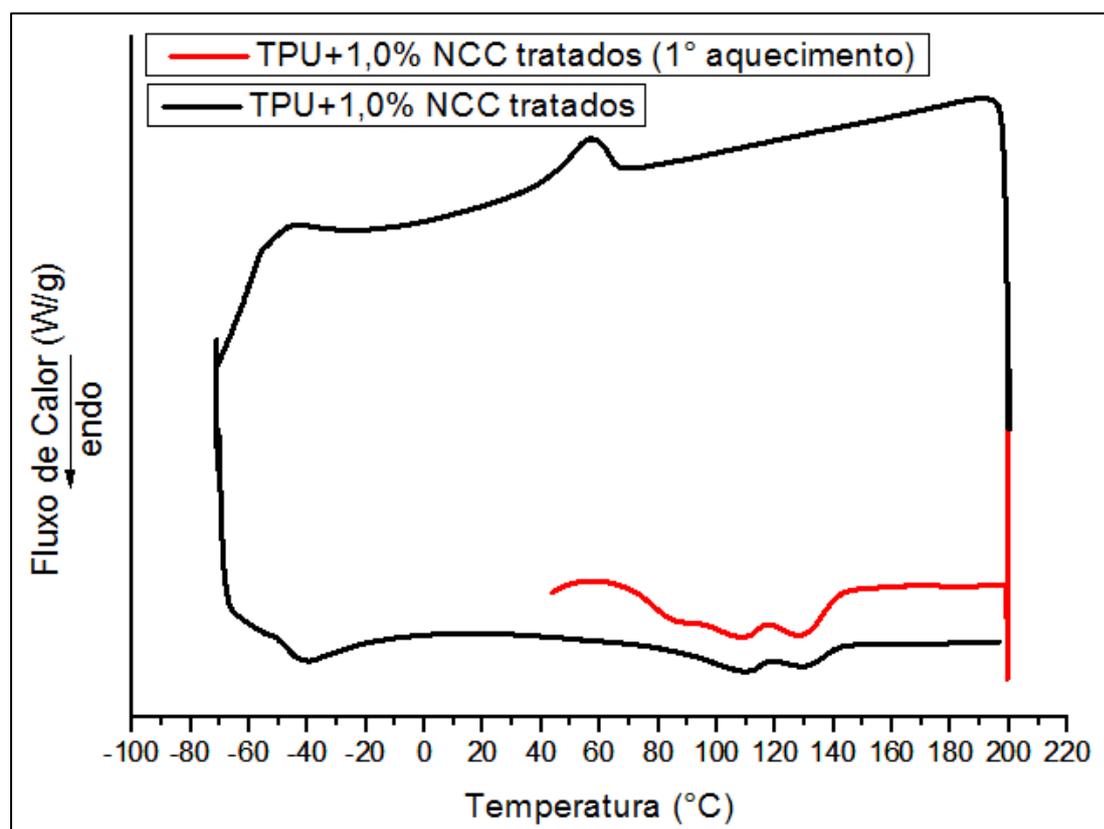
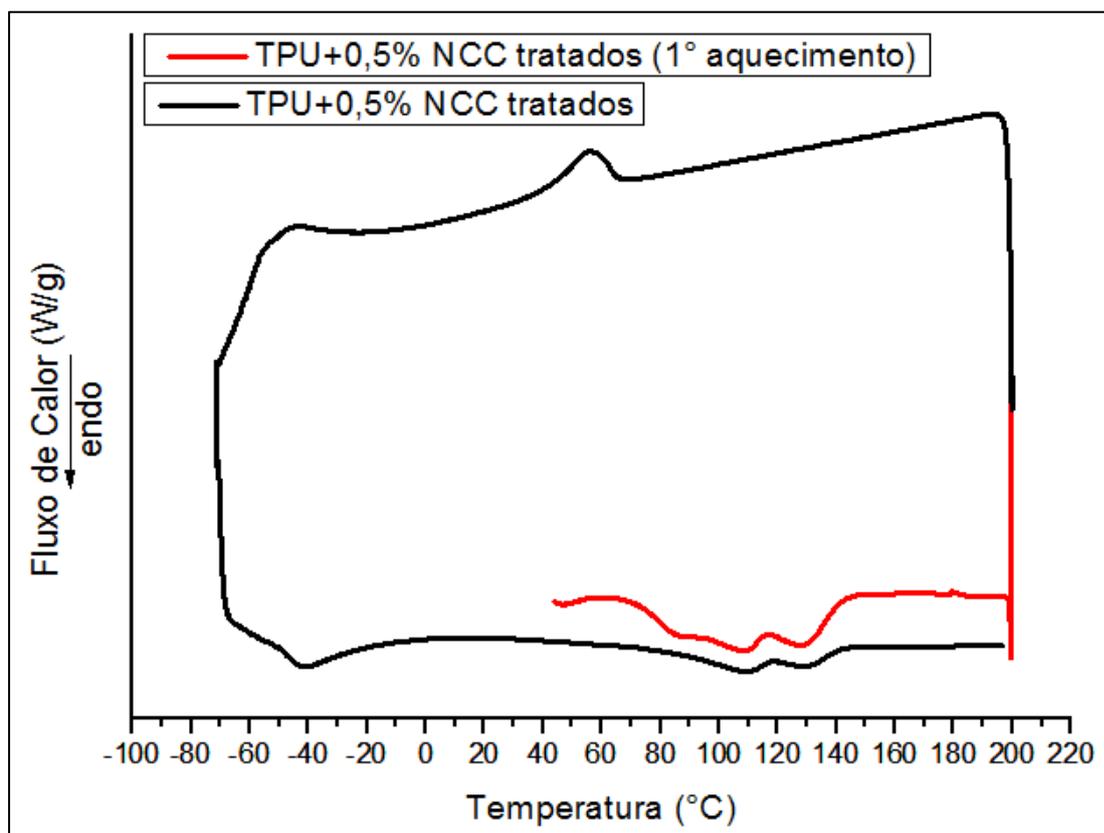
Curvas de DSC dos materiais processados no misturador interno.

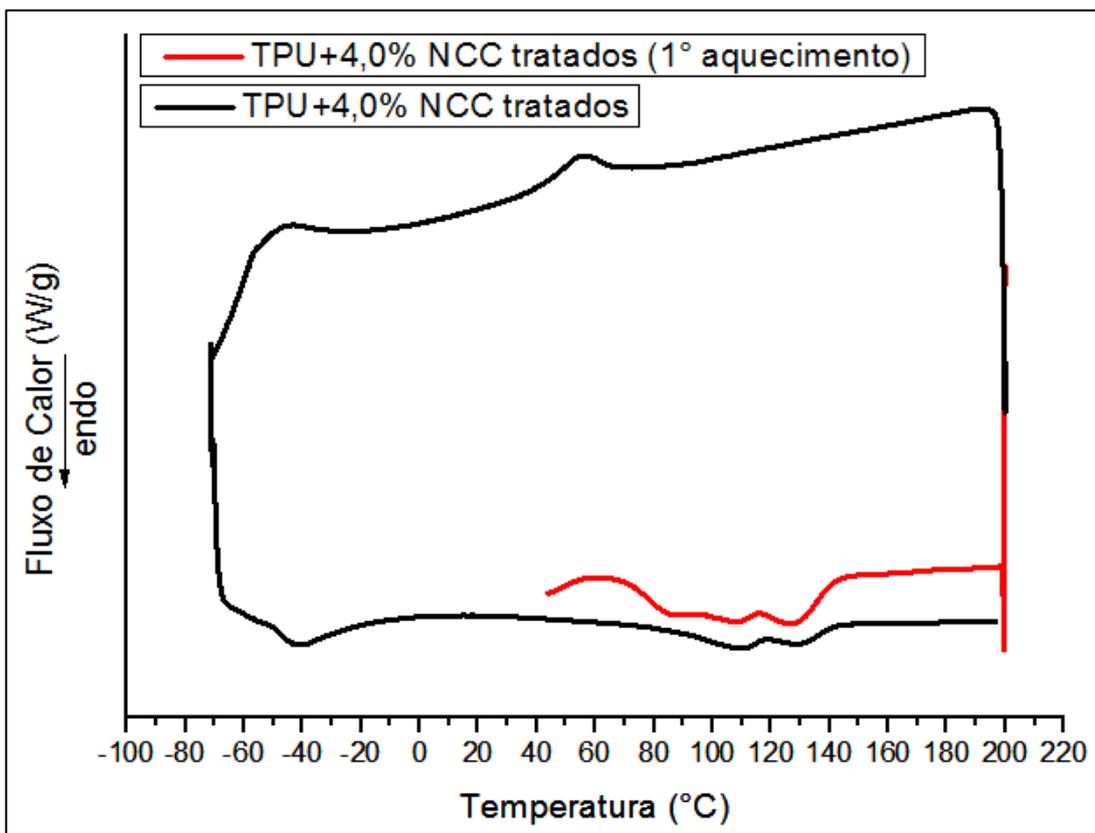
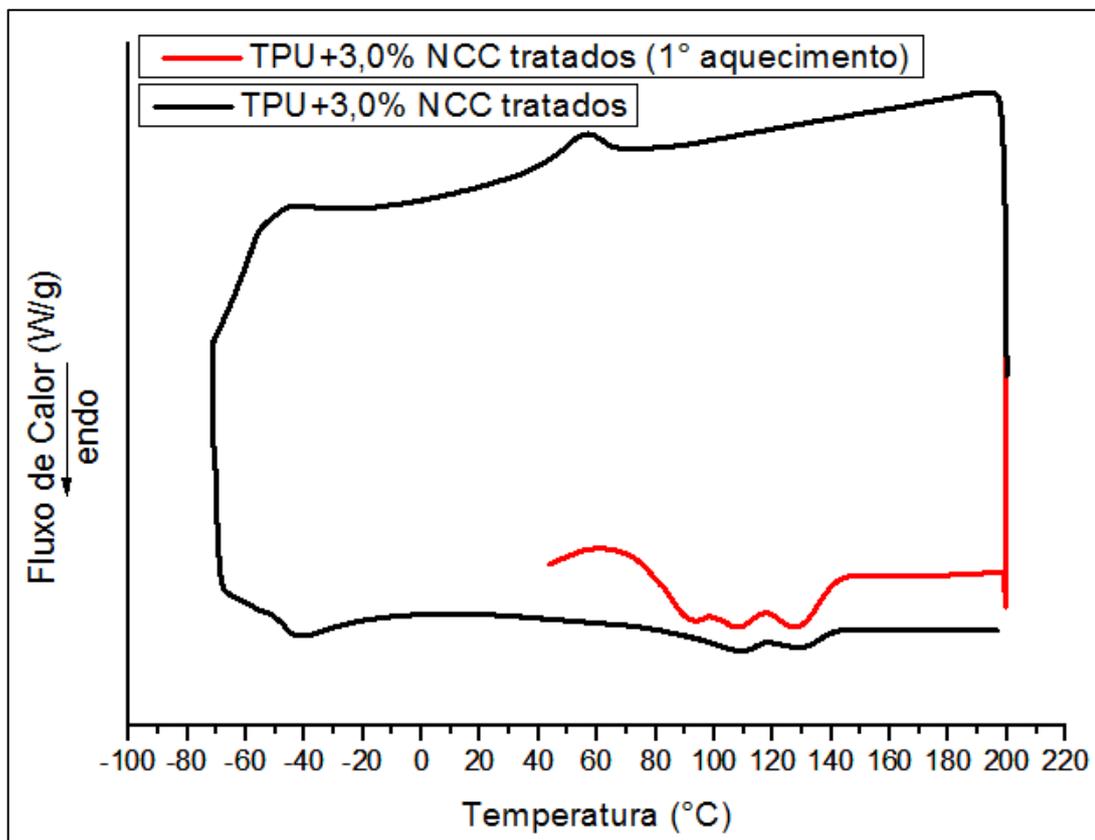


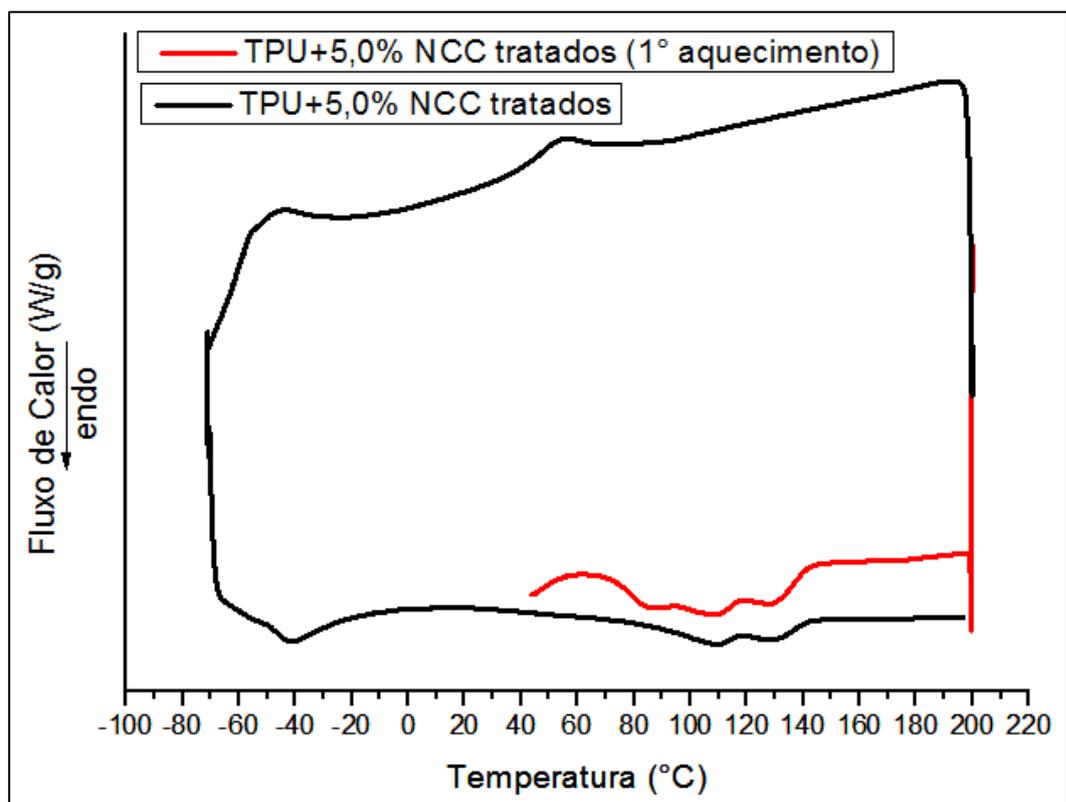






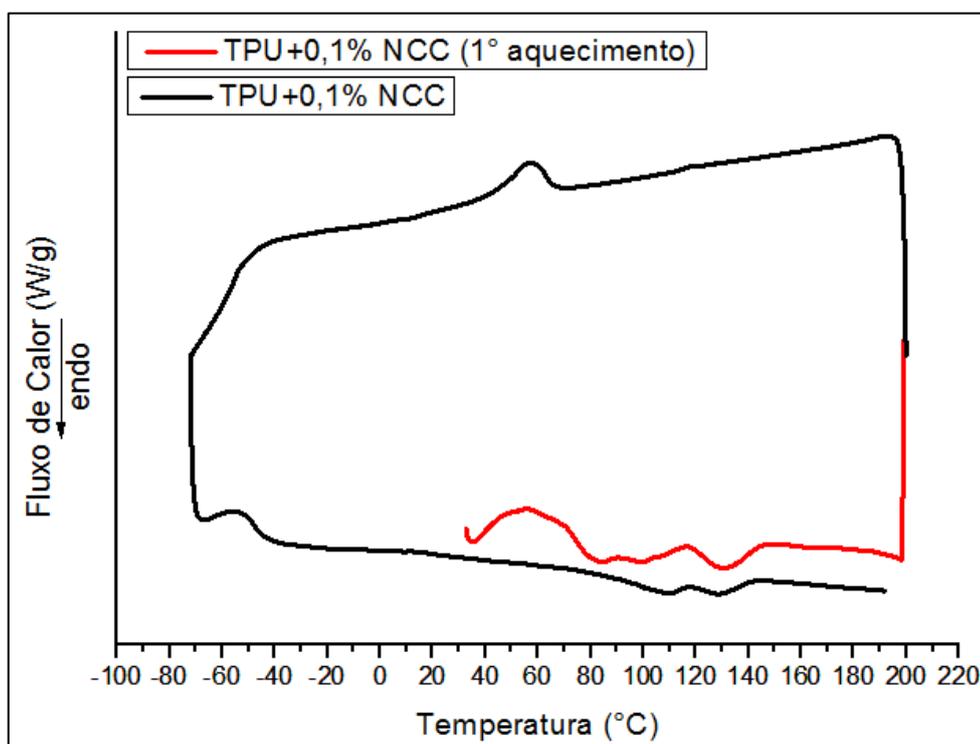
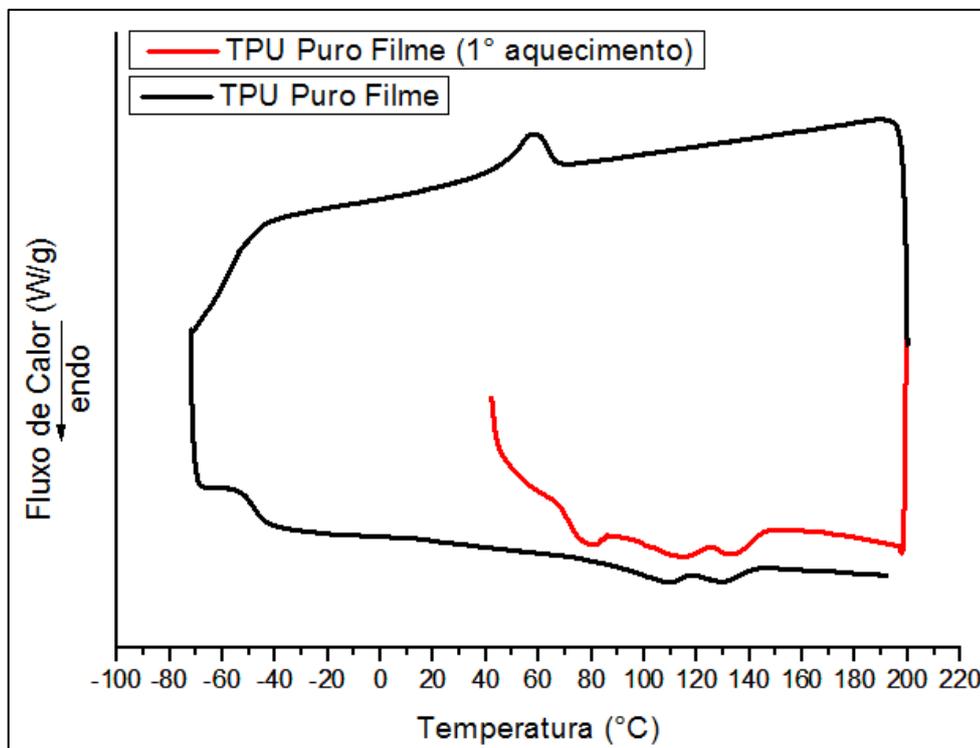


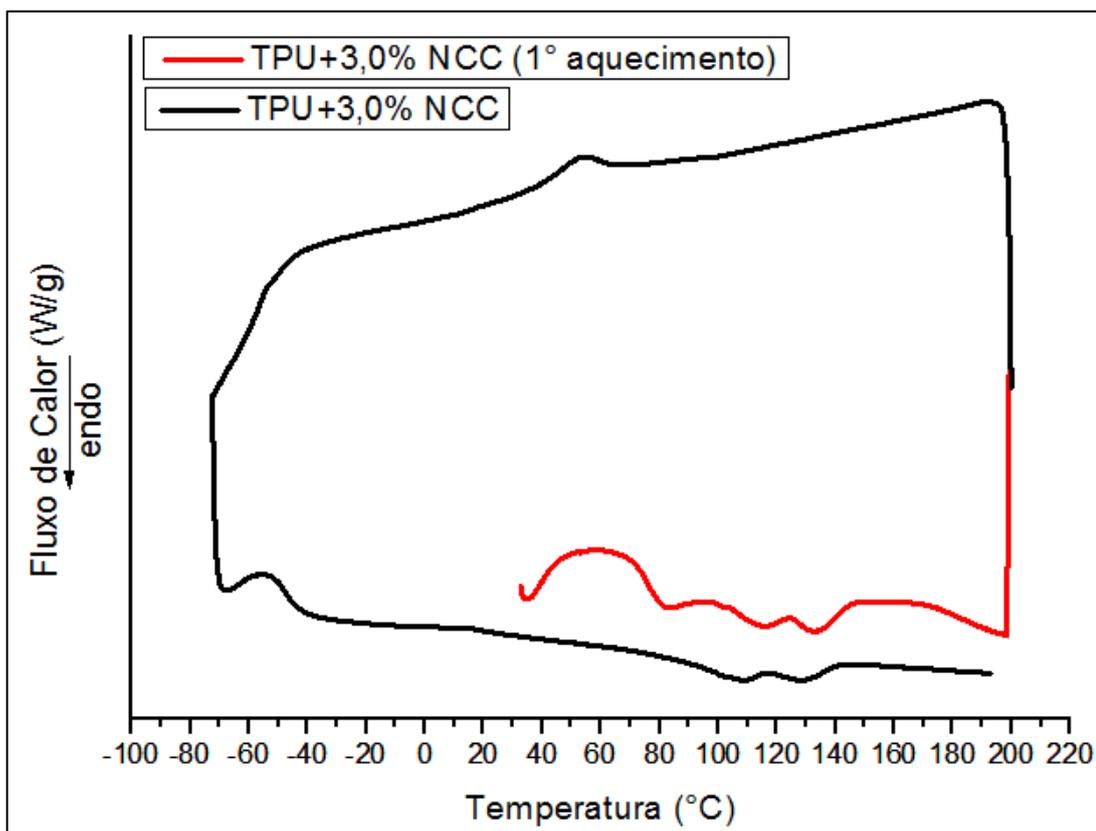
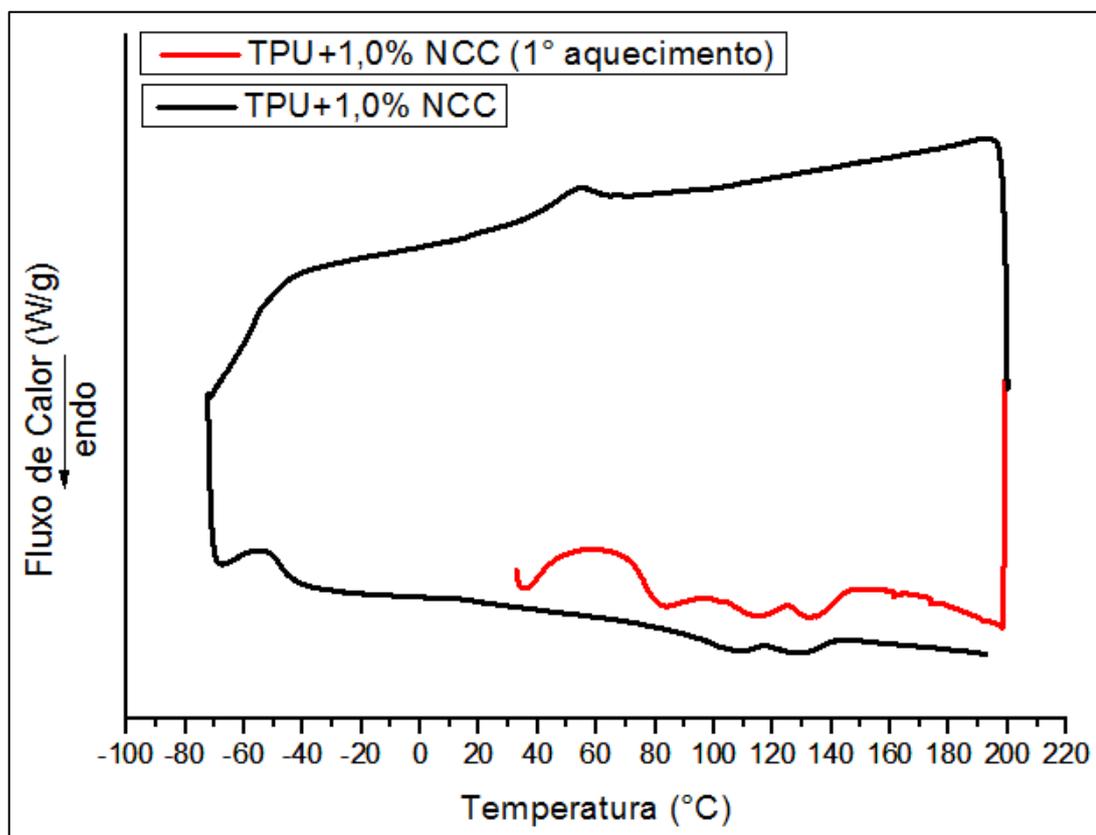


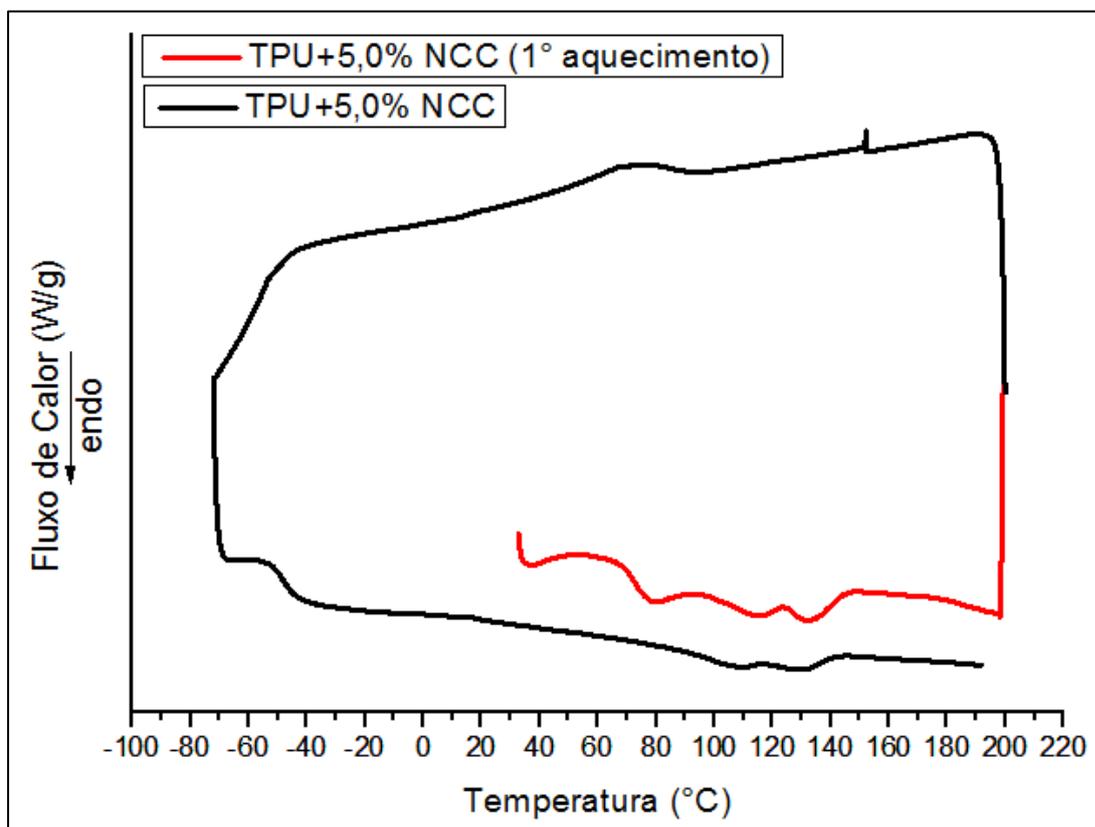
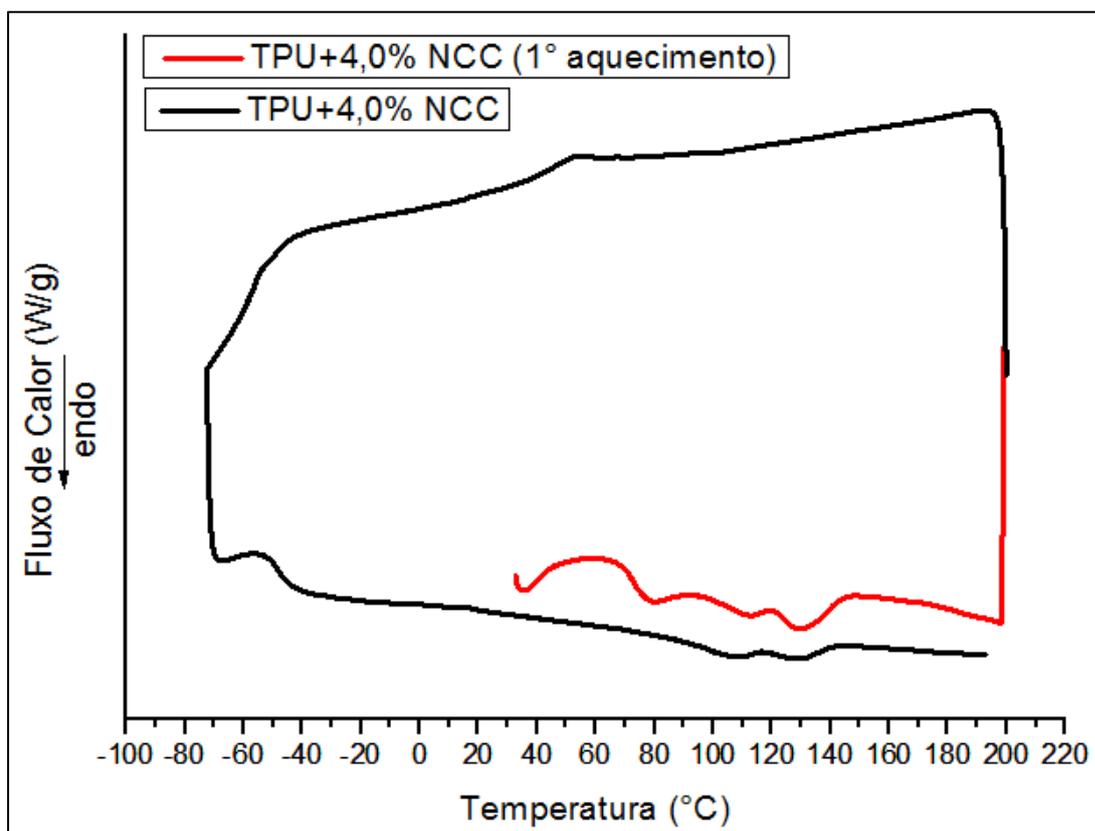


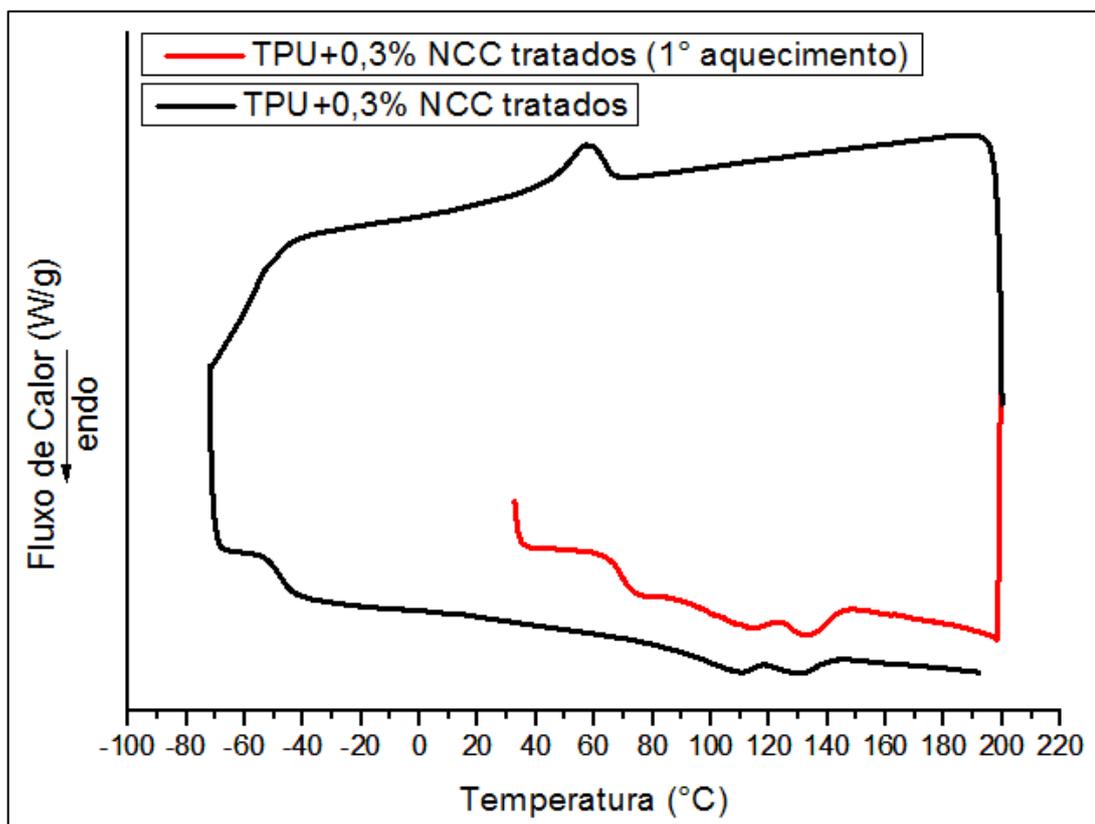
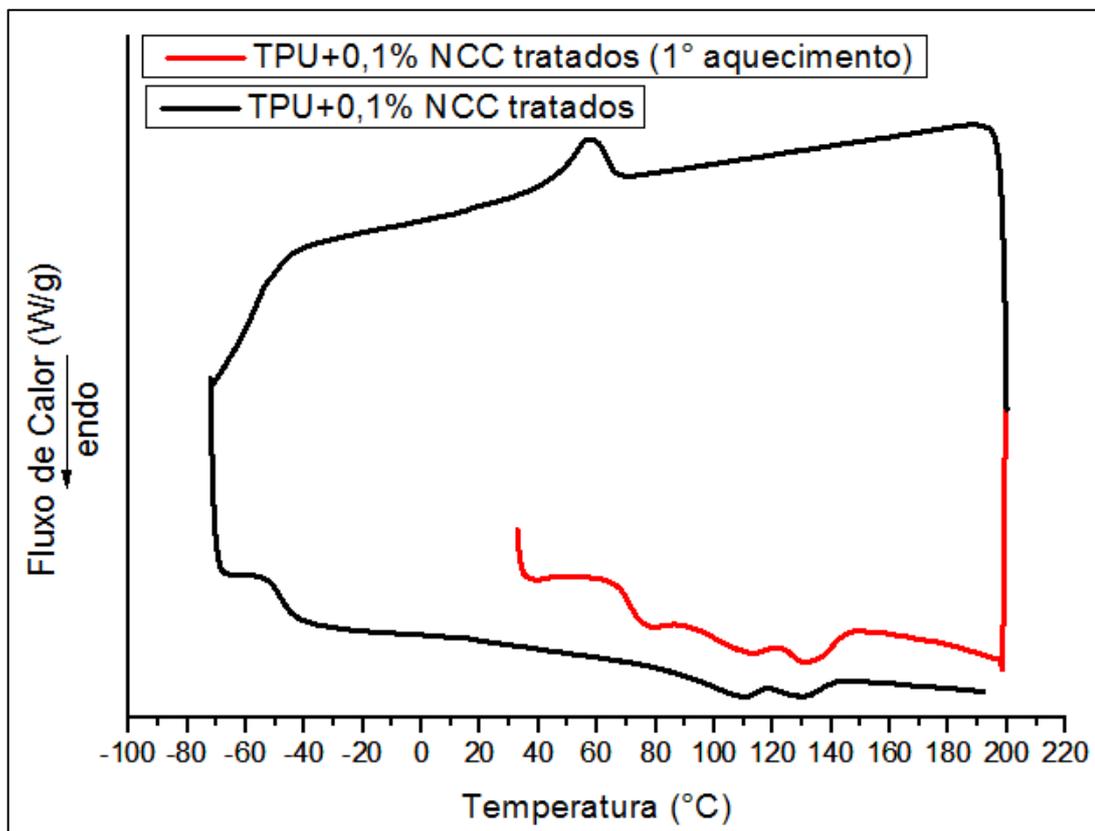
APÊNDICE B

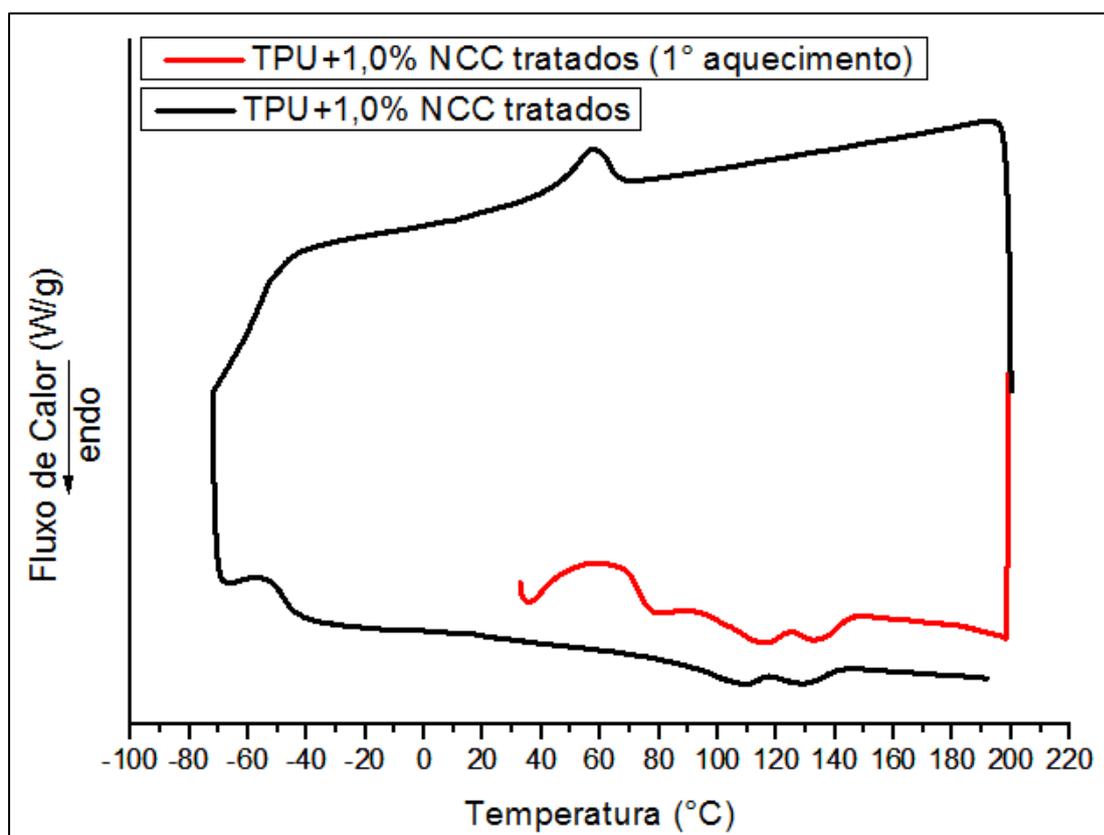
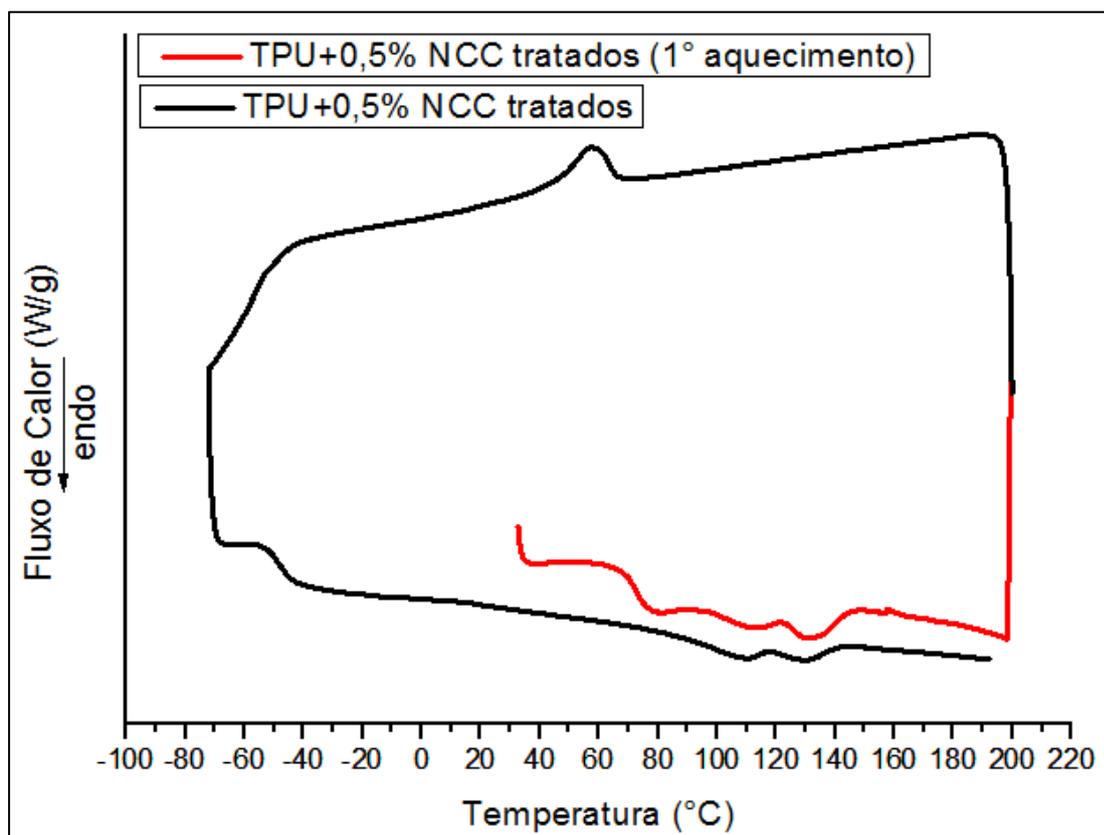
Curvas de DSC dos filmes dos nanocompósitos obtidos por solução.

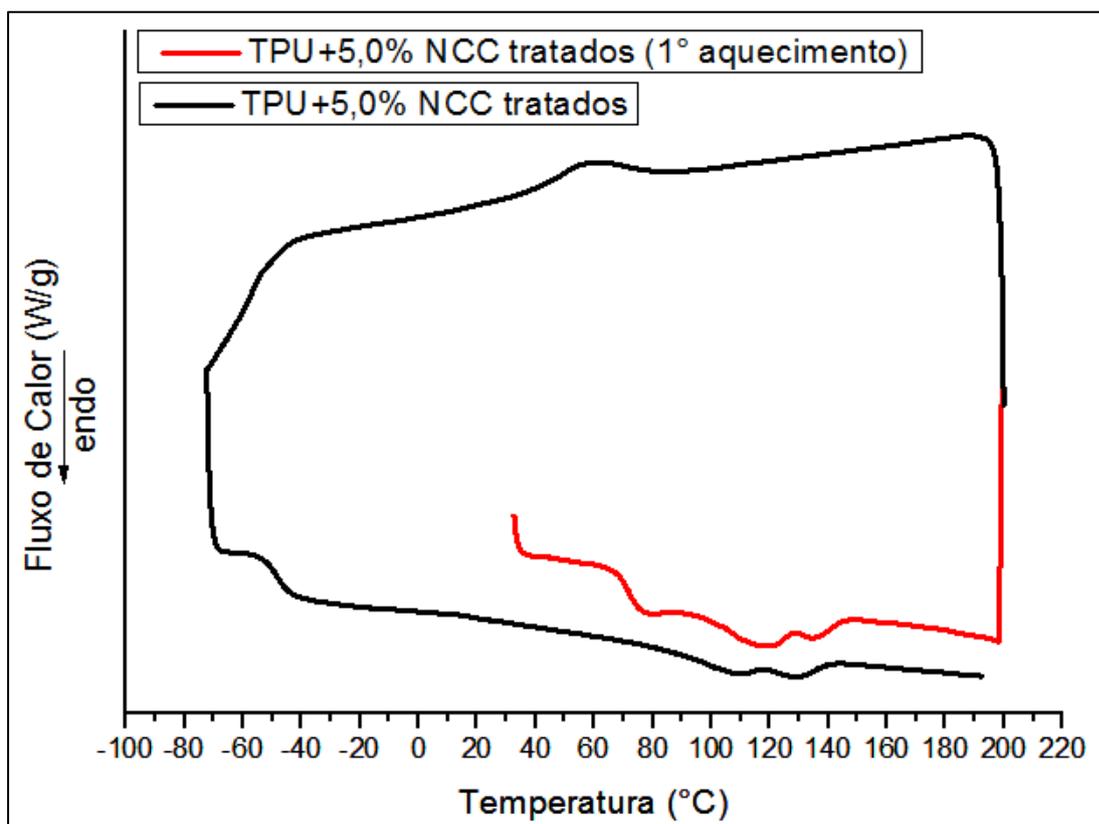












APÊNDICE C

Curvas de análise de SAXS com a correção de Lorentz de $I(q) \cdot q^2$ em relação ao vetor de espalhamento (q) do pélete de TPU e dos filmes obtidos por solução sem e com NCC sem tratamento superficial

