

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

**NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO COMERCIAL E NANOPARTÍCULAS
HÍBRIDAS DE NÚCLEO Fe_3O_4 FUNCIONALIZADO COM CAPA ORGÂNICA
DE POLI(1,4-BUTANODIOL)**

Cibele Carneiro Pessan

São Carlos – SP
2018

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

NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO COMERCIAL E NANOPARTÍCULAS
HÍBRIDAS DE NÚCLEO FE_3O_4 FUNCIONALIZADO COM CAPA ORGÂNICA
DE POLI(1,4-BUTANODIOL)

Cibele Carneiro Pessan

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

Orientador: Dr. Edson Roberto Leite

Co-orientador: Dr. Bruno Henrique Ramos de Lima

Agência Financiadora: FAPESP – Processo: 2016/13191-7

São Carlos – SP

2018

VITAE DA CANDIDATA

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2011)

FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Cibele Carneiro Pessan, realizada em 23/02/2018:

Prof. Dr. Edson Roberto Leite
UFSCar

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini
UFSCar

Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho
USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu orientador Professor Edson Leite e meu coorientador Bruno de Lima por todo apoio, discussões, sugestões e atenção.

Gostaria de agradecer aos técnicos de laboratório de polímeros Lourival, Fernando, Osvaldo C. e Osvaldo Jr. pelo suporte no dia-a-dia do laboratório.

Também agradeço aos amigos do grupo de pesquisa, em especial Everton, William e a equipe da nChemi, Lucas e Tiago, pela troca de ideias e momentos de descontração.

Agradeço a meus pais, Luiz e Izabel e minha irmã, Vanessa, pelo carinho e apoio ao longo do curso e da vida e ao Guilherme, pelo carinho, paciência e suporte diário.

Por fim, agradeço ao PPG-CEM da UFSCar e às agências de fomento CNPq, FAPESP e CAPES pelo suporte financeiro ao projeto de pesquisa. Pela concessão da bolsa de processo número 131365/2016-9, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Pela bolsa de processo número 2016/13191-7, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O uso de nanopartículas inorgânicas em nanocompósitos de polímeros permite ganhos na resistência mecânica assim como atribuição de novas propriedades. Contudo, a adição de nanopartículas funcionalizadas com capa orgânica altera as propriedades do material de forma ainda não plenamente estudada. Este trabalho tem como objetivo analisar a natureza da interação entre nanopartículas funcionalizadas com capa orgânica e a matriz polimérica de adesivo comercial de base poliuretano (Adcote 555) e as consequências sobre as propriedades físico-químicas do adesivo em função do percentual mássico de nanopartículas incorporadas. As nanopartículas foram sintetizadas com núcleo de magnetita e capa orgânica de poli(1,4-butanodiol). A incorporação de nanopartículas foi realizada em dois grupos de concentração: concentrações baixas, de 0,05% até 5,0% em massa, e em altas concentrações, até 90% em massa. Ensaio de tração uniaxial e de DSC permitiram análise do comportamento mecânico e térmico, respectivamente, das composições. Análise de MET e de SAXS permitiram verificação do tamanho dos núcleos e da capa orgânica das nanopartículas, respectivamente. As composições não se comportaram mecanicamente da forma esperada para nanocompósitos convencionais. Ao contrário, a capa orgânica parece ter efeito de camuflagem do núcleo inorgânico e o comportamento mecânico e térmico foi mais fortemente guiado pela contribuição volumétrica da capa orgânica das nanopartículas do que de seus núcleos inorgânicos. Assim, concluiu-se que as propriedades do nanocompósito são regidas pela interfase entre matriz e capa orgânica. A contribuição do núcleo de magnetita foi atribuição de características magnéticas aos nanocompósitos altamente concentrados.

Palavras-chave: Nanocompósitos poliméricos; Nanopartículas inorgânicas funcionalizadas com capa orgânica.

ABSTRACT

NANOCOMPOSITES OF COMMERCIAL POLYURETHANE AND HYBRID NANOPARTICLES OF Fe_3O_4 NUCLEUS AND POLY(1,4-BUTANEDIOL) ORGANIC SHELL

The use of inorganic nanoparticles in polymer nanocomposites allows gain in mechanical resistance and new properties. However, the incorporation of organic layer functionalized nanoparticles alters the material's properties in a not fully understood manner. This work has the objective of analyzing the nature of interaction between the organic layer functionalized nanoparticles and the commercial polyurethane adhesive matrix (Adcote 555) and the consequences over physical-chemical properties in relation to the mass percentage of nanoparticles added. The nanoparticles were synthesized with a magnetite core and a poly(1,4-butanediol) organic shell. The mixtures were divided in two groups: low nanoparticles concentration, from 0,05%wt to 5,0%wt, and highly concentrated, up to 90%wt. Tensile and DSC tests allowed the nanocomposites mechanical and thermal properties analysis, respectively. MET imaging and SAXS analysis allowed to determine inorganic core and organic shell sizes, respectively. The nanocomposites' mechanical behavior wasn't the expected for conventional nanocomposites. On the contrary, the organic shell seems to have a camouflage effect over the inorganic core and the mechanical and thermal behavior seem to be guided more strongly by the volumetric fraction of the nanoparticles organic shell than their inorganic cores. Thus, it was concluded that the nanocomposites' properties are ruled by the interphase between matrix and organic shell. The magnetite core's contribution was to attribute magnetic properties to the highly concentrated nanocomposites.

Keywords: Polymer nanocomposites; Inorganic-organic core-shell nanoparticles.

PUBLICAÇÕES

Apresentação de Trabalho em Congressos

- Apresentação oral na 22ª edição do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais (CBECiMat) do trabalho intitulado “Caracterização de Nanocompósitos de Adesivos Poliméricos”;
- Apresentação oral no XVI SBPMat – Brazil MRS Meeting do trabalho intitulado “Nanocomposites of Polyurethane and Organic shell functionalized nanoparticles”;
- Apresentação de painel no 2017 MRS Fall Meeting do trabalho intitulado “Mechanical Behavior of Highly Concentrated Nanocomposites of Polyurethane and Functionalized Nanoparticles”

Prêmios

- Recebimento de Menção Honrosa pela apresentação oral na 22ª edição do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais (CBECiMat) do trabalho intitulado “Caracterização de Nanocompósitos de Adesivos Poliméricos”

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Justificativa	2
2 SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA	5
2.1 Adesivos.....	5
2.1.1 Adesão	5
2.1.2 Coesão	6
2.1.3 Tipos de Falha de Adesivos	6
2.2 Poliuretanos.....	8
2.3 Nanocompósitos.....	8
2.3.1 Nanocompósitos de Adesivos Poliméricos	9
2.4 Nanopartículas Inorgânicas Funcionalizadas com Capa Orgânica	13
3 OBJETIVOS	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1 Preparação dos Materiais.....	22
4.1.1 Síntese das Nanopartículas.....	22
4.1.2 Preparação dos Nanocompósitos.....	24
4.2 Técnicas de Caracterização	29
4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho	29
4.2.2 Difração de Raios X.....	30
4.2.3 Análise Termogravimétrica	30
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão	30
4.2.6 Tração Uniaxial.....	30
4.2.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC):	31
4.2.8 Espalhamento de Raios X de Baixo Ângulo	32
5 RESULTADOS	33
5.1 Nanopartículas e Dispersão	33
5.1.1 FTIR.....	33
5.1.2 DRX.....	34
5.1.3 TGA	35
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão	36
5.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial	39
5.2 Nanocompósitos.....	40
5.2.1 Análise Termogravimétrica	41
5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial	42
5.2.3 Análise Mecânica	47

5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	52
5.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	53
5.2.6	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo.....	54
6	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	59
7	CONCLUSÕES.....	65
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
	APÊNDICE A.....	73
	APÊNDICE B.....	75
	APÊNDICE C.....	77
	APÊNDICE D.....	79
	APÊNDICE E.....	81
	ANEXO A.....	83

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4-1: Relação dos materiais utilizados.....	21
Tabela 4-2: Composição dos nanocompósitos.	25
Tabela 4-3: Composição das amostras “branco”.	27
Tabela 5-1: Valores de fração mássica das porções orgânica e inorgânica das composições de nanocompósitos de alta concentração em nanopartículas obtidos por análise termogravimétrica.	42
Tabela 5-2: Diferença percentual das temperaturas d e transição vítrea das composições em relação à composição de referência PU.	43
Tabela 5-3: Temperaturas de fusão (T _m) e de cristalização (T _c) observadas para as nanopartículas e para as composições de nanocompósitos de alta concentração.....	46
Tabela 5-4: Valores de tensão e deformação na ruptura e módulo para as composições de NC de baixa concentração em nanopartículas.....	48
Tabela 5-5: Valores de tensão e deformação na ruptura e módulo para as composições branco.	49
Tabela 5-6: Valores de tensão e deformação na ruptura e módulo para as composições de nanocompósitos de alta concentração em nanopartículas....	50
Tabela 5-7: Valores obtidos no ajuste dos pontos da a composição PU-5,0%. 56	
Tabela 6-1: Valores de comprimento e ângulos de ligações covalentes ^[26]	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1: Modos de falha: falha adesiva (i), falha coesiva (ii) e falha do substrato (iii). (Adaptado de norma ASTM D5573 ^[15]).	7
Figura 2-2: Comparação do modulo de Young de epóxi puro e compósito com nanoplaquetas de grafeno ^[18]	10
Figura 2-3: Gráfico de módulo elástico e resistência à tração vs fração mássica de nanopartículas Fe ₃ O ₄ -T ₁₀₀₀ em matriz epóxi reportado por Lima ^[9]	11
Figura 2-4: Comportamento da permeação de vapor d'água do compósito poliuretano com diferentes nanoargilas comerciais reportado por Osman <i>et al</i> (adaptado) ^[19]	12
Figura 2-5: Mecanismo de reação de formação das nanopartículas de MagT1000 apresentado por Lima. ^[9]	14
Figura 2-6: Nanopartículas Inorgânicas Funcionalizadas com Capa Orgânica (a) HRTEM baixa magnificação (b) HRTEM alta magnificação (c) imagem FFT ^[21]	15
Figura 2-7: Esquema da nanopartícula de zircônia funcionalizada com capa orgânica em meio a solvente hexano, tolueno e clorofórmio ^[23]	16
Figura 4-1: (a) Representação da montagem de vidrarias e (b) perfil de aquecimento da síntese de nanopartículas funcionalizadas com capa orgânica.	23
Figura 4-2: Esquematização da correção de quantidade de solvente para as composições de baixa concentração de nanopartículas, sendo: ■ PU, ■ Solvente acetato de etila, ■ Nanopartícula, ■ Solvente THF.	26
Figura 4-3: Esquematização da proporção mássica das composições de nanocompósitos e as composições branco, sendo: ■ PU, ■ Solvente acetato de etila, ■ Núcleo inorgânico, ■ Capa orgânica, ■ THF.....	28
Figura 4-4: Esquematização do corpo de prova de tração de acordo (a) e baseado (b) na norma ASTM D412 ^[25]	31
Figura 5-1: Dispersão de nanopartículas (a) sem campo magnético e (b) sob influência de campo magnético.....	33
Figura 5-2: Espectro na região do infravermelho das nanopartículas sintetizadas.	34

Figura 5-3: Padrão de difração de raios X das nanopartículas.....	35
Figura 5-4: Gráfico de perda de massa das nanopartículas em análise TGA. .	36
Figura 5-5: Imagem de MET das nanopartículas.....	37
Figura 5-6: Gráfico tipo <i>box-plot</i> da distribuição de tamanho de raios dos núcleos das nanopartículas.	38
Figura 5-7: Histograma da distribuição de tamanho de raios dos núcleos das nanopartículas.	38
Figura 5-8: Gráfico de fluxo de calor resultante da análise de DSC para as nanopartículas a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.	39
Figura 5-9: Amostras de nanocompósitos de baixa concentração em massa de nanopartículas.	40
Figura 5-10: Amostras de nanocompósitos de alta concentração em massa de nanopartículas.	40
Figura 5-11: Amostras de composições branco.	40
Figura 5-12: Gráfico de perda de massa das composições de nanocompósito de alta concentração em nanopartículas.	41
Figura 5-13: Gráfico de fluxo de calor resultante da análise de DSC para as composições de baixa concentração em nanopartículas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.	44
Figura 5-14: Gráfico de fluxo de calor resultante da análise de DSC para as composições branco a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.	45
Figura 5-15: Gráfico de fluxo de calor resultante da análise de DSC para a composições de alta concentração em nanocompósitos e para a MagT ₁₀₀₀ a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.....	46
Figura 5-16: Curvas representativas de tensão vs deformação para as composições de NC de baixa concentração de nanopartículas.	48
Figura 5-17: Curvas representativas de tensão vs deformação para as composições branco.....	49
Figura 5-18: Curva de tensão vs deformação para as composições de nanocompósitos de alta concentração de nanopartículas.	50
Figura 5-19: Deformação residual das composições branco e de nanocompósitos em baixa concentração de nanopartículas.	51

Figura 5-20: Imagem de MEV da composição PU-90%. μ	52
Figura 5-21: Imagens de MET da composição PU-5,0% com diferentes magnificações.	53
Figura 5-22: Imagem de MET da composição PU-90%.	54
Figura 5-23: Padrão 2D do espalhamento de raios X em baixo ângulo da amostra PU-5,0%.	55
Figura 5-24: Curva de I vs Q da amostra da composição PU-5,0% e o ajusto da curva de acordo com modelo teórico (em vermelho).	56
Figura 6-1: Curva tensão vs deformação para composições preparadas.	60
Figura 6-2: Tensão de Ruptura vs Deformação de Ruptura	61
Figura 6-3: Esquematização da estrutura da nanopartícula com visão (a) fechada e (b) aberta, expondo o núcleo inorgânico.	62
Figura 6-4: Esquematização da estrutura da capa orgânica com a cadeia totalmente estendida.	63
Figura 6-5: Esquematização da distribuição das nanopartículas na matriz do nanocompósito.	64

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

HRTEM – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*High resolution transmission electron microscopy*)

MagT₁₀₀₀ – Nanopartículas com núcleo inorgânico de magnetita e capa orgânica de Terathane₁₀₀₀ (poli(1,4-butanodiol de massa molar 1000))

NP(s) – nanopartículas(s)

NC(s) – nanocompósitos(s)

Terathane₁₀₀₀ – poli(1,4-butanodiol de massa molar 1000)

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

1.1 Introdução

O uso de substâncias adesivas não é uma tecnologia recente, muito menos uma invenção da humanidade: diversos organismos vivos – animais e plantas – apresentam produção de fluidos para serem utilizados como agentes de adesão. Na história da evolução da humanidade, o uso de adesivos primitivos data desde a idade da pedra e, desde então, o homem vem usando materiais naturais como fonte de materiais adesivos^[1]. Além da modificação de adesivos naturalmente encontrados na natureza, também foram desenvolvidos diversos adesivos sintéticos para suprir novas necessidades – desde escala de produção até desempenho.

A união de substratos com uso de adesivos tem como objetivo criar estruturas que combinem as propriedades estruturais e/ou funcionais de materiais que, isoladamente, não apresentariam tais propriedades e/ou obtenção viável. Os adesivos são versáteis, no sentido que podem ser aplicados de forma pontual, em alternativa ao uso de pregos, parafusos ou soldas, por exemplo, proporcionando leveza e rapidez na montagem de estruturas na indústria civil, automobilística, aeroespacial e biomédica, entre tantas outras, ou, ao contrário, de forma contínua, possibilitando a união de grandes áreas superficiais na indústria de embalagens, células fotovoltaicas, filmes funcionais e membranas multicamadas^[2-6].

Como consequência, o adesivo se torna parte fundamental da estrutura resultante, pois deve garantir estabilidade estrutural e funcional do componente. Com isso, em diversas aplicações de adesivos é exigido alto nível de resistência mecânica e química da fase adesiva. Além disso, o aparecimento incessante de novas áreas de aplicação da tecnologia e a diversificada disponibilidade de materiais estruturais trazem novos desafios para a tecnologia de união de materiais^[2].

Portanto, os desafios para união de materiais com adesivos se concentram em dois pontos principais: a interface de adesão, isto é, a afinidade entre substrato e aderente, e a resistência do material adesivo. Para a otimização

do primeiro fator, estuda-se conjuntamente o tratamento das superfícies dos substratos e a melhoria da adesividade e molhabilidade do adesivo^[3-7], enquanto que para o segundo fator estuda-se a melhoria na resistência química e mecânica do adesivo^[2,8,9].

O uso de nanopartículas de óxidos metálicos funcionalizadas, ou seja, que apresentam moléculas orgânicas ligadas à sua superfície, pode proporcionar o desenvolvimento de adesivos com melhores propriedades ou mesmo novas propriedades que não seriam alcançadas com cargas nanométricas convencionais.

Para que um nanocompósito com nanopartículas funcionalizadas com capa orgânica seja homogêneo é necessário que a matriz polimérica e a capa orgânica sejam compatíveis^[9]. Assim, a escolha do adesivo utilizado é vinculada à escolha da capa orgânica sintetizada, ou vice-versa.

1.2 Justificativa

Diversas aplicações de engenharia vêm se tornando mais exigentes, com solicitações em níveis mais elevados e aplicações em ambientes mais agressivos. Com isso, mecanismos de fortalecimento dos ligantes são buscados com muito interesse pela indústria^[2] e por institutos de pesquisa internacionalmente renomados, como Instituto Max Planck e Fraunhofer.

O desenvolvimento de compósitos de adesivos poliméricos com nanocargas vem sendo buscado, pois permite a promoção de ganhos na resistência mecânica e química, além de possibilitar ganhos em molhabilidade e novas funcionalidades para o material em função das cargas adicionadas à matriz polimérica. Contudo, a adição de cargas não convencionais na matriz polimérica resulta em efeitos diferenciados – caso das nanopartículas funcionalizadas com capa orgânica.

Quando a capa orgânica e a matriz polimérica são compatíveis, há a formação de uma região de interação, cuja dimensão e alcance depende do nível de afinidade entre as moléculas da matriz e da capa orgânica e do volume da capa orgânica. Assim, essa região de interação pode ser considerada uma interface ou interfase, dependendo do seu tamanho e influência sobre o

nanocompósitos. Quando o volume desta região é significativamente maior que o volume da porção inorgânica da nanopartícula, ocorre um fenômeno de “camuflagem”, através do qual a matriz não interage diretamente com a porção inorgânica e as propriedades do nanocompósito passam a ser controladas majoritariamente pela interfase capa orgânica/matriz^[9].

Assim, o uso de nanopartículas inorgânicas funcionalizadas com capa orgânica altamente compatível com a matriz polimérica permite atribuir funcionalidades ao nanocompósito e alterações customizadas das propriedades mecânicas e físico-químicas.

Mais importante, o entendimento do funcionamento dos nanocompósitos com nanopartículas funcionalizadas com capa orgânica é de grande importância para compreensão de uma nova categoria de nanocompósitos.

2 SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA

2.1 Adesivos

A norma ASTM D907 define adesivo como substância capaz de manter dois materiais unidos pela superfície de adesão. Tem a função de unir duas superfícies distintas, de composição química e/ou formato e/ou função distintos, criando uma estrutura que combina propriedades e/ou funcionalidades que não seriam possíveis e/ou viáveis de serem obtidas de outra maneira^[10].

Há diversos tipos de adesivos utilizados na indústria civil, automobilística, e de embalagens. Em sua grande maioria são adesivos fenólicos, epoxídicos e uretânicos. A escolha do adesivo leva em conta os substratos a serem unidos, nível de exigência e restrições normativas da aplicação final, a velocidade de montagem e, obviamente, disponibilidade e custo de matéria-prima^[11].

As propriedades determinantes de um adesivo são adesão e coesão, de modo que para um adesivo exercer sua função corretamente, ele deve apresentar um equilíbrio adequado de forças. Enquanto a adesividade é a capacidade de um material aderir-se a outra superfície, a coesividade é a capacidade do material manter sua integridade estrutural.

Essas propriedades são antagônicas de maneira que, como em uma balança, o aumento de um fator ocorre em detrimento do outro. Portanto, as duas propriedades devem ser equilibradas de acordo com a aplicação final do adesivo. Os estudos buscam otimizar simultaneamente ambas características para obtenção de um melhor balanço de propriedades.

2.1.1 Adesão

São diversos os mecanismos para que ocorra a adesão e, muitas vezes, vários mecanismos ocorrem simultaneamente. A adesão por ancoragem mecânica é o mecanismo mais comum e ocorre na presença de substratos porosos ou rugosos, pelos quais o adesivo penetra e, após cura/secagem, tem-se a união mecânica dos substratos^[12-14]. Analogamente, em casos específicos, pode ocorrer difusão entre as macromoléculas de adesivo e de substratos. O mecanismo de adesão por difusão molecular ocorre quando adesivo e substrato

são solúveis entre si, após cura/secagem, tem-se também a união mecânica dos substratos. esses eventos contribuem grandemente para a força de adesão, pois aumentam a interface de adesão entre substrato e adesivo [1,12].

A adesão não é uma característica inerente ao material. Depende do adesivo e da natureza dos substratos.

2.1.2 Coesão

A norma ASTM D907 define coesão como “o estado no qual os constituintes da massa de um material se mantem juntos por forças químicas ou físicas”[10]. As forças moleculares envolvidas na coesão de um material adesivo são ligações químicas intramoleculares, ligações químicas intermoleculares do tipo *crosslinking*, interações intermoleculares de segunda ordem e intertravamento mecânico entre as moléculas do adesivo[12].

Assim, a coesão de um adesivo polimérico depende de sua estrutura química, que determina as forças intra e intermoleculares, e das condições de uso, i.e., da temperatura de utilização, que impacta diretamente na mobilidade das macromoléculas poliméricas e, portanto, no travamento mecânico e interações intermoleculares de segunda ordem, e do ambiente de utilização, que pode impactar na estrutura química do material ao longo do tempo de exposição, caso seja de natureza agressiva ao material polimérico.

2.1.3 Tipos de Falha de Adesivos

Como mencionado, a resistência da estrutura resultante da união de adesiva de dois corpos depende das propriedades dos três componentes envolvidos na união (substratos e adesivo). Portanto, na ocasião de uma falha devido à solicitação do sistema unido por adesivo, a análise da superfície de falha permite verificação da causa provável da falha, ou seja, qual ou quais componentes tiveram maior contribuição para a ocorrência da falha.

Existem três principais tipos de falha, exemplificados na

Figura 2-1 a seguir. A falha adesiva ocorre quando há ruptura na interface entre adesivo e aderente. Isto indica que a força de solicitação ultrapassa a força

de adesão entre os dois componentes, resultando em falha na qual todo o volume de adesivo permanece na superfície de apenas um aderente, em dada área de análise.

Contrariamente, a falha coesiva ocorre quando a força de sollicitação ultrapassa a força de coesão do adesivo, gerando ruptura no interior do material, de modo que o adesivo permanece na superfície de ambos os aderentes.

Enquanto a falha coesiva depende apenas das propriedades do adesivo, a falha adesiva depende da qualidade da interface entre adesivo e aderente, ou seja, das propriedades do adesivo, do aderente e da superfície do aderente.

Também é possível ocorrer falha do substrato, na qual o adesivo e a interface entre adesivo-aderente são capazes de suportar a sollicitação enquanto o substrato fratura. Neste caso, o componente estrutural limitante é o aderente [15].

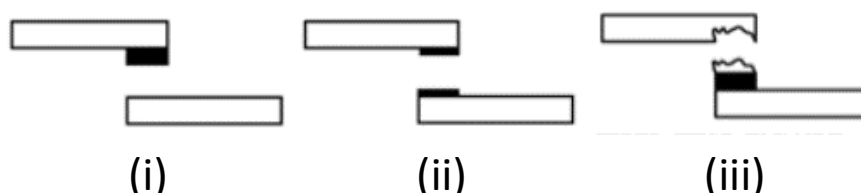


Figura 2-1: Modos de falha: falha adesiva (i), falha coesiva (ii) e falha do substrato (iii). (Adaptado de norma ASTM D5573^[15]).

Oriunda das teorias de mecanismos de adesão, a teoria da camada de contorno fraca (*Weak Boundary Layer*) aponta que a falha em uniões adesivas tende a ocorrer mais próxima a interface adesivo-aderente, pois nessa região a característica de adesividade é predominante e a força coesiva do adesivo é menor. Devido a isso, há a necessidade de melhorar a resistência mecânica de adesivos, sem comprometer a adesividade^[1,2,11].

2.2 Poliuretanos

Os poliuretanos são usados no formato de espumas rígidas e flexíveis, fibras, elastômeros e cobrimentos. O componente estrutural característico é a ligação uretânica -NHCOO-, formada pela polimerização em etapas entre os componentes diisocianato e álcool.

A diferença entre poliuretanos flexíveis e elastoméricos com os mais rígidos e termorrígidos está na proporção dos grupos diisocianatos na composição. O excesso de grupos cianatos no pré-polímero reagem com a umidade e geram maior densidade de ligações cruzadas^[16].

2.3 Nanocompósitos

Compósitos são materiais multifásicos, compostos por ao menos dois materiais que diferem na natureza de sua composição química e/ou em sua forma, essencialmente insolúveis entre si, unidos para obter propriedades que não seriam possíveis de serem atingidas pelos componentes de forma individual. Exemplos clássicos são polímeros reforçados com fibras de vidro ou fibras naturais.

A grande vantagem desde materiais sobre seus componentes utilizados de forma individual é a união das propriedades de interesse de cada constituinte para uma dada aplicação, por exemplo a união de uma matriz leve com reforço de alta rigidez e resistência mecânica^[13].

Os nanocompósitos são uma classe especial de materiais compósitos na qual as cargas dispersas na matriz apresentam ao menos uma dimensão na escala nanométrica, isto é, ao menos uma dimensão das partículas deve ser inferior à 100 nanômetros. Essa particularidade é responsável pela dependência não linear na melhoria das propriedades do nanocompósito com o aumento da fração volumétrica do reforço na matriz^[17].

2.3.1 Nanocompósitos de Adesivos Poliméricos

Seguindo a tendência atual de desenvolvimento de nanocompósitos, há cerca de 20 anos vem sendo estudado efeito da presença de nanopartículas em adesivos, em busca de sistemas mais eficientes.

Além dos efeitos esperados da adição de nanopartículas a matrizes poliméricas, como a melhoria simultânea da rigidez e tenacidade do material, é possível obter outros efeitos interessantes. Foi observada melhoria em propriedades térmicas e elétricas com a adição de nanotubos de carbono e nanopartículas metálicas. Por outro lado, nanopartículas de prata promoveram efeito bactericida, o que possibilitaria diversas aplicações na área médica. Outras nanopartículas, como nanoargilas e nanossílicas, atuaram como modificadores reológicos, promoveram maior durabilidade do adesivo e maior barreira à penetração de gases. Alternativamente, as nanopartículas agiram como adesivo entre duas camadas de géis poliméricos pela adsorção de macromoléculas em sua superfície.

Shadlou *et al* apontaram que o maior desafio para preparação dos nanocompósitos é garantir uma boa dispersão das partículas na matriz polimérica, uma vez que, devido a elevada área superficial, há tendência de aproximação das nanopartículas e formação de agregados e os métodos para dispersão podem danificar as nanopartículas^[2].

Contudo, Lima demonstrou que nanopartículas inorgânicas funcionalizadas com capa orgânica permitem ótima dispersão em solventes e em polímeros em solução e/ou líquidos, antes da etapa de cura, com simples agitação mecânica e sem danificar as nanopartículas^[9].

Aumento da rigidez da matriz de epóxi foi reportada por Shadlou *et al* após adição de nanoplaquetas de grafeno. Na maior parte dos casos estudados, ocorreu melhoria na resistência à tração e ao cisalhamento, isto é, aumentou a coesividade dos adesivos^[18]. A Figura 2-2 exhibe resultados reportados para módulo elástico de composições de epóxi com diferentes porcentagens mássicas de nanoplaquetas de grafeno.

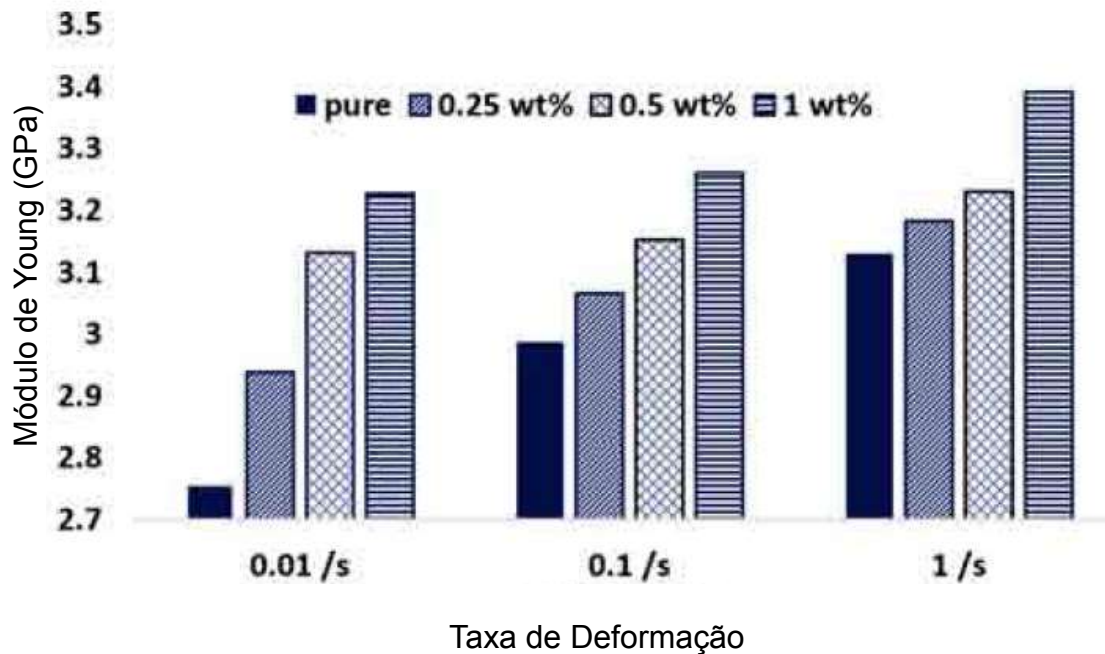


Figura 2-2: Comparação do módulo de Young de epóxi puro e compósito com nanoplaquetas de grafeno^[18].

Comportamento semelhante foi observado por Lima, que reportou redução da máxima deformação atingida em ensaio de tração em paralelo ao aumento do módulo elástico e resistência à tração^[9]. A Figura 2-3 apresenta gráficos da evolução do módulo elástico e da resistência à tração de nanocompósitos de epóxi em função do aumento da fração mássica de nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas com capa orgânica de poli(1,4-butanodiol).

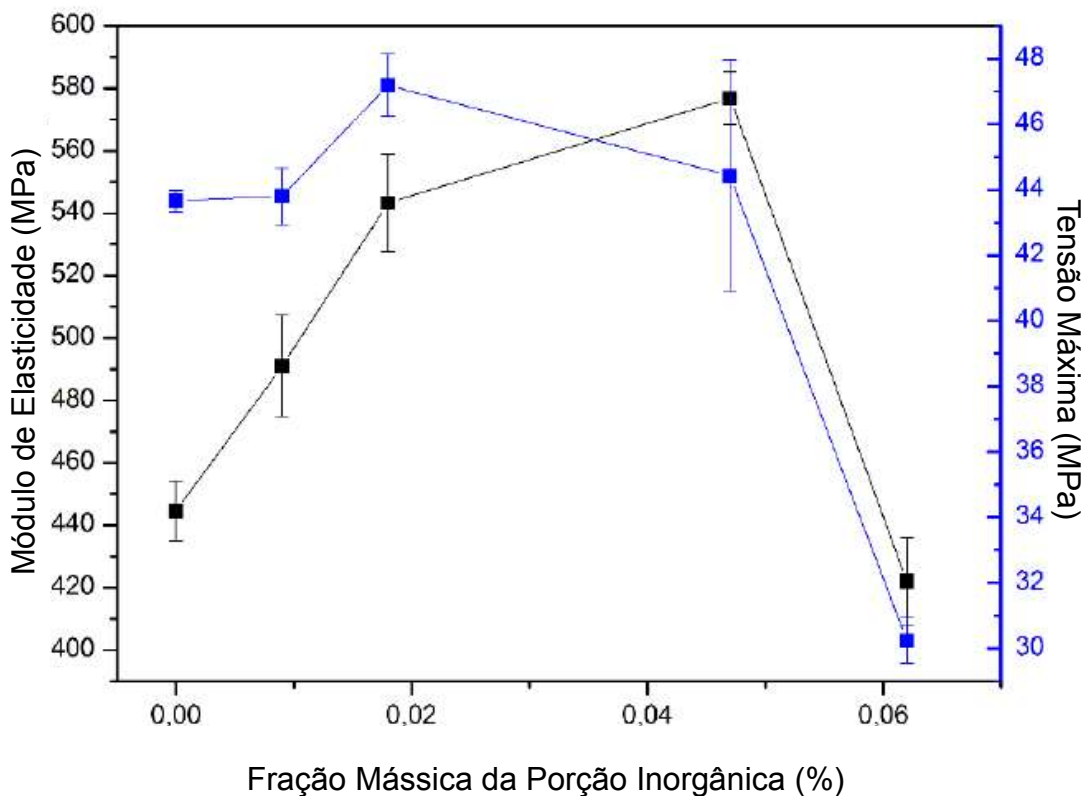


Figura 2-3: Gráfico de módulo elástico e resistência à tração vs fração mássica de nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-T}_{1000}$ em matriz epóxi reportado por Lima^[9].

Osman *et al* apontaram que a incorporação de nanopartículas planares (nano placas de argila esfoliadas) promoveram barreira à permeação de gases através do filme de adesivo de poliuretano, em valores de fração volumétrica baixos o suficiente para não prejudicar as características ópticas dos filmes, o que é de interesse da indústria de embalagens^[19]. A Figura 2-4 apresenta o comportamento de barreira a vapores de água de compósitos de poliuretano com nanoargilas comerciais.

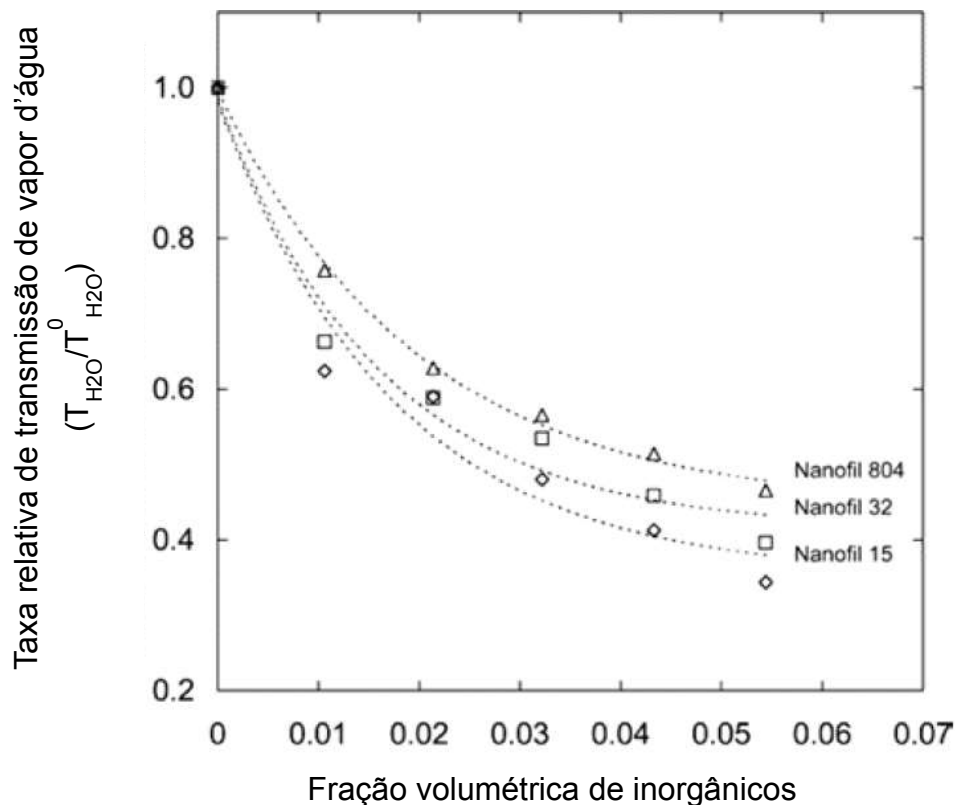


Figura 2-4: Comportamento da permeação de vapor d'água do compósito poliuretano com diferentes nanoargilas comerciais reportado por Osman *et al* (adaptado)^[19].

A redução da permeabilidade a gases implica na maior resistência a condições de calor e umidade. Como consequência, pela combinação de melhoria das propriedades de tenacidade e permeabilidade, juntas unidas por adesivos apresentariam maior durabilidade no uso e embalagens multicamadas somariam ganhos na eficiência da proteção e tempo de prateleira de alimentos, uma vez que uma nova camada protetiva a gases teria sido adicionada.

Em outro estudo relacionado, a presença de nanopartículas reduziu a tensão superficial do adesivo e, portanto, melhorou a molhabilidade^[2]. Isto permite otimizar a interface de adesão entre adesivo e substrato, pois melhora a adesividade do material.

A ação adesiva de nanopartículas em géis poliméricos, apresentada por Rose *et al*, ocorre pela adsorção dos segmentos das cadeias na superfície das nanopartículas, levando à junção das camadas poliméricas. Em contrapartida,

durante solicitação mecânica, a estrutura apresenta boa resistência devido ao processo de dessorção, no qual a energia é dissipada no processo de reorganização estrutural e, portanto, a fratura é adiada^[20]. Assim, as nanopartículas foram capazes de elevar a coesão da junção adesiva pois reduzem o movimento de avanço da fratura através da reversibilidade do processo de adsorção-dessorção.

2.4 Nanopartículas Inorgânicas Funcionalizadas com Capa Orgânica

Foram desenvolvidas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da UFSCar rotas de obtenção de nanopartículas inorgânicas funcionalizadas com capa orgânica. A capa orgânica, dependendo dos reagentes e rota de síntese empregada, age como micelas de um surfactante e promove uma suspensão coloidal das nanopartículas em solvente polar e/ou apolar de acordo com sua natureza química^[21].

As nanopartículas de magnetita são obtidas através da reação de termodecomposição do Acetilacetato de Ferro (III) em meio aos reagentes que servirão de solvente para a reação e precursores da capa orgânica. Após a síntese, a mistura é lavada e as nanopartículas são separadas para então formação de sistema coloidal em solvente.

A Figura 2-5 apresenta o mecanismo de reação de formação das nanopartículas proposto por Lima, na qual o acetilacetato de ferro(III) é transformado Fe_3O_4 . A ligação entre o poli(1,4butanodiol) e óxido de ferro se dá entre os grupos hidroxila na superfície dos núcleos inorgânicos e o ácido carboxílico na ponta de cadeia do poli(1,4-butanodiol).

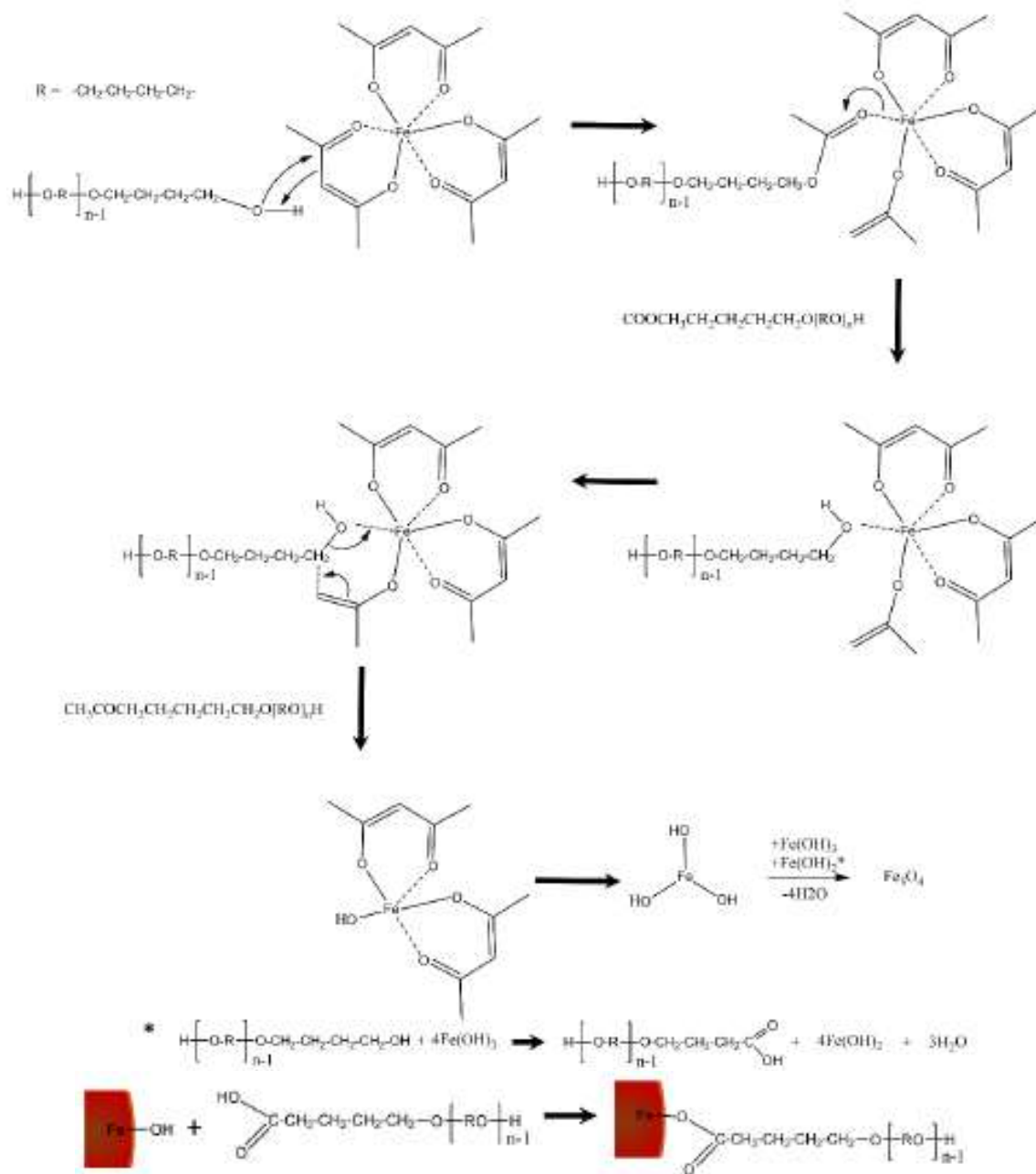


Figura 2-5: Mecanismo de reação de formação das nanopartículas de MagT1000 apresentado por Lima.^[9]

A Figura 2-6 apresenta imagens de MET das nanopartículas sintetizadas.

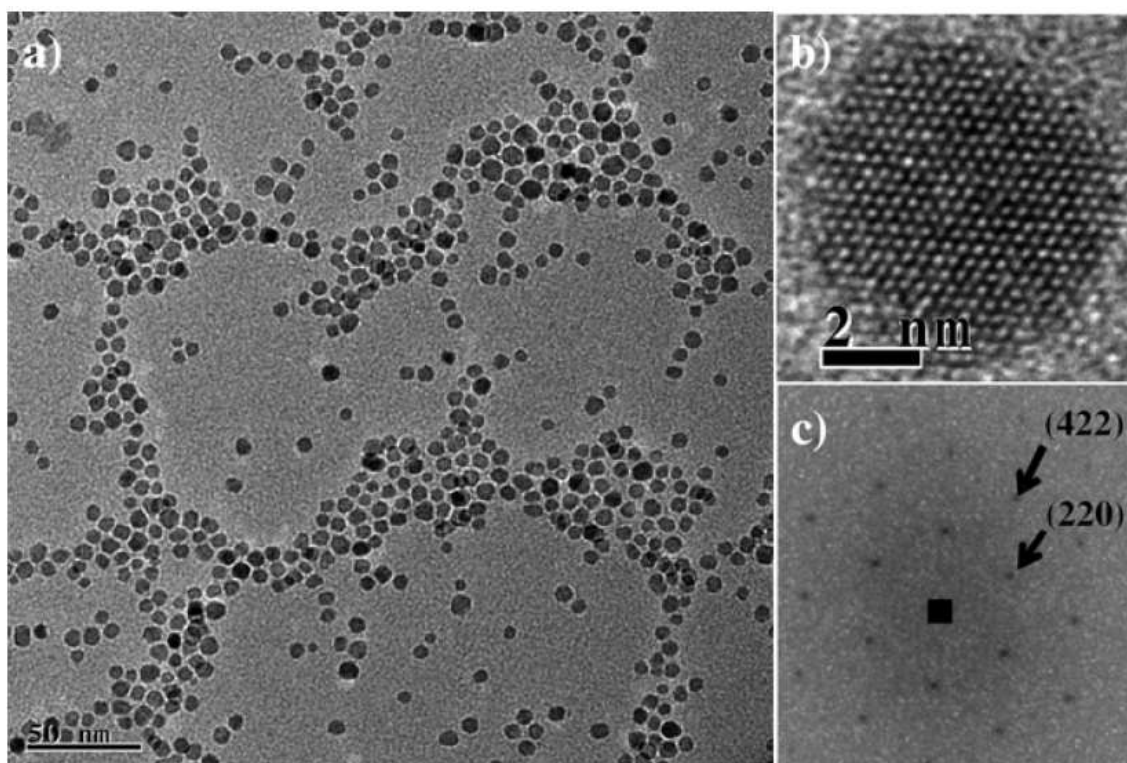


Figura 2-6: Nanopartículas Inorgânicas Funcionalizadas com Capa Orgânica (a) HRTEM baixa magnificação (b) HRTEM alta magnificação (c) imagem FFT^[21].

Gonçalves *et al* demonstraram que o precursor da capa orgânica determina a polaridade ideal do meio de dispersão das nanopartículas, uma vez que as nanopartículas com capa orgânica composta de cadeias hidrofílicas formam sistemas coloidais em meio aquoso/solventes polares e decantam em meios apolares, enquanto o inverso ocorre para nanopartículas cuja capa orgânica é composta de cadeias de natureza hidrofóbica^[21,22].

Lima demonstrou que as nanopartículas funcionalizadas em capa orgânica apresentaram ótima dispersão em meio a solvente e ao polímero em etapa anterior à cura do adesivo devido à afinidade das moléculas da capa orgânica com o meio de dispersão. Com isso, devido ao comportamento magnético da magnetita, ao interagir com um campo magnético, a dispersão se comporta como um ferro-fluido, isto é, todo o volume líquido se movimenta de

acordo com o campo magnético aplicado, sem que ocorra decantação das nanopartículas funcionalizadas, que são mantidas em condição de dispersão^[9].

Ferreira analisou as nanopartículas de zircônia funcionalizadas com capa orgânica de ácido oleico através de técnicas de MET, SAXS e viscosimetria para determinar os volumes das frações orgânica e inorgânica da nanopartícula. A Figura 2-7 apresenta a esquematização dos volumes das frações orgânica e inorgânica na nanopartícula de zircônia em meio a diferentes solventes^[23].

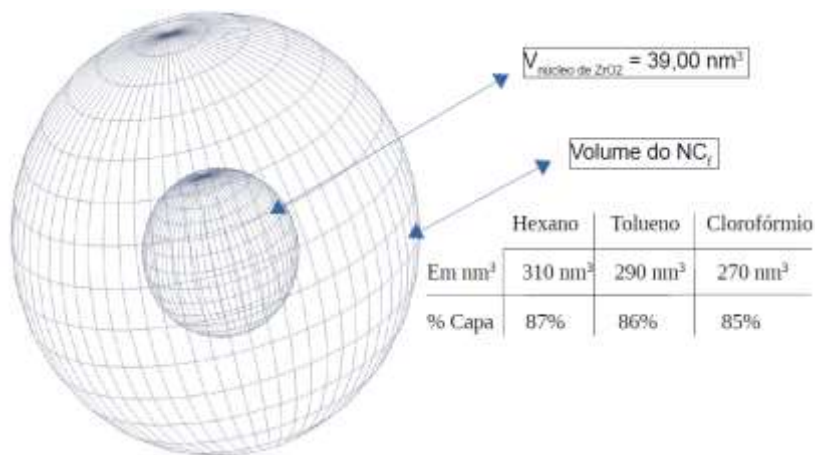


Figura 2-7: Esquema da nanopartícula de zircônia funcionalizada com capa orgânica em meio a solvente hexano, tolueno e clorofórmio^[23].

Os resultados mostram que o volume da capa orgânica pode alcançar 87% do volume total da nanopartícula em meio a solventes com alta compatibilidade^[23].

A qualidade da dispersão das nanopartículas é um indicativo da conformação das cadeias na superfície da nanopartícula, porém a partir das medidas de MET e SAXS é possível saber a fração volumétrica da capa orgânica das nanopartículas funcionalizadas com capa orgânica. Assim é possível afirmar a conformação das moléculas da capa orgânica, desde que a estrutura da capa seja conhecida.

De Gennes discursou sobre os modelos de conformação, hoje conhecidos como *mushroom* e *brush*, para moléculas funcionalizadas a uma superfície e a relação do tipo de conformação com a densidade de funcionalização superficial^[24].

Dessa maneira, as nanopartículas funcionalizadas em capa orgânica apresentam características muito interessantes. Primeiramente, se bem dispersas em solvente, permitem um desvio de uma das maiores dificuldades na preparação de nanocompósitos: a dispersão de cargas na matriz. Em segundo lugar, se a capa orgânica apresentar compatibilidade com a matriz polimérica sua conformação será tipo *brush*, as nanopartículas estarão bem distribuídas em meio a matriz.

Além disso, as nanopartículas com núcleo de magnetita apresentam propriedades magnéticas que, combinadas à capacidade de dispersão das nanopartículas, permitem atribuir novas funcionalidades ao adesivo, tanto no momento de sua aplicação em superfícies quanto durante sua utilização.

3 OBJETIVOS

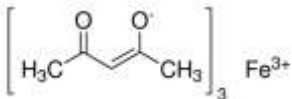

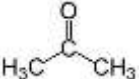
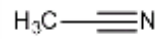

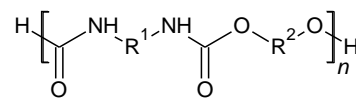
Este trabalho tem como objetivo entender a natureza da interação entre nanopartículas de Fe_3O_4 de fase magnetita funcionalizadas com capa orgânica de poli(1,4-butanodiol) e a matriz polimérica do adesivo comercial de base poliuretano e as consequências sobre as propriedades físico-químicas dos nanocompósitos em função do percentual mássico de nanopartículas incorporadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese das nanopartículas funcionalizadas com capa orgânica, a preparação dos nanocompósitos e a caracterização dos materiais produzidos foi realizada utilizando a infraestrutura disponível no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar e no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), ligado ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) do Departamento de Química da UFSCar.

A relação dos materiais utilizados neste trabalho está apresentada na tabela a seguir, juntamente com os respectivos fornecedores e estruturas químicas.

Tabela 4-1: Relação dos materiais utilizados.

Nome Comercial	Fornecedor	CAS Number	Estrutura Química
Acetilacetionato de Ferro(III), 97%	Sigma-Aldrich	14024-18-1	
Terathane1000 poli(1,4-butanodiol) Mn~1000	Sigma-Aldrich	25190-06-1	
Acetona P.A.-A.C.S. PM 58,08	Synth	67-64-1	
Acetonitrila P.A.I.-A.C.S.	PANREAC	75-05-8	
Tetrahidrofurano	Tedia	109-99-9	
Adcote 555	Dow Chemical	NA	

Segundo informações do fabricante, o Terathane1000 apresenta ponto de fusão entre 25 e 33 °C.

O produto Adcote 555, segundo informações fornecidas pelo fabricante, é um adesivo monocomponente de poliuretano-poliéster terminado em isocianato a base de solvente acetato de etila com alto conteúdo de sólidos (70%). O tempo de cura indicado é de 3 a 5 dias a 21 °C.

4.1 Preparação dos Materiais

4.1.1 Síntese das Nanopartículas

As nanopartículas foram produzidas de acordo com rota de síntese – desenvolvida pelo grupo de pesquisa em trabalhos anteriores – baseada na termodecomposição do acetilacetonato de ferro (III) em poli(1,4-butanodiol), que age como meio para reação e fonte de moléculas para a capa orgânica^[9].

A síntese ocorre em duas etapas, ambas sob fluxo de nitrogênio e agitação. Inicialmente o meio reacional, contendo 60 gramas de acetilacetonato de ferro(III) e 500 ml de poli(1,4-butanodiol), é aquecido e mantido a 110 °C por 30 minutos, em seguida levado a 200 °C e mantido por 30 minutos e, finalmente, mantido a 260 °C por 90 minutos. Após o resfriamento da reação mais 60 gramas de acetilacetonato de ferro(III) foram adicionados ao meio reacional que, então, foi submetido ao mesmo perfil de aquecimento.

A Figura 4-1 a seguir apresenta esquematização da montagem das vidrarias para a síntese de nanopartículas e o perfil de aquecimento utilizado.

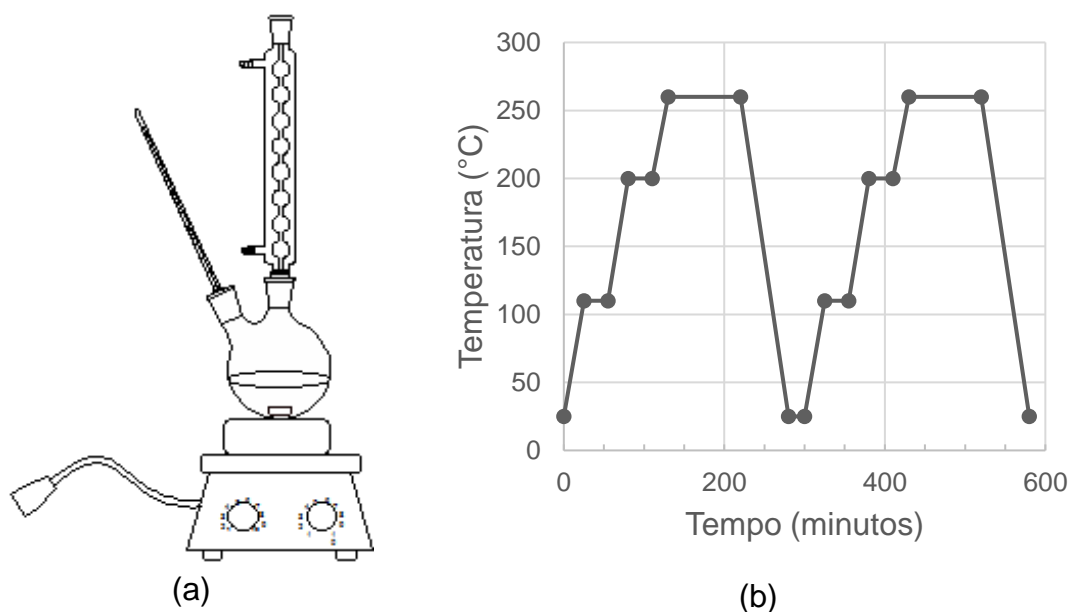


Figura 4-1: (a) Representação da montagem de vidrarias e (b) perfil de aquecimento da síntese de nanopartículas funcionalizadas com capa orgânica.

Após a síntese, o produto foi lavado com solução de acetona e acetonitrila 3:1 para separação de componentes não reagidos. As nanopartículas precipitam em meio à solução e, com auxílio de imã, o produto foi separado. Então, o solvente THF foi adicionado ao material retido no frasco com auxílio do imã para manter as nanopartículas em dispersão coloidal. Com auxílio do imã, quaisquer partículas instáveis na dispersão em THF foram removidas para garantir que a dispersão resultante fosse estável e não houvesse separação.

A manipulação das nanopartículas neste formato evita formação de agregados de partículas, protege a estrutura contra oxidação e facilita sua dispersão no polímero, que também se encontra em solvente. Além disso, o processo de lavagem e separação garante que apenas nanopartículas funcionalizadas sejam adicionadas aos nanocompósitos.

4.1.2 Preparação dos Nanocompósitos

As composições de nanocompósitos foram preparadas em dois intervalos de porcentagem mássica das nanopartículas. As composições de baixa concentração em nanopartículas variaram de 0,05% até 5,0% em peso de nanopartículas, além de contar com nivelamento da quantidade de solvente THF em relação à composição mais concentrada. Ou seja, a quantidade de solvente THF de todas as composições foram igualadas à da composição mais concentrada. Isto foi necessário para se avaliar de forma isolada a contribuição apenas das nanopartículas sobre a matriz e não do “histórico de solvente”, uma vez que, sem essa correção, o volume da amostra mais concentrada em nanopartículas seria consideravelmente maior que a de menor concentração, uma vez que as nanopartículas se encontram em dispersão em solvente, e isto poderia acarretar em diferenças na cinética de secagem, no aprisionamento de solvente entre as cadeias e na compactação dos filmes produzidos.

Por outro lado, as composições de alta concentração partiram de 60% em peso de nanopartículas. A produção de composições superconcentradas teve o intuito de observar um ponto de saturação da estrutura polimérica. Neste caso não houve nivelamento da quantidade de solvente THF, pois se tratam de sistemas superdiluídos.

A Tabela 4-1 a seguir exibe a relação mássica de nanopartículas das composições de nanocompósitos produzidos e a Figura 4-2 traz a esquematização da proporção mássica dos componentes e correção de quantidade de solvente THF realizada para as composições de baixa concentração em nanopartículas.

Vale notar que na Figura 4-2, as quantidades indicadas para acetato de etila e solvente THF não permanecem na composição do compósito após etapa de evaporação dos solventes.

Tabela 4-2: Composição dos nanocompósitos.

Composições de Nanocompósitos de Baixa Concentração	
Amostra	Nanopartícula (% em peso)
PU-0,05%	0,05
PU-0,10%	0,10
PU-0,50%	0,5
PU-1,00%	1,0
PU-2,50%	2,5
PU-5,00%	5,0
Composições de Nanocompósitos de Alta Concentração	
Amostra	Nanopartícula (% em peso)
PU-60%	60
PU-70%	70
PU-90%	90

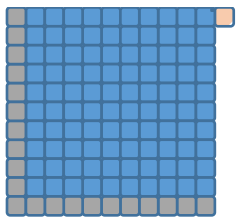
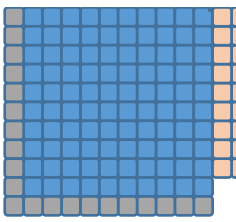
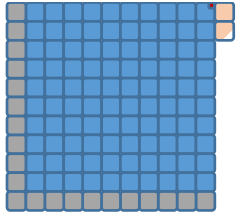
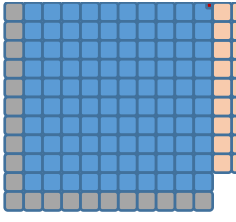
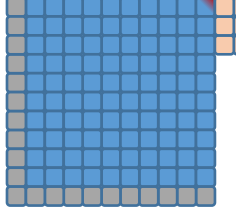
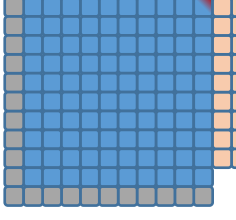
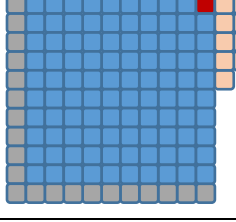
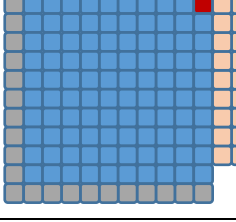
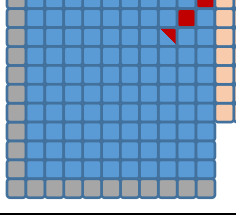
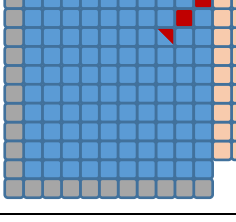
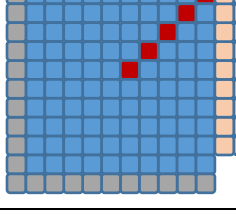
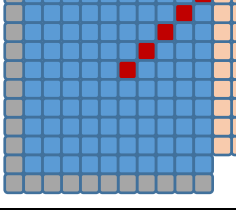
Composição	Composições antes da correção de solvente THF	Composições após a correção de solvente THF
PU-0,05%		
PU-0,10%		
PU-0,50%		
PU-1,00%		
PU-2,50%		
PU-5,00%		

Figura 4-2: Esquematização da correção de quantidade de solvente para as composições de baixa concentração de nanopartículas, sendo:

- PU, ■ Solvente acetato de etila, ■ Nanopartícula, ■ Solvente THF.

Também foram produzidas composições chamadas “branco” que refletem a quantidade de capa orgânica presente em cada composição de nanocompósito; o intuito foi de verificar o efeito isolado da camada orgânica sobre a matriz. Nestas composições foram adicionadas quantidades de poli(1,4-butanodiol) – que foram submetidas ao mesmo ciclo térmico que a síntese de nanopartículas – proporcionais à fração de capa orgânica encontrada em cada composição de nanocompósito de baixa concentração em nanopartículas.

Apesar das cadeias deste polímero não estarem ancoradas umas às outras, como se observa na estrutura das nanopartículas, onde as cadeias se encontram ligadas a um volume central, ainda é possível fazer uma correlação com o efeito que a adição de uma fração material orgânico confere à matriz polimérica e comparar ao efeito da adição de nanopartículas de núcleo rígido e capa orgânica à mesma matriz.

A Tabela 4-3 apresenta as composições “branco”. Estas também apresentam o nivelamento da quantidade de solvente THF, tal qual foi realizado para as composições de nanocompósito de baixa concentração em nanopartículas. A composição PU representa o polímero puro, contudo após o nivelamento do nível de solvente THF para comparabilidade e a Figura 4-3 traz a esquematização da proporção mássica das composições de nanocompósitos e as composições branco.

Tabela 4-3: Composição das amostras “branco”.

Composições	Poli(1,4-butanodiol) (% em peso)
PU-Branco0,05%	0,02
PU-Branco0,10%	0,04
PU-Branco0,50%	0,20
PU-Branco1,00%	0,40
PU-Branco2,50%	1,00

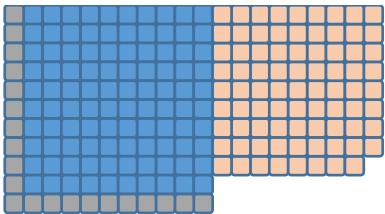
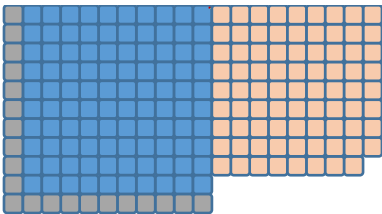
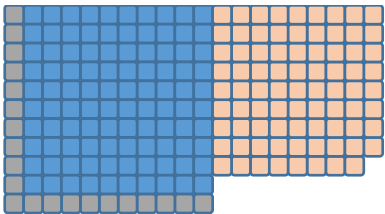
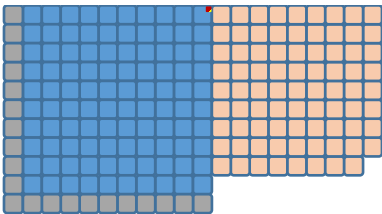
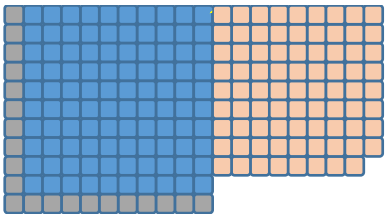
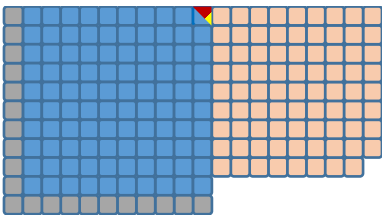
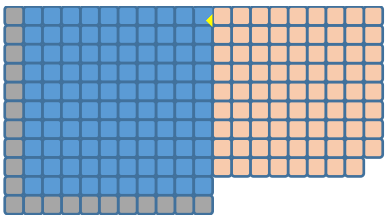
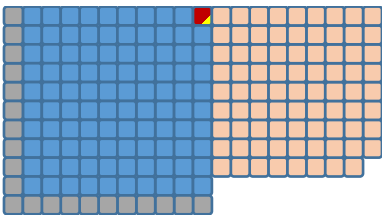
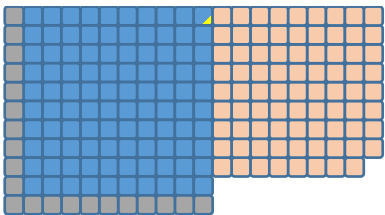
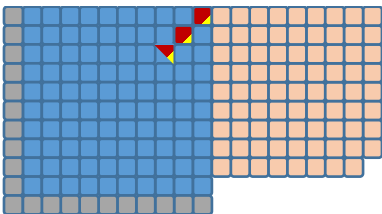
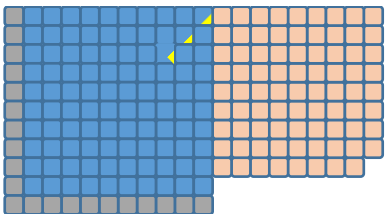





Composição	Composições de Nanocompósitos após correção de solvente THF	Composições Branco
PU		
PU- Branco0,05%		
PU- Branco0,10%		
PU- Branco0,50%		
PU- Branco1,00%		
PU- Branco2,50%		

Figura 4-3: Esquemática da proporção mássica das composições de nanocompósitos e as composições branco, sendo:  PU,  Solvente acetato de etila,  Núcleo inorgânico,  Capa orgânica,  THF.

A preparação das composições consistiu na adição dos componentes – polímero, nanopartículas e solvente THF, nos casos necessários – e dispersão por agitação mecânica por 10 minutos para homogeneização. Porém, para as composições de alta concentração em nanopartículas, a homogeneização durou o tempo necessário para redução do volume da dispersão (evaporação do grande volume de solvente THF).

Após 10 minutos de descanso, para liberação de quaisquer bolhas que possam ter se formado, a mistura foi vertida em placa de vidro. A placa de vidro permaneceu em capela com fluxo de ar para evaporação de solvente por pelo menos 24 horas. Em seguida, o filme formado foi retirado da placa de vidro e colocado em estufa a 60 °C por 24 horas e, depois, foi aplicado vácuo para remoção resquícios de solvente.

As composições branco e de nanocompósitos de baixa concentração em nanopartículas geraram filmes poliméricos de aproximadamente 200 cm². Contudo, devido à quantidade necessária de nanopartículas para formar filmes das composições alta concentração na mesma escala, essas composições geraram filmes de aproximadamente 30 cm².

As amostras foram mantidas em ambiente de temperatura e umidade controlada.

4.2 Técnicas de Caracterização

4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

A análise de FTIR (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier) foi utilizada para verificação da funcionalização dos núcleos inorgânicos das nanopartículas pela capa orgânica. Utilizou-se equipamento Bruker Vertex 70 para produção dos espectros por meio de análise ATR (técnica de reflectância total atenuada) para os filmes de nanocompósitos e pastilha KBr para as nanopartículas.

4.2.2 Difração de Raios X

Para verificação das fases cristalinas formadas durante a síntese usou-se a técnica de difração de raios X. Foi utilizado difratômetro de raios X Shimadzu, com varredura de 2θ de 20° a 70° , passo de $2^\circ/\text{min}$, usando radiação $K\alpha$ do Cobre ($1,5406 \text{ \AA}$).

4.2.3 Análise Termogravimétrica

Análise de TGA foi utilizada para determinar a porção orgânica das nanopartículas e dos nanocompósitos. As amostras foram aquecidas até 800°C com taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera inerte de N_2 . Utilizou-se equipamento Netzsch Iris 209 F1.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens de MEV foram utilizadas para avaliar a superfície das amostras dos nanocompósitos de alta concentração em nanopartículas. A análise de MEV foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect 50. Não foi necessário preparação da amostra.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Imagens de MET foram utilizadas para determinação do tamanho médio e distribuição de tamanho das nanopartículas sintetizadas. As amostras foram preparadas por meio de ultracriomicrotomia. A análise de MET foi realizada em microscópio eletrônico de transmissão FEI F20.

4.2.6 Tração Uniaxial

O ensaio mecânico de tração uniaxial foi realizado baseado na norma ASTM D412^[25]. Os ensaios foram conduzidos em máquina universal de ensaios Instron modelo 5569, a uma velocidade de travessão de $500 \text{ mm}/\text{min}$ e temperatura ambiente.

A Figura 4-4 apresenta os formatos dos corpos de prova utilizados para o ensaio de tração uniaxial. As composições branco e de nanocompósitos de baixa concentração em nanopartículas foram estampadas no formato indicado por (a). As composições de nanocompósitos de alta concentração em nanopartículas foram estampadas no formato indicado por (b), pois a quantidade de material disponível foi consideravelmente menor.

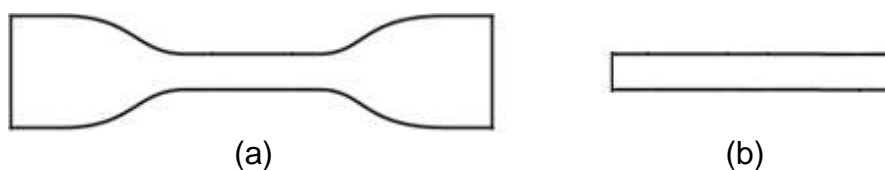


Figura 4-4: Esquematização do corpo de prova de tração de acordo (a) e baseado (b) na norma ASTM D412^[25].

Além das informações de resistência à tração, alongação e módulo elástico, o ensaio de tração também permitiu a obtenção da deformação residual das amostras. Marcas foram feitas nas sessões deformáveis dos corpos de prova para medição do comprimento antes e 48 horas depois do ensaio de tração.

4.2.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC):

O ensaio foi realizado com o intuito de se analisar o comportamento térmico e características físico-químicas das nanopartículas e dos nanocompósitos e composições branco. Utilizou-se equipamento de compensação de potência, marca Thermal Analysis, modelo Q100, da série Q.

Foram usados dois tipos de parâmetros de ensaios para as análises. No primeiro, as amostras foram aquecidas, a partir de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. No segundo, as amostras foram submetidas a dois ciclos de resfriamento e aquecimento a uma taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (resfriamento a partir da temperatura ambiente até $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, e aquecimento até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e subsequente resfriamento e aquecimento, até $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente).

4.2.8 Espalhamento de Raios X de Baixo Ângulo

A análise de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) foi utilizada para a determinação do raio hidrodinâmico das nanopartículas em meio à matriz polimérica. As corridas foram realizadas em equipamento Nanostar, Bruker por 30 minutos, a temperatura ambiente.

5 RESULTADOS

5.1 Nanopartículas e Dispersão

A dispersão de nanopartículas em solvente THF foi obtida a uma concentração de $5,7\% \pm 0,3\%$, com uma coloração avermelhada escura. Devido ao núcleo magnético das nanopartículas e a elevada concentração da dispersão, o material se comporta como ferrofluido sob efeito de campo magnético. Isso significa que a dispersão é muito estável, pois, ao aproximar um ímã do líquido, não ocorre separação entre partículas e líquido. A Figura 5-1 apresenta a dispersão e sua característica de ferrofluido.



Figura 5-1: Dispersão de nanopartículas (a) sem campo magnético e (b) sob influência de campo magnético.

5.1.1 FTIR

A análise de FTIR confirmou a funcionalização das nanopartículas – além da característica ferrofluídica da dispersão. A ligação é evidenciada pelos picos em 1553 cm^{-1} e 1444 cm^{-1} , que são relacionados a estiramentos de carboxilatos. A existência desses picos indica que há interação dos íons de ferro com as moléculas de poli(1,4-butanodiol)^[9].

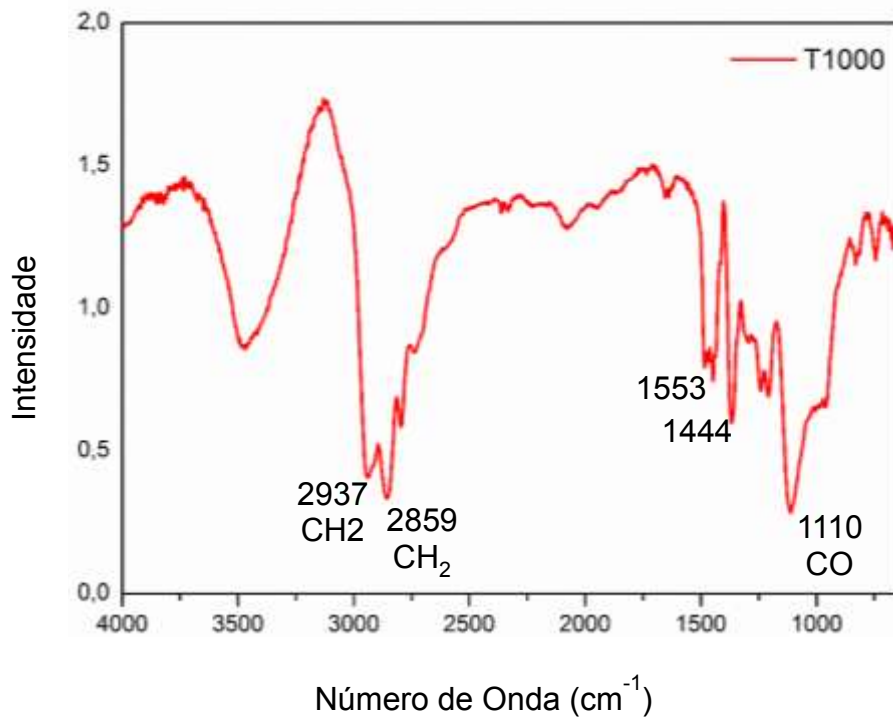


Figura 5-2: Espectro na região do infravermelho das nanopartículas sintetizadas.

5.1.2 DRX

A técnica de difração de raios X foi utilizada para verificação da fase formada durante a síntese. Os picos de difração indicam que a fase dos núcleos é de magnetita ou maguemita, pois ambas estruturas apresentam o mesmo padrão de difração, com diferença que a estrutura de magnetita apresenta vacâncias de oxigênio. Porém, pela coloração da dispersão avermelhada, determinação que de fato foi formada magnetita, pois a maguemita apresenta coloração marrom. A Figura 5-3 apresenta o padrão de difração de raios X das nanopartículas e identificação dos picos difratados.

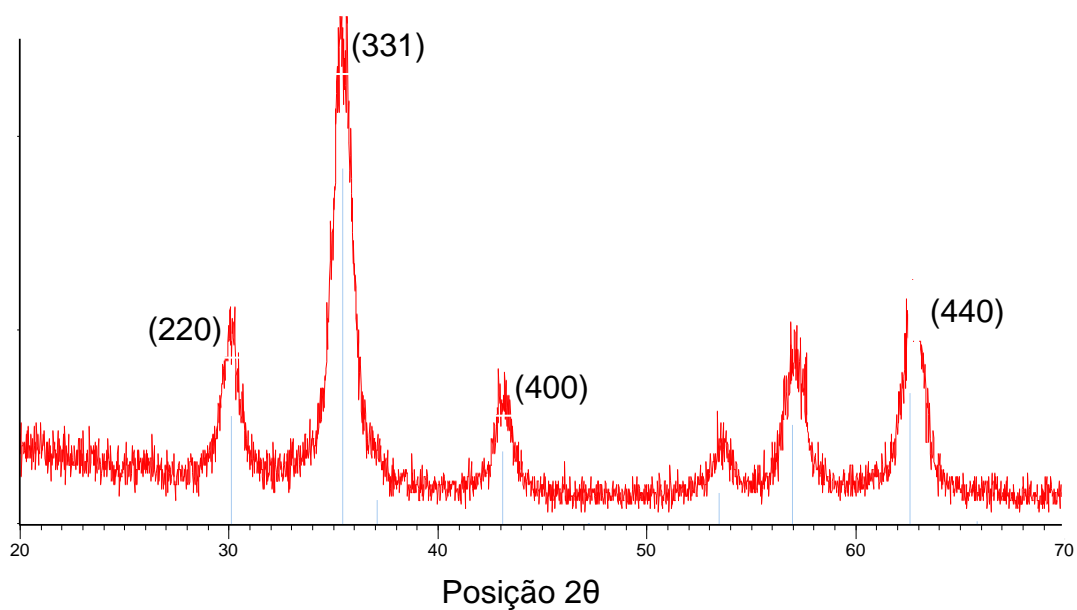


Figura 5-3: Padrão de difração de raios X das nanopartículas.

5.1.3 TGA

A fração mássica das porções orgânica e inorgânica das nanopartículas foi avaliada por termogravimetria. Foi determinado que 39,5% em peso das nanopartículas é material orgânico, enquanto 60,5% é o núcleo inorgânico. A Figura 5-4 apresenta o gráfico de perda de massa das nanopartículas.

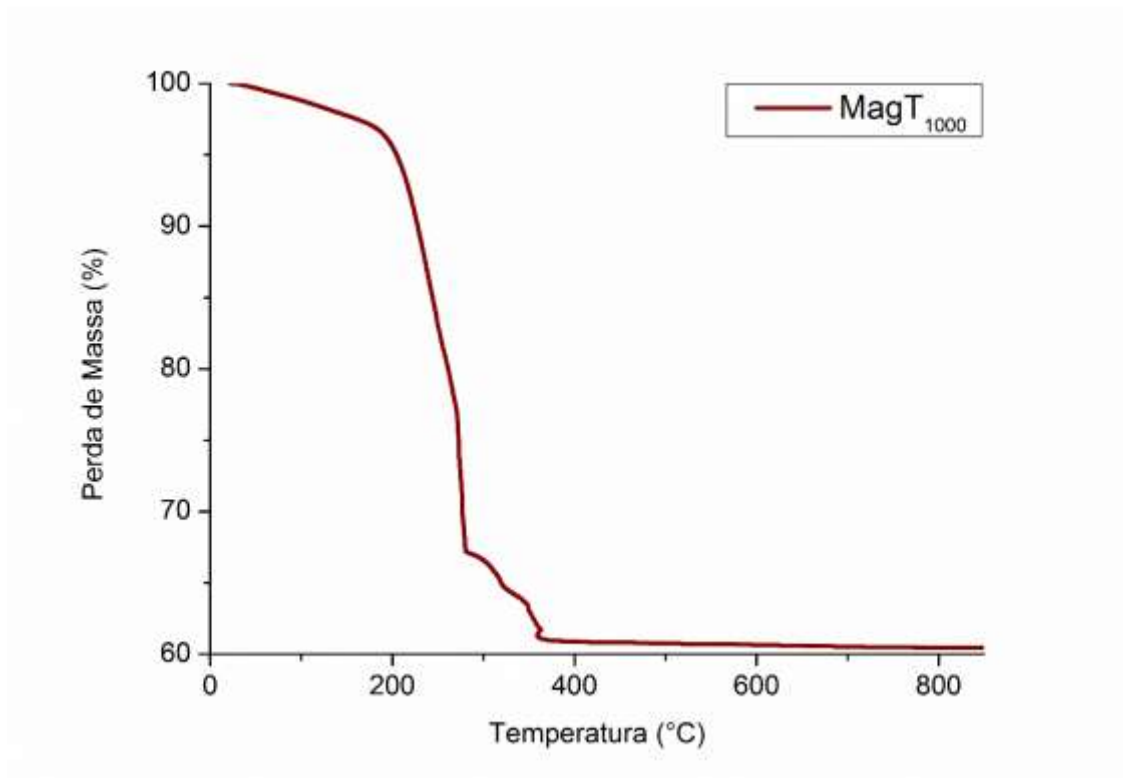


Figura 5-4: Gráfico de perda de massa das nanopartículas em análise TGA.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão apresentou os núcleos inorgânicos das nanopartículas como cristais de formato arredondado de raio médio de $5,68 \pm 1,54$ nm, sendo que os valores de raio variam de 4 a 12 nm. A Figura 5-5, a seguir, apresenta uma imagem de microscopia de alta resolução das nanopartículas, onde é possível observar os núcleos monocristalinos. As Figura 5-6 e Figura 5-7 apresentam gráficos de distribuição de tamanhos de raios dos núcleos das nanopartículas, um *box-plot* e um histograma, respectivamente.

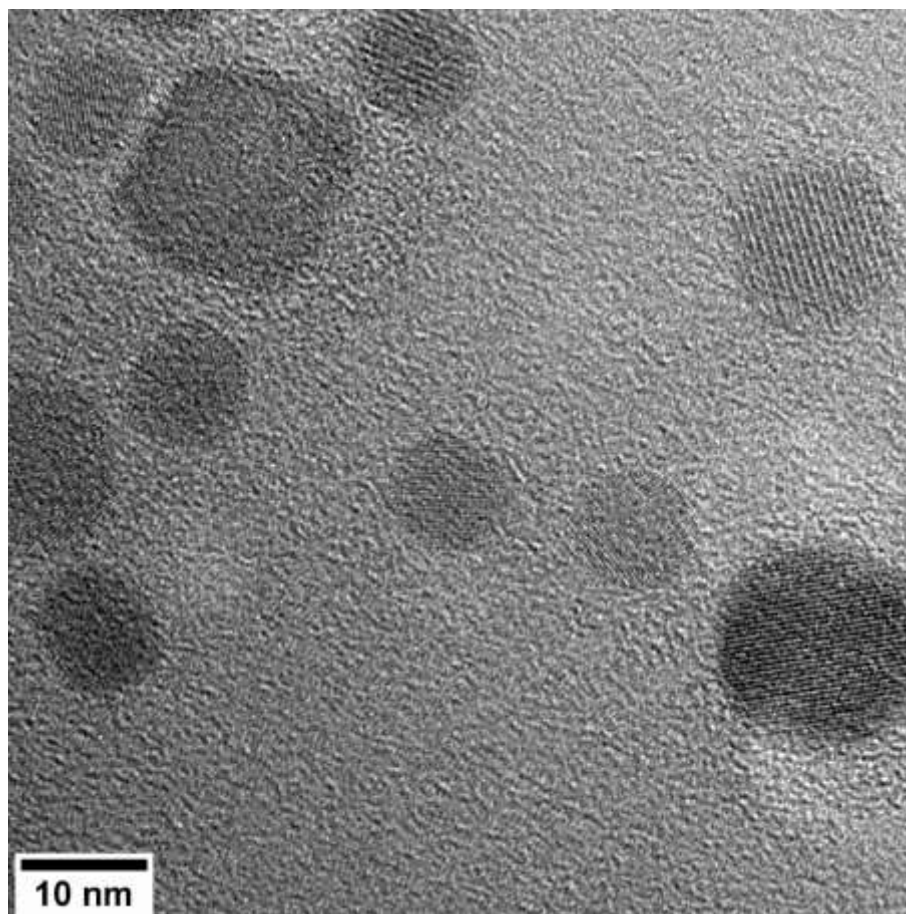


Figura 5-5: Imagem de MET das nanopartículas.

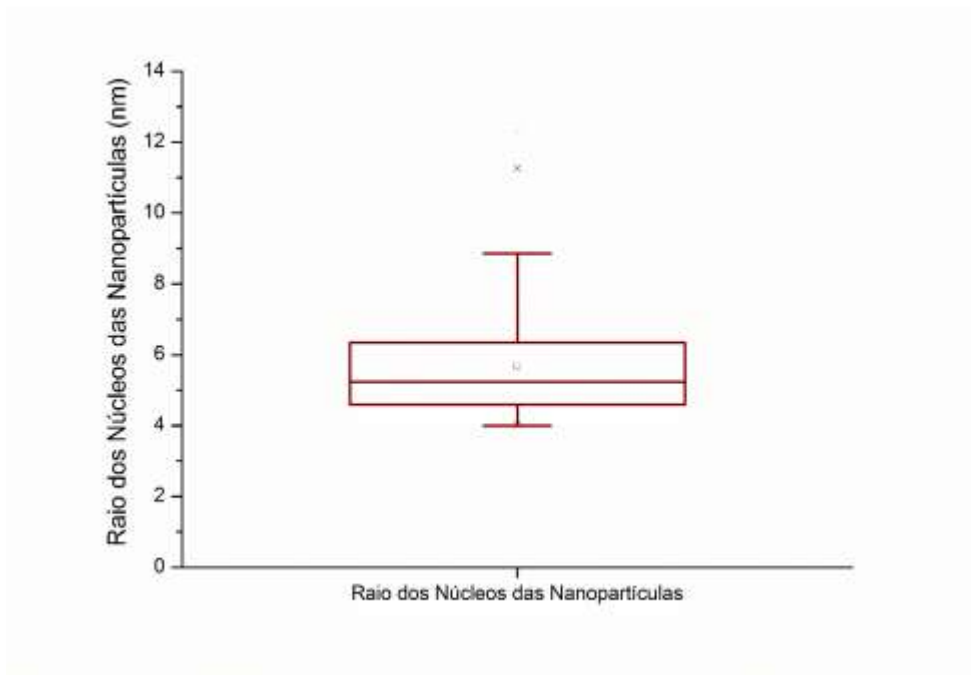


Figura 5-6: Gráfico tipo *box-plot* da distribuição de tamanho de raios dos núcleos das nanopartículas.

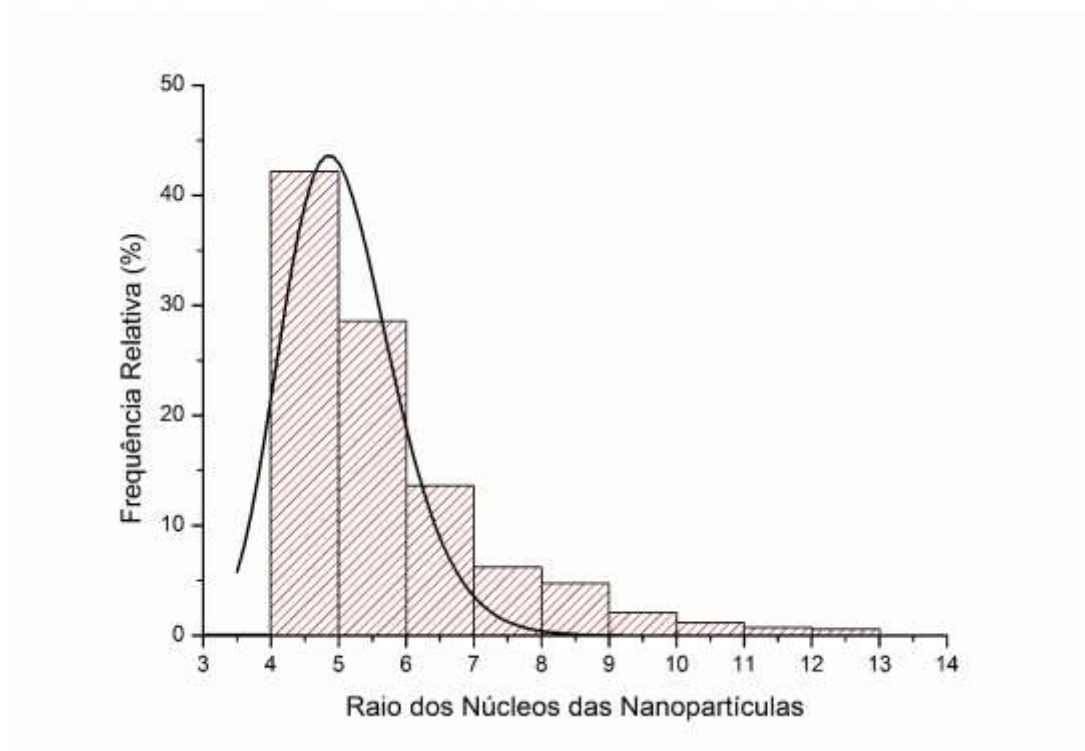


Figura 5-7: Histograma da distribuição de tamanho de raios dos núcleos das nanopartículas.

5.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise de DSC foi utilizada para observar o comportamento térmico das nanopartículas. A Figura 5-8 a apresenta o gráfico resultante para ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra de nanopartículas a uma taxa de 20 °C/min.

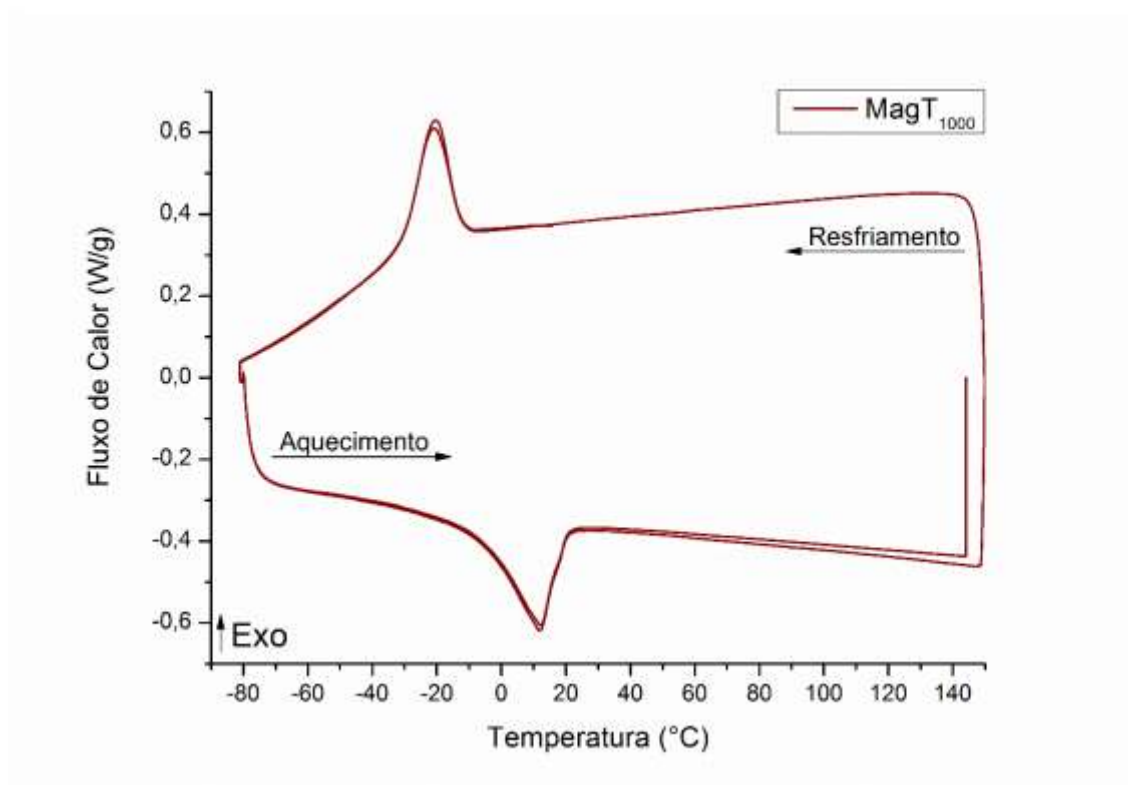


Figura 5-8: Gráfico de fluxo de calor resultante da análise de DSC para as nanopartículas a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Observa-se uma transformação reversível de primeira ordem ao redor dos 12 °C durante aquecimento e ao redor dos -20 °C durante o resfriamento. Essa transformação provavelmente é o ponto de fusão da capa orgânica das nanopartículas.

5.2 Nanocompósitos

As Figura 5-9, Figura 5-10 e Figura 5-11 a seguir ilustram as amostras produzidas para nanocompósitos de baixa e de alta concentração em nanopartículas e as composições branco, respectivamente.

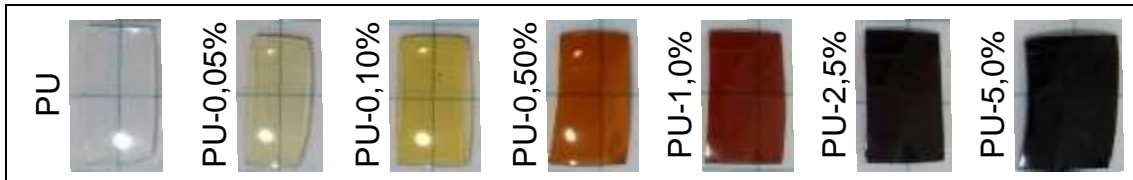


Figura 5-9: Amostras de nanocompósitos de baixa concentração em massa de nanopartículas.

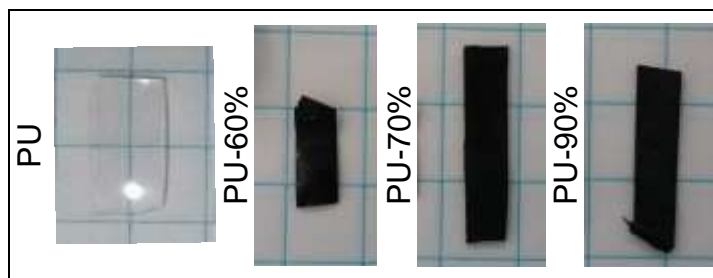


Figura 5-10: Amostras de nanocompósitos de alta concentração em massa de nanopartículas.

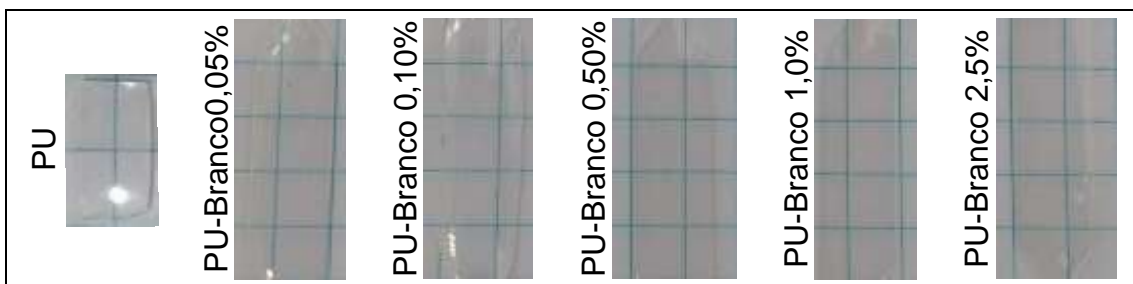


Figura 5-11: Amostras de composições branco.

As amostras de nanocompósitos de baixa concentração em nanopartículas se mostraram translúcidas enquanto as amostras de alta concentração são opacas. Além disso, os compósitos PU-60%, PU-70% e PU-90%, devido à elevada carga de nanopartículas, são magnéticos.

5.2.1 Análise Termogravimétrica

A fração mássica das porções orgânicas dos compósitos de alta concentração de nanopartículas for determinada por análise termogravimétrica. A Figura 5-12, a seguir, apresenta o gráfico de perda de massa das composições de nanocompósito de alta concentração.

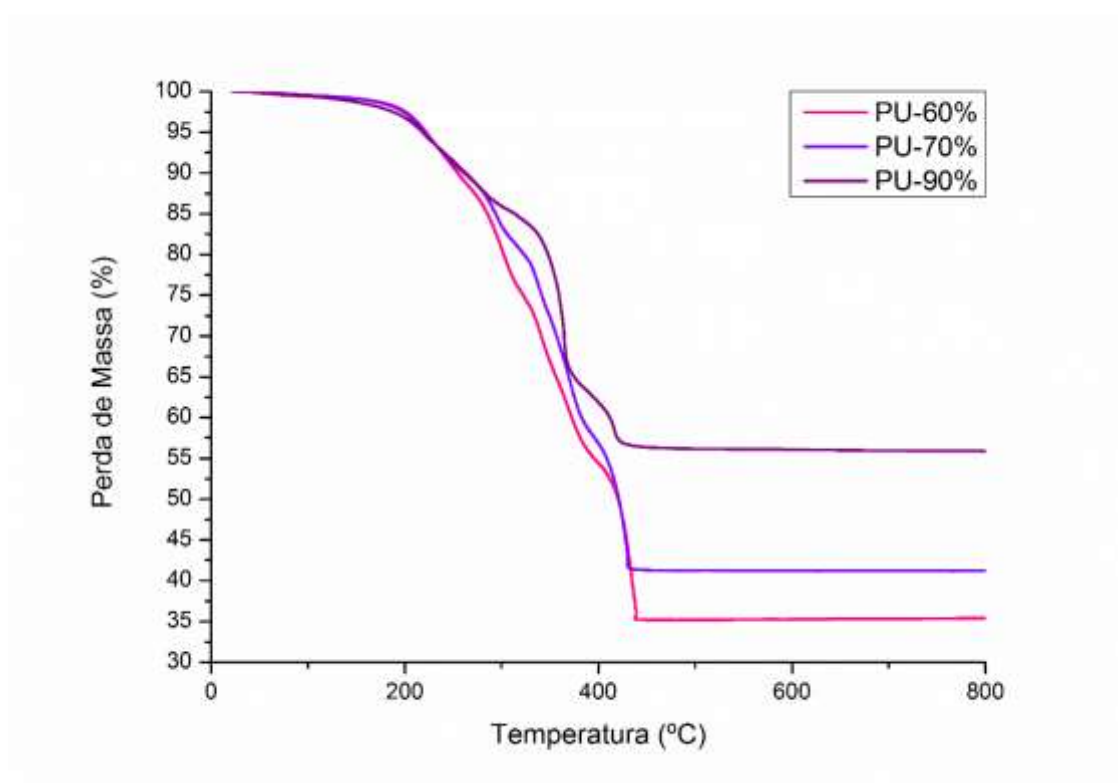


Figura 5-12: Gráfico de perda de massa das composições de nanocompósito de alta concentração em nanopartículas.

Na Tabela 5-1 em seguida estão dispostos os valores para fração mássica das porções orgânica e inorgânica obtidos através da análise de TGA para as composições de nanocompósitos de alta concentração. Através de cálculos, foram obtidos os valores de fração mássica de nanopartículas para cada composição, também exibidos na tabela.

Tabela 5-1: Valores de fração mássica das porções orgânica e inorgânica das composições de nanocompósitos de alta concentração em nanopartículas obtidos por análise termogravimétrica.

Composição	Fração Mássica Orgânica	Fração Mássica Inorgânica	Fração Mássica de Nanopartículas
PU-60%	64,5%	35,5%	58,6%
PU-70%	58,7%	41,3%	68,1%
PU-90%	44,1%	55,9%	92,2%

A Equação 5-1 a seguir apresenta a obtenção da fração mássica de nanopartículas nos nanocompósitos, onde $FMNP_{NC}$ é a fração mássica de nanopartículas na composição de nanocompósito, FMI_{NC} é a fração mássica inorgânica da composição de nanocompósito e FMI_{NP} é a fração mássica inorgânica das nanopartículas funcionalizadas.

$$FMNP_{NC} = \frac{FMI_{NC}}{FMI_{NP}} \quad 5-1$$

Para as composições de nanocompósitos de baixa concentração em nanopartículas não foi possível determinar com exatidão a fração mássica de nanopartículas, pois os resultados foram inferiores ao erro de medida do equipamento (a perda de massa das composições de nanocompósitos de baixa concentração deve variar entre 97% e 99,97%) o que não foi possível.

5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise de DSC foi realizada para as composições de nanocompósitos de baixa e alta concentração em nanopartículas, assim como para as composições branco, para determinar alterações no comportamento térmico em relação à composição de referência, PU.

Tanto para as composições de nanocompósitos de baixa concentração quanto para as composições branco, não houve alteração significativa no

comportamento térmico. Na Tabela 5-2 está disposta a diferença percentual dos valores de transição vítrea das composições branco e de nanocompósitos de baixa concentração em relação à composição de referência PU.

Tabela 5-2: Diferença percentual das temperaturas de transição vítrea das composições em relação à composição de referência PU.

Composição NC	Tg (°C)	Δ Tg (%)
PU	8,9	-
PU-0,05%	7,8	-13%
PU-0,10%	5,7	-36%
PU-0,50%	8,7	-2%
PU-1,00%	10,7	20%
PU-2,50%	7,4	-17%
PU-5,00%	7,3	-19%
PU-Branco0,05%	11,2	26%
PU-Branco0,10%	6,6	-26%
PU-Branco0,50%	8,5	-5%
PU-Branco1,00%	8,5	-5%
PU-Branco2,50%	7,8	-12%

Quando nanopartículas inorgânicas são adicionadas a matrizes poliméricas, espera-se que haja aumento no valor de transição vítrea, pois a porção inorgânica, quando bem dispersa e interagindo com a matriz, enrijece o nanocompósito. Porém isso não foi observado.

Ao contrário, para a maioria das composições de NC de baixa concentração houve decréscimo no valor da Tg, com exceção da composição PU-1,00%. Resultados similares foram observados para as composições branco.

As Figura 5-13 e Figura 5-14 apresentam os gráficos de fluxo de calor vs temperatura obtidos durante aquecimento a uma taxa de 10 °C/min para os nanocompósitos de baixa concentração em nanopartículas e as composições branco, respectivamente

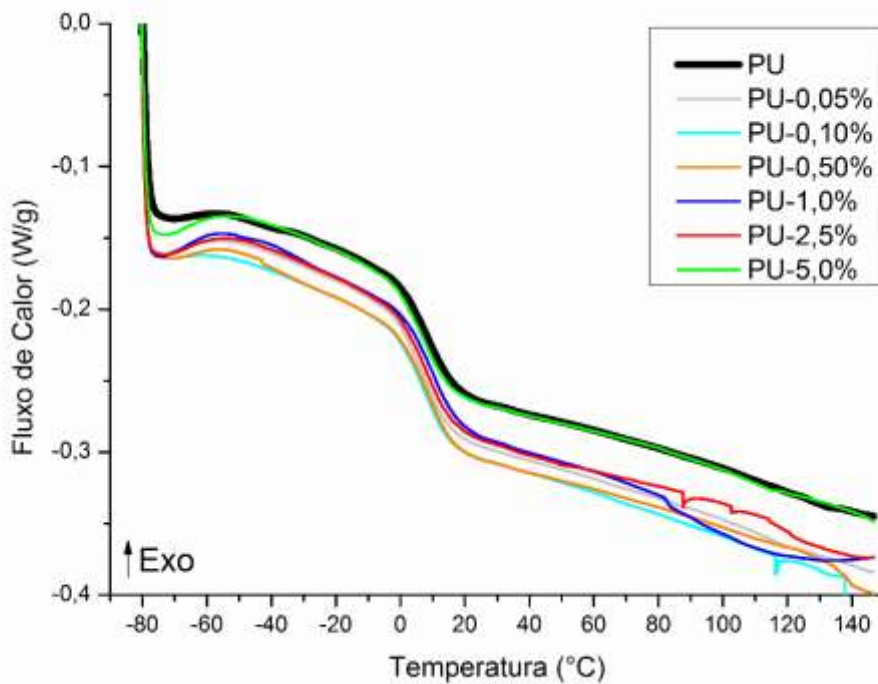


Figura 5-13: Gráfico de fluxo de calor resultante da análise de DSC para as composições de baixa concentração em nanopartículas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Observa-se que o comportamento térmico das composições branco e de nanocompósitos de baixa concentração em nanopartículas se mantiveram muito próximos ao comportamento da composição de referência, PU.

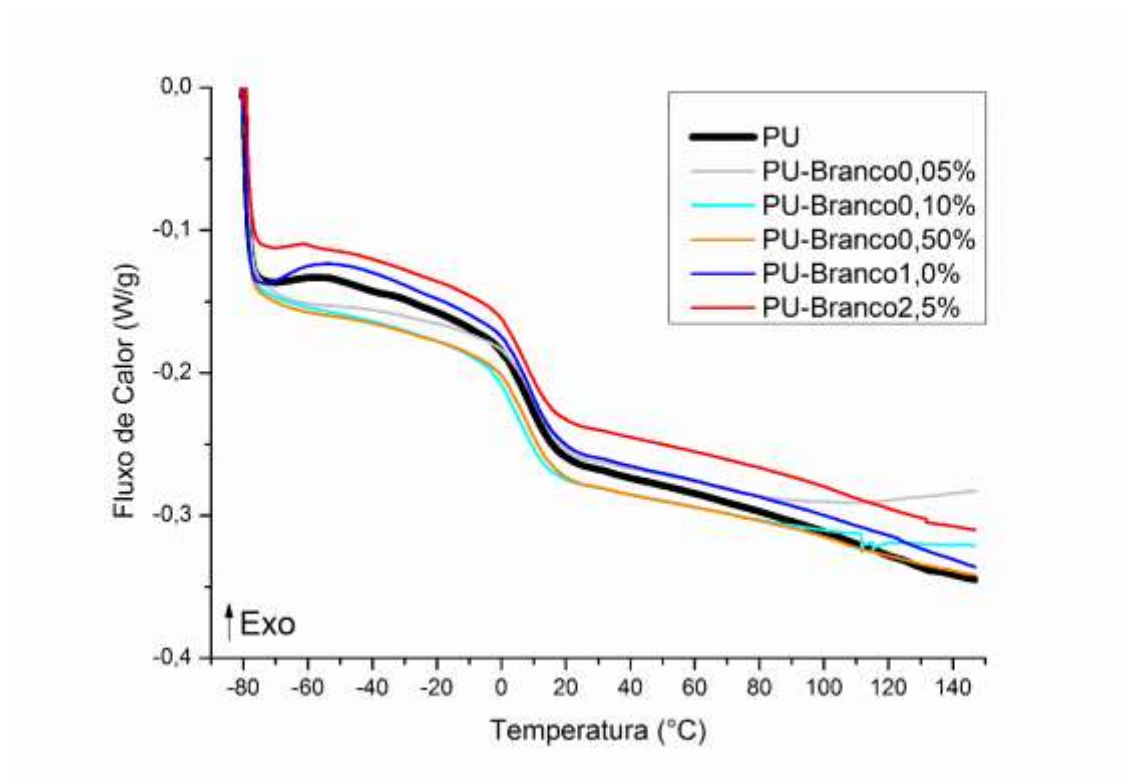


Figura 5-14: Gráfico de fluxo de calor resultante da análise de DSC para as composições branco a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Por outro lado, as composições de nanocompósitos de alta concentração em nanopartículas apresentaram alteração no comportamento térmico em relação à composição de referência PU. Na Figura 5-15 estão dispostos gráficos de fluxo de calor vs temperatura obtidos durante aquecimento a uma taxa de 20 °C/min para as composições de nanocompósitos de alta concentração em nanopartículas e para a MagT₁₀₀₀.

As composições PU-60% e PU-70% apresentaram picos de transformação mais sutis do que ocorreu para a composição PU-90%, no entanto é possível observar que para as três composições ocorre uma transformação reversível que acompanha o comportamento térmico das nanopartículas MagT₁₀₀₀.

Tabela 5-3: Temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) observadas para as nanopartículas e para as composições de nanocompósitos de alta concentração.

Material	T_m (°C)	T_c (°C)
MagT1000	12	-21
PU-60%	17	-10
PU-70%	17	-10
PU-90%	16	-2

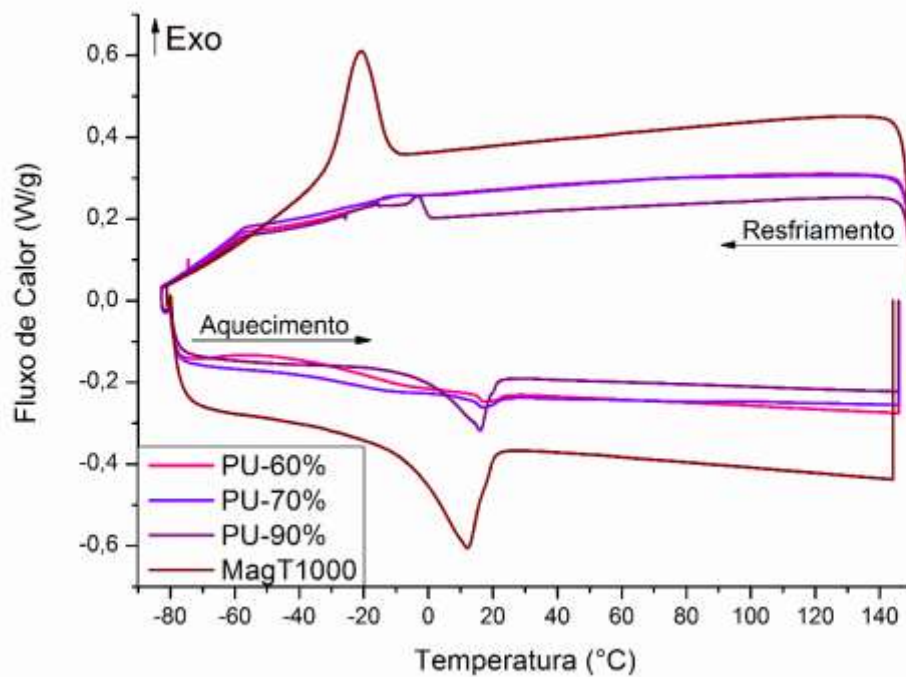


Figura 5-15: Gráfico de fluxo de calor resultante da análise de DSC para a composições de alta concentração em nanocompósitos e para a MagT₁₀₀₀ a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

5.2.3 Análise Mecânica

A tração uniaxial permitiu avaliar as propriedades mecânicas das composições, como resistência mecânica, a rigidez e resiliência das composições preparadas.

Os pares de figura e tabela a seguir, Figura 5-16 e Tabela 5-4, Figura 5-17 e Tabela 5-5 e Figura 5-18 e Tabela 5-6 apresentam as curvas representativas de tensão vs deformação e os valores de tensão e deformação na ruptura e módulo elástico das composições de nanocompósitos de baixa concentração, das composições branco e das composições de nanocompósitos de alta concentração em nanopartículas, respectivamente.

O comportamento mecânico das composições de nanocompósitos de baixa concentração permaneceu o mesmo, ou seja, os nanocompósitos exibem características elastoméricas, porém as composições se mostraram, em sua maioria, mais resistentes à tração e mais deformáveis que a composição PU. Em comparação às composições branco, os nanocompósitos também exibiram maiores valores de tensão e deformação de ruptura.

Para as composições de nanocompósitos de alta concentração em nanopartículas, o comportamento elastomérico também se manteve, porém, apesar de não apresentar variação no valor na resistência à tração em relação à composição PU, houve considerável aumento da deformação de ruptura para as composições PU-60% e PU-70%, que exibiram o dobro da deformação que a composição referência.

Observa-se mudança de comportamento sob tração da composição PU-90%, que exibe baixo valor de tensão de ruptura em relação à composição de referência PU e baixo valor de alongação em comparação às composições PU-60% e PU-90%.

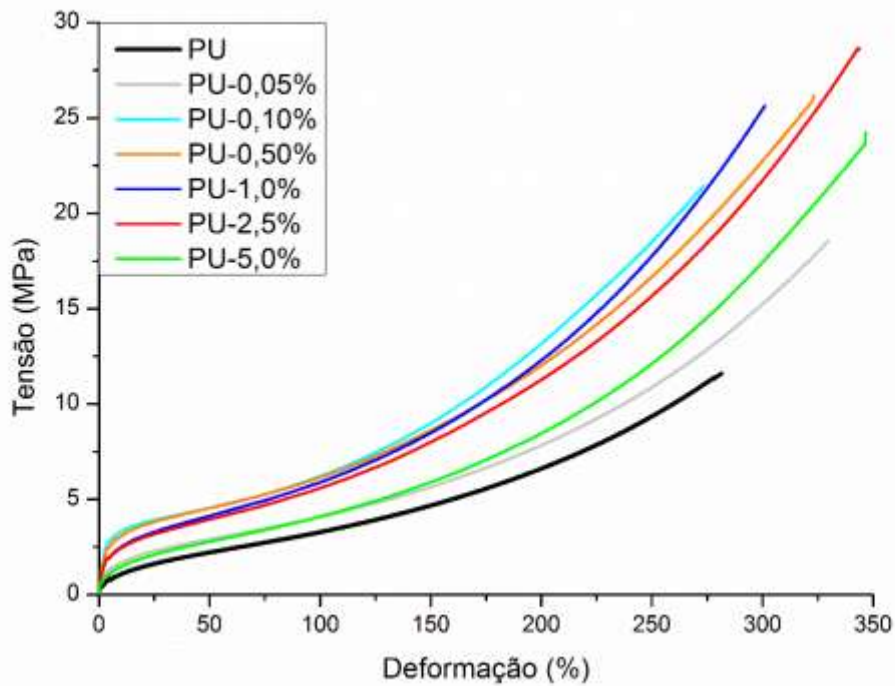


Figura 5-16: Curvas representativas de tensão vs deformação para as composições de NC de baixa concentração de nanopartículas.

Tabela 5-4: Valores de tensão e deformação na ruptura e módulo para as composições de NC de baixa concentração em nanopartículas.

Composições	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo (MPa)
PU	13 ± 2	297 ± 22	7 ± 2
PU-0,05%	17 ± 5	330 ± 32	11 ± 3
PU-0,10%	23 ± 8	273 ± 45	13 ± 3
PU-0,50%	26 ± 5	323 ± 41	13 ± 2
PU-1,00%	28 ± 4	308 ± 31	16 ± 2
PU-2,50%	30 ± 1	354 ± 16	$15,6 \pm 0,7$
PU-5,00%	24 ± 3	347 ± 31	14 ± 1

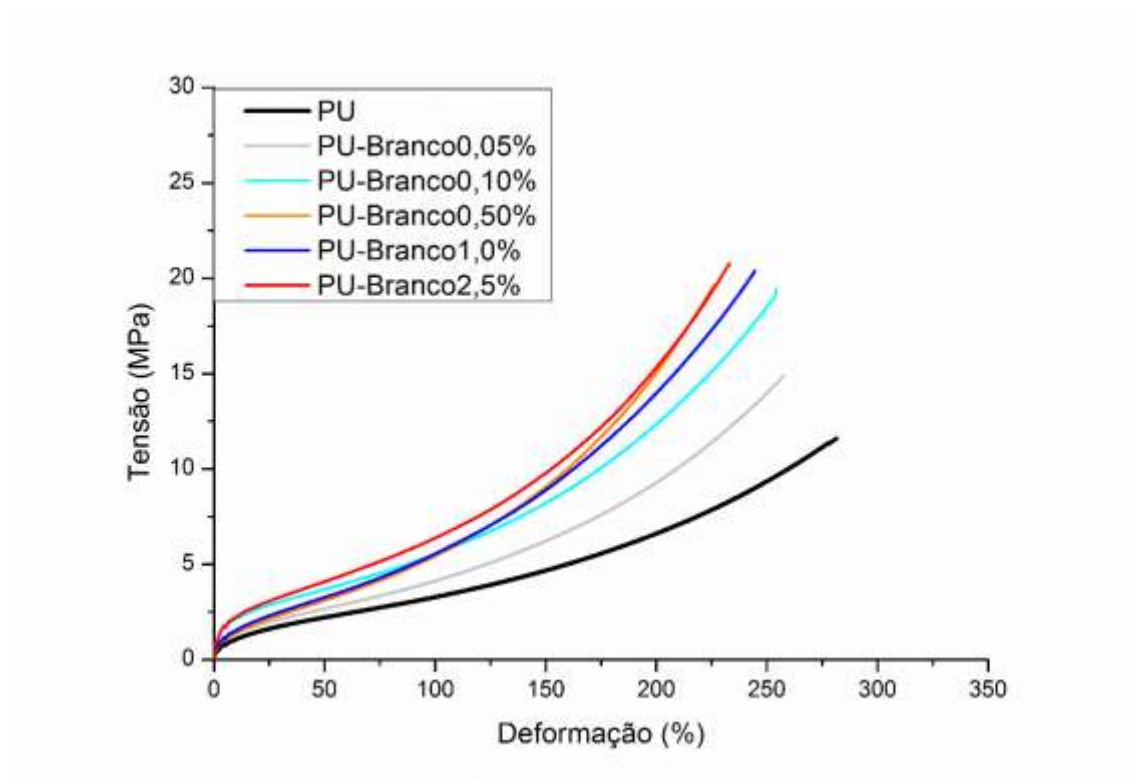


Figura 5-17: Curvas representativas de tensão vs deformação para as composições branco.

Tabela 5-5: Valores de tensão e deformação na ruptura e módulo para as composições branco.

Composições	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo (MPa)
PU	13 ± 2	297 ± 22	7 ± 2
PU-Branco0,05%	18 ± 3	258 ± 23	12 ± 2
PU-Branco0,10%	19 ± 5	254 ± 301	14 ± 4
PU-Branco0,50%	18 ± 6	226 ± 40	14 ± 5
PU-Branco1,00%	20 ± 4	244 ± 25	15 ± 7
PU-Branco2,50%	21 ± 4	229 ± 23	16 ± 3

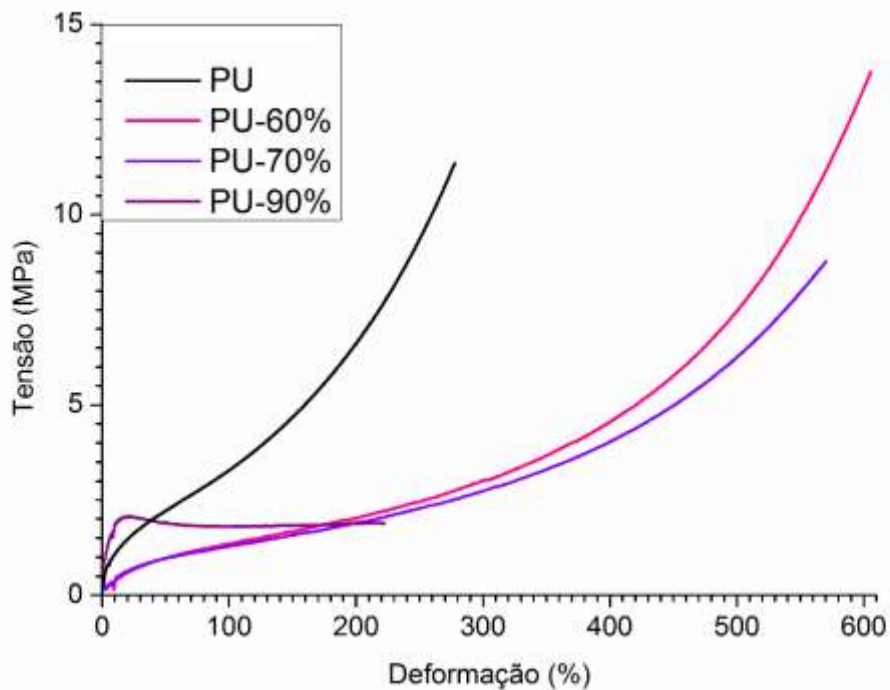


Figura 5-18: Curva de tensão vs deformação para as composições de nanocompósitos de alta concentração de nanopartículas.

Tabela 5-6: Valores de tensão e deformação na ruptura e módulo para as composições de nanocompósitos de alta concentração em nanopartículas.

Composições	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo (MPa)
PU	13 ± 2	297 ± 22	7 ± 2
PU-60%	14 ± 2	606 ± 34	6 ± 1
PU-70%	9 ± 2	570 ± 36	$3,4 \pm 0,9$
PU-90%	$1,6 \pm 0,4$	174 ± 64	35 ± 20

Mais uma vez, o observado não corresponde às expectativas de um compósito de matriz polimérica com nanopartículas inorgânicas. A adição de nanopartículas inorgânicas usualmente ocasiona o aumento do módulo elástico do material e da resistência à tração e redução da deformação de ruptura.

A Figura 5-19 apresenta os resultados de deformação residual obtidos para as composições de nanocompósitos de baixa concentração em nanopartículas e as composições branco.

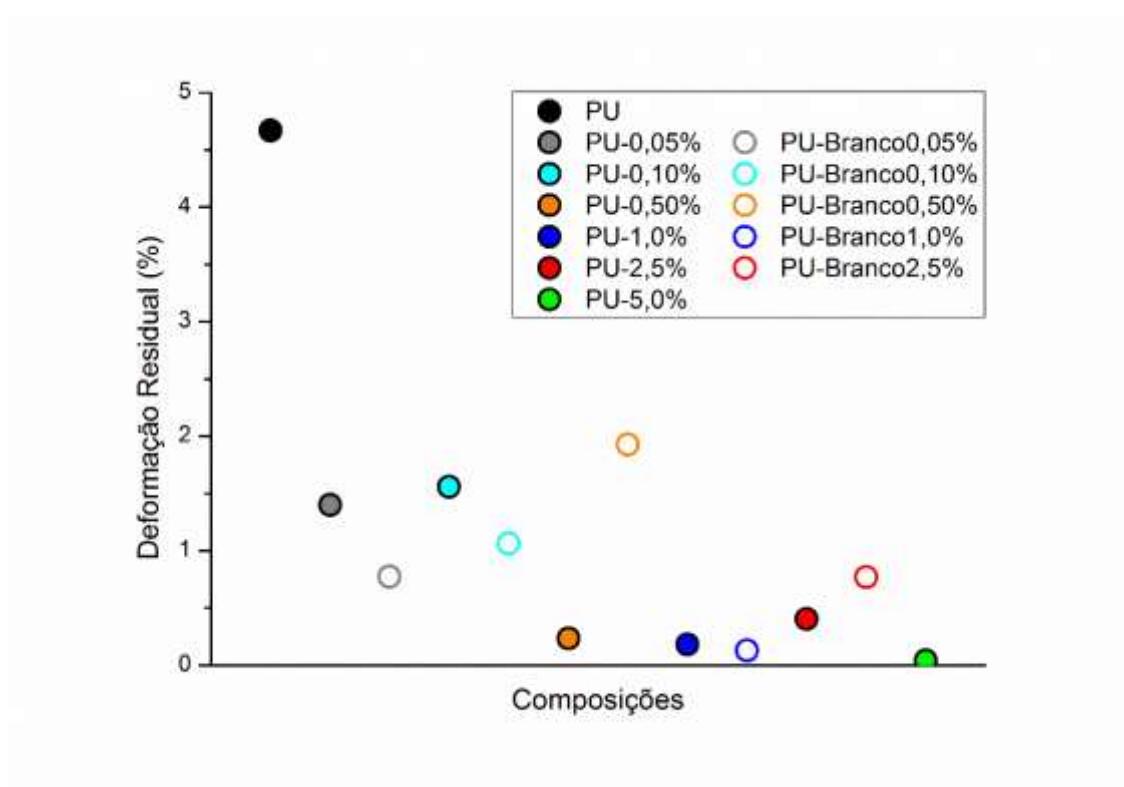


Figura 5-19: Deformação residual das composições branco e de nanocompósitos em baixa concentração de nanopartículas.

Nota-se que todas as composições branco e de nanocompósitos de baixa concentração em nanopartículas apresentaram maior recuperação da deformação total que a composição de referência, PU, pois apresentaram maior recuperação do comprimento do corpo de prova após ensaio de tração.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para observação da superfície das amostras de nanocompósitos de alta concentração em nanopartículas. A Figura 5-20 exibe a superfície da amostra da composição de nanocompósito mais concentrada produzida, PU-90%.

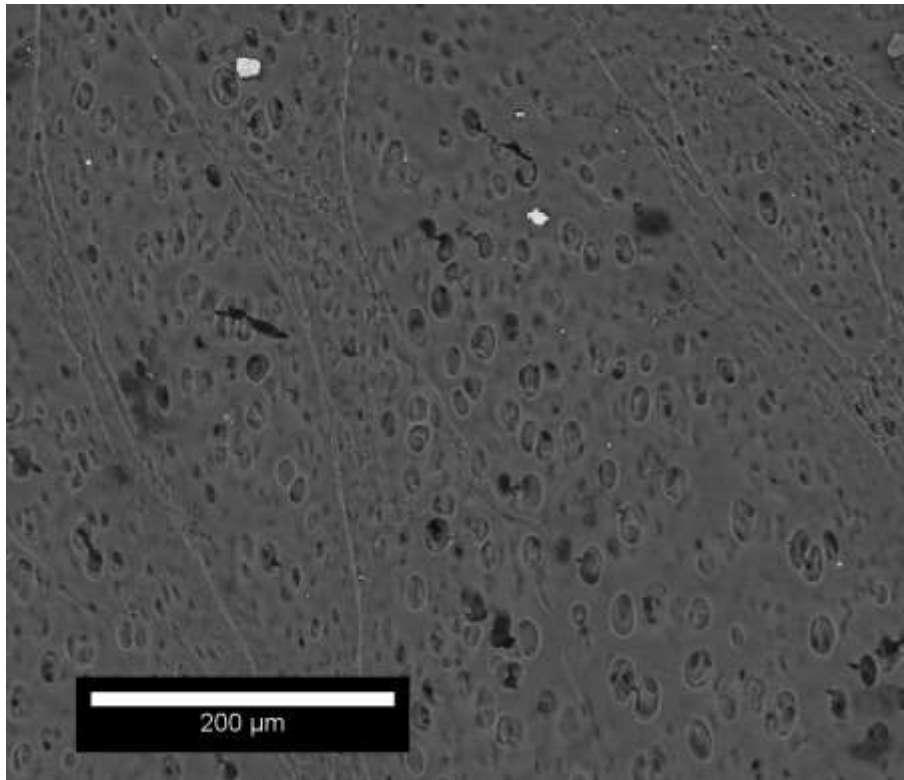


Figura 5-20: Imagem de MEV da composição PU-90%.μ

Nota-se a presença de poros nesta composição, diferentemente das composições PU-60% e PU-70%. Provavelmente isto ocorreu devido à grande quantidade de solvente THF presente na composição no momento da formação do filme. Dessa forma, os valores inferiores de tensão e deformação na ruptura obtido no ensaio de tração para a composição PU-90% provavelmente está relacionado aos poros presentes no material.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Através das imagens de MET, pôde-se verificar que as nanopartículas ficaram bem dispersas na matriz polimérica. Na Figura 5-21 são apresentadas imagens MET da composição PU-5,0% a diferentes magnificações.

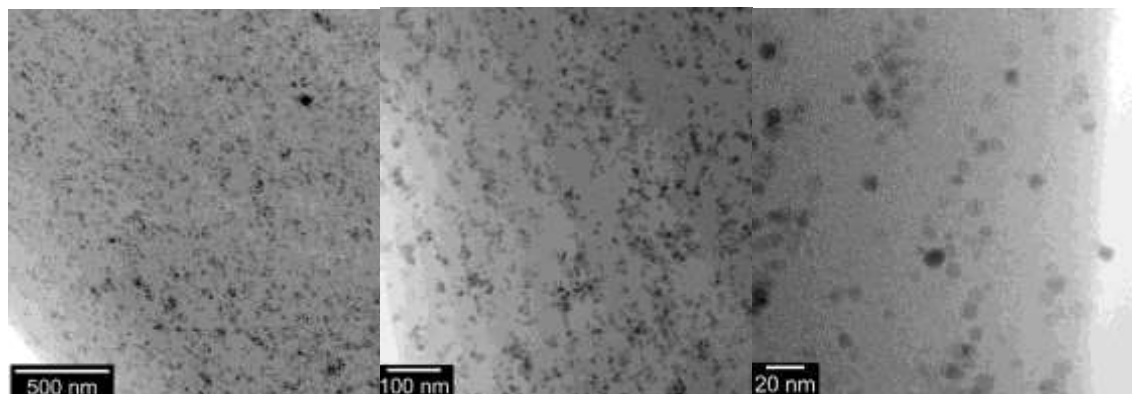


Figura 5-21: Imagens de MET da composição PU-5,0% com diferentes magnificações.

As imagens de MET da composição PU-5,0% mostram que as nanopartículas estão bem distribuídas na matriz polimérica, sem apresentar aglomerados.

Na Figura 5-22 é apresentada uma imagem de MET da composição PU-90%. Apesar da elevadíssima concentração de nanopartículas na composição e da forma de preparação (mistura e evaporação de solvente), o material se mostra homogêneo e coeso.

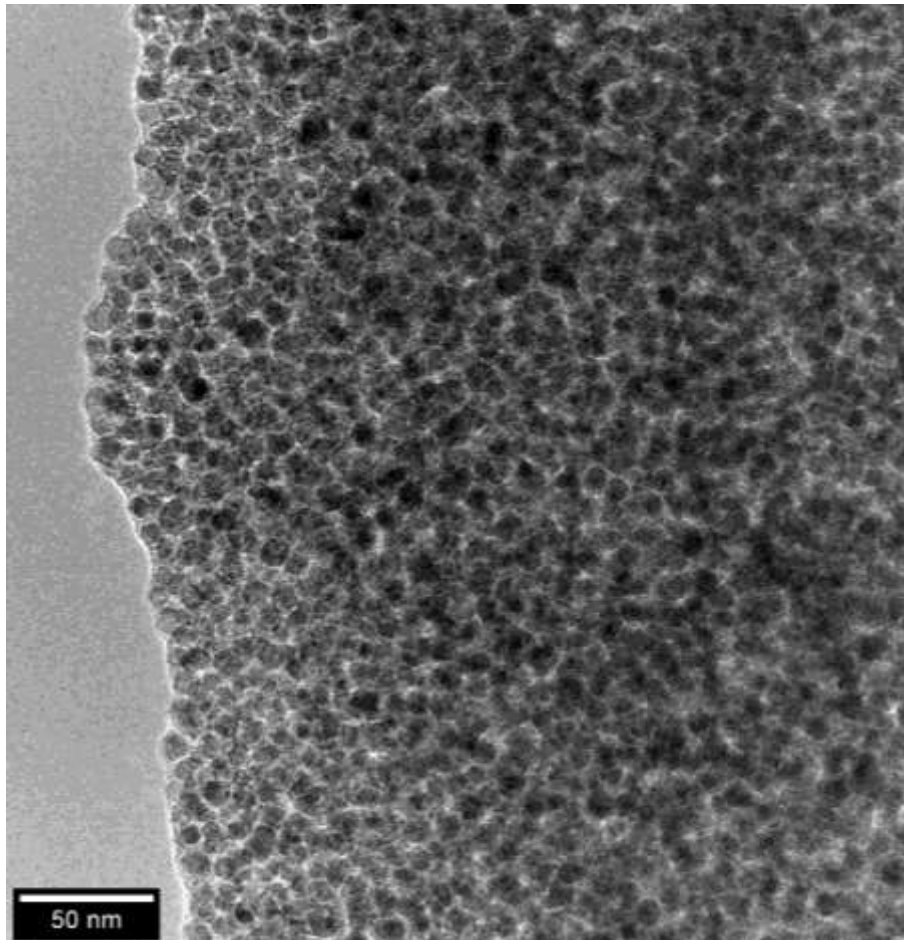


Figura 5-22: Imagem de MET da composição PU-90%.

5.2.6 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo

A análise de SAXS permitiu observar a dimensão da capa orgânicas das nanopartículas funcionalizadas. A Figura 5-23 apresenta o padrão do espalhamento de raios X em baixo ângulo em duas dimensões obtido para a amostra PU-5,0%.

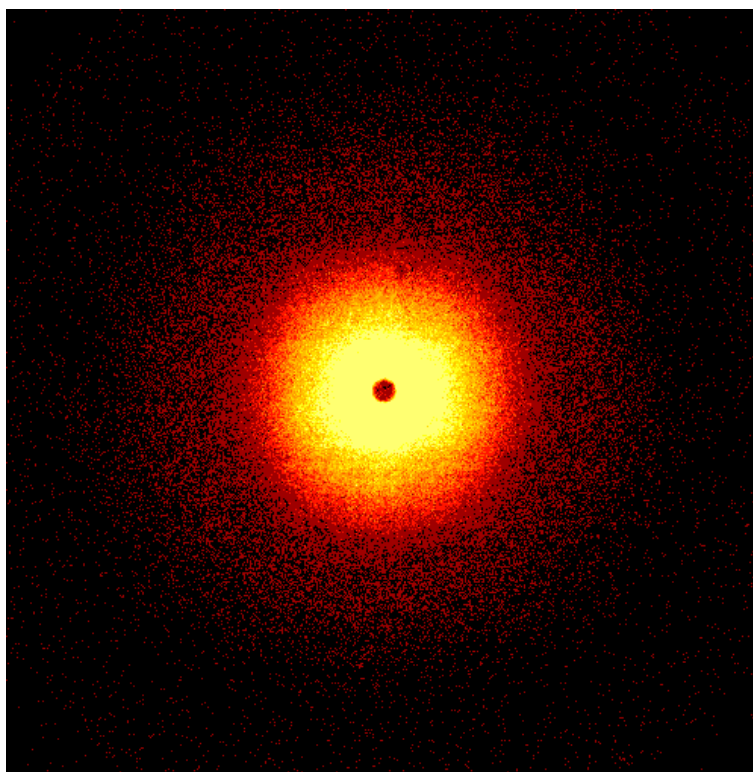


Figura 5-23: Padrão 2D do espalhamento de raios X em baixo ângulo da amostra PU-5,0%.

Todas as composições de nanocompósito apresentaram padrões semelhantes. A imagem indica que as amostras não apresentam orientação preferencial no posicionamento das nanopartículas.

A Figura 5-24 apresenta o ajuste da curva de I vs Q obtida para a amostra PU-5,0%, realizado utilizando o software SASFIT, de acordo com o modelo de partículas *core-shell*.

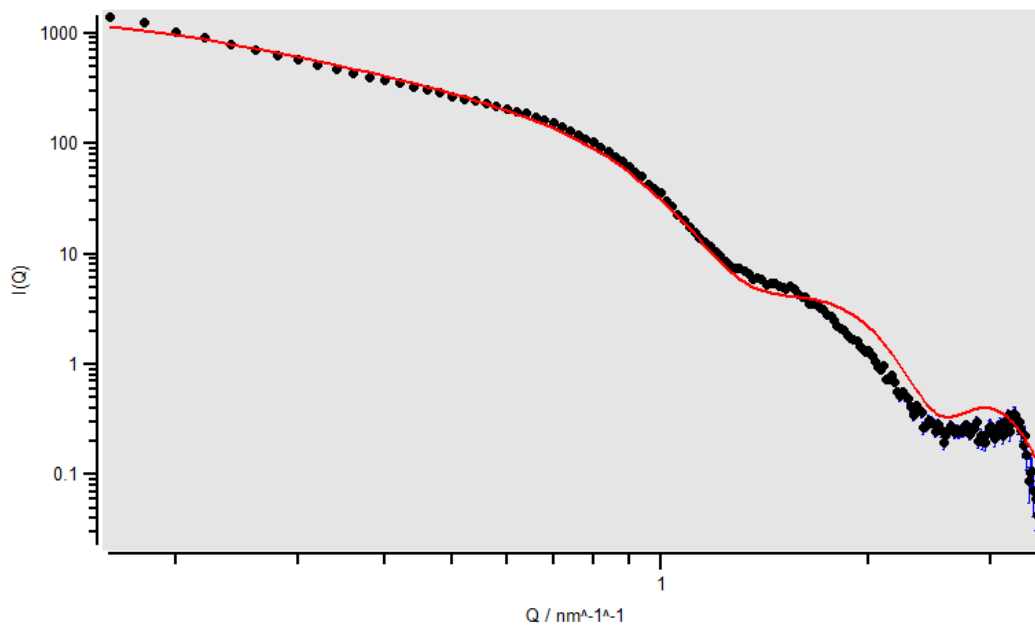


Figura 5-24: Curva de I vs Q da amostra da composição PU-5,0% e o ajuste da curva de acordo com modelo teórico (em vermelho).

Do ajuste da curva foram obtidos o raio da capa orgânica (ΔR) e os valores η_1 e η_2 , que representam a diferença na densidade de espalhamento entre o núcleo inorgânico e a matriz e entre a capa orgânica e a matriz, respectivamente. Os valores são exibidos na Tabela 5-7.

Tabela 5-7: Valores obtidos no ajuste dos pontos da a composição PU-5,0%.

ΔR	5,07 nm
η_1	0.19
η_2	-0.01

O raio ΔR da capa orgânica foi determinado como 5,07 nm para a composição PU-5,0%. Esse valor pode ser aceito para as demais composições de nanocompósitos de baixa concentração em nanopartículas. O valor de η_1 indica que a matriz e o núcleo das nanopartículas apresentam densidades bastante diferentes, enquanto que η_2 indica que a capa e a matriz apresentam

natureza bastante semelhante, embora ainda diferenciáveis, uma vez que η_2 é diferente de zero.

Assim, as nanopartículas funcionalizadas com capa orgânica MagT₁₀₀₀ apresentam raio de aproximadamente 10,8 nm e volume de 5276 nm³ – sendo 5,7 nm do núcleo inorgânico e 5,1 nm da capa orgânica. Porém, a contribuição da porção inorgânica é de 15% do volume total da nanopartícula.

O fato de que foi possível completar a simulação no software de acordo com uma estrutura *core-shell* significa que a capa orgânica das nanopartículas é aparente, ou seja, é uma fase diferenciável da matriz.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados apresentados apontam para propriedades muito interessantes dos nanocompósitos preparados. A adição das nanopartículas inorgânicas funcionalizadas com capa orgânica resultou em comportamento térmico e mecânico diferente do que se espera para nanocompósitos. Mesmo com a adição de mais de 50% em peso de nanopartículas não foi observado o comportamento esperado para nanocompósitos poliméricos com nanopartículas inorgânicas.

O comportamento térmico das composições de nanocompósitos de baixa concentração em nanopartículas – assim como das composições branco – reproduzem o comportamento térmico do poliuretano no compósito. Por outro lado, o comportamento térmico das composições de nanocompósitos de alta concentração em nanopartículas exibem o comportamento térmico das nanopartículas no compósito.

Assim, para nanocompósitos de baixas concentrações mássicas de nanopartículas, as nanopartículas não afetam o comportamento térmico do material. Apenas a partir de uma concentração elevada de nanopartículas (60% em peso) é que foi possível observar influência das nanopartículas sobre o comportamento térmico do nanocompósito. Isto é, a temperatura de transição T_g que observamos nas curvas de DSC das composições de nanocompósitos de baixa concentração é referente à transição vítrea do poliuretano enquanto que a transição de primeira ordem observada nas curvas de nanocompósitos de alta concentração é referente à fusão da capa orgânica das nanopartículas.

Algo similar ocorre para as propriedades mecânicas. O comportamento das composições branco e de nanocompósitos de baixa concentração não difere muito do comportamento da composição de referência, PU. Porém as composições de alta concentração exibem um comportamento mais distinto.

A Figura 6-1 apresenta curvas de tensão vs deformação para algumas composições preparadas.

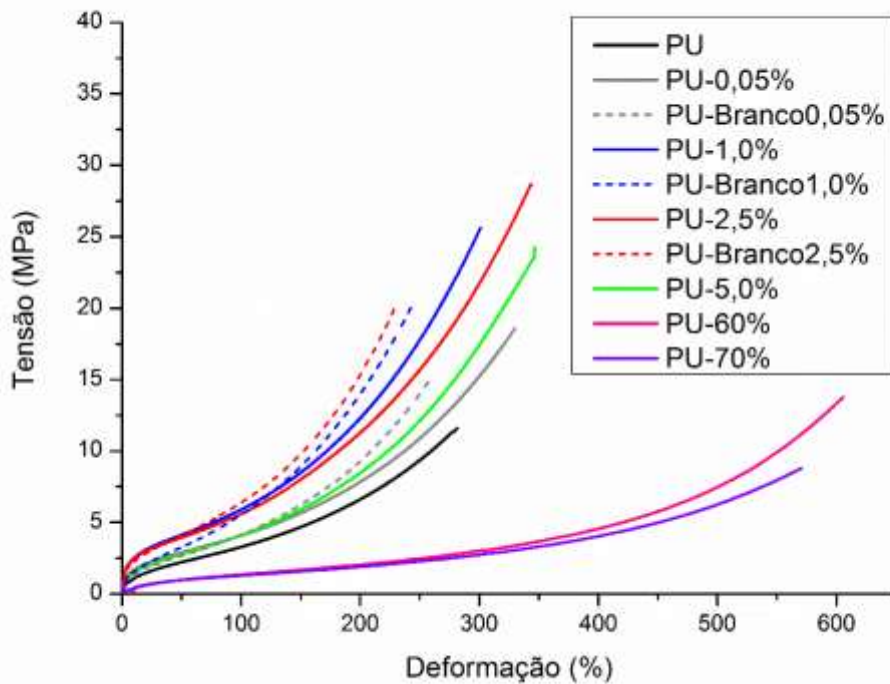


Figura 6-1: Curva tensão vs deformação para composições preparadas.

As composições de nanocompósito de baixa concentração em nanopartículas e as composições branco apresentaram curvas de tensão vs deformação acima da curva da composição de referência, PU. Então, o poli(1,4-butanodiol) adicionado nas composições branco e nas composições de nanocompósitos (como a capa orgânica das nanopartículas) foi parcialmente responsável pelo aumento da resistência à tração das composições. Provavelmente ocorreu reação entre os grupos OH nas pontas das cadeias do poli(1,4-butanodiol) e os grupos ativos da cadeia de poliuretano, como um reagente de cura.

Além disso, enquanto as composições branco apresentaram redução na elongação total, as composições de nanocompósitos de baixa concentração em nanocompósito apresentaram aumento da deformação total, em comparação à composição PU. Então, a conformação das cadeias de poli(1,4-butanodiol) é importante para as propriedades mecânicas do compósito final, mesmo a concentrações mássicas baixas. O fato das moléculas de poli(1,4-butanodiol)

estarem ligadas covalentemente a um núcleo inorgânico na conformação *brush* permitiu que as composições de nanocompósito apresentassem maior deformação que a composição de referência PU.

As curvas dos nanocompósitos de alta concentração em nanopartículas se mantiveram abaixo a curva da composição de referência PU. Isso indica uma possível saturação da matriz de poliuretano para altas concentrações de nanopartículas. Apesar disso, material se apresenta coeso, homogêneo e altamente deformável, o que indica, por sua vez, que há grande interação entre as capas orgânicas.

A Figura 6-2 apresenta um gráfico de tensão na ruptura vs deformação na ruptura para as composições preparadas. Nela são visíveis os três grupos de amostras preparadas: composições branco, nanocompósitos de baixa concentração e de alta concentração em nanopartículas.

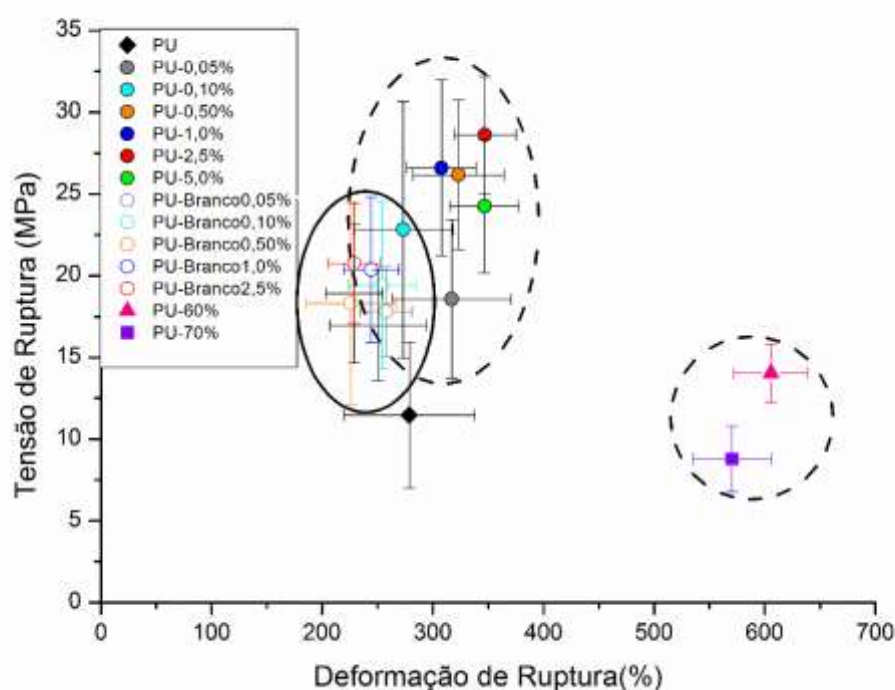


Figura 6-2: Tensão de Ruptura vs Deformação de Ruptura

A Figura 6-3 apresenta uma esquematização da estrutura das nanopartículas, de acordo com as informações obtidas por MET e SAXS.

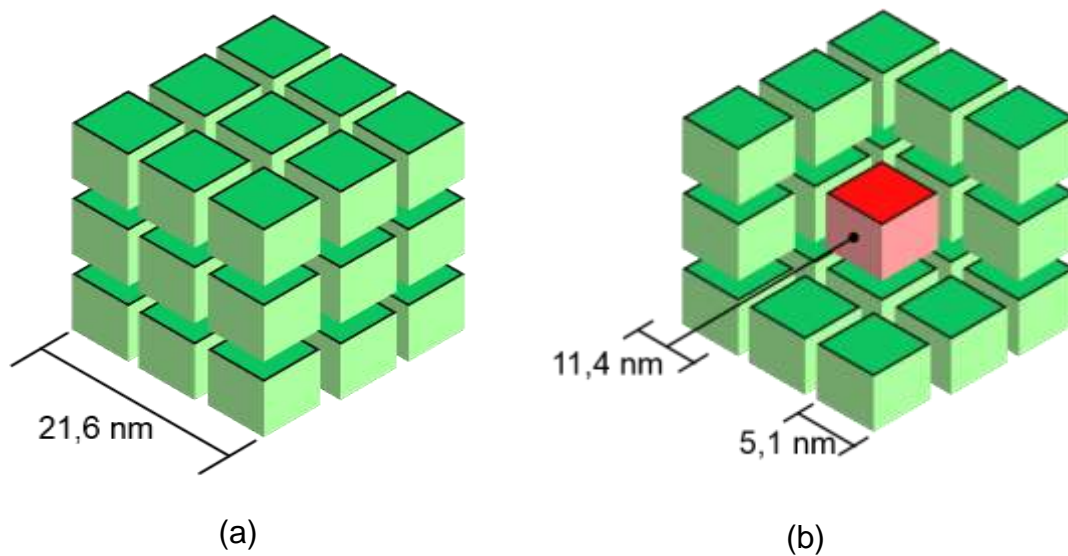


Figura 6-3: Esquematização da estrutura da nanopartícula com visão (a) fechada e (b) aberta, expondo o núcleo inorgânico.

A estrutura se assemelha a de um cubo formado por 27 cubos menores empilhados, no qual o cubo central é o núcleo inorgânico e os demais cubos são a capa orgânica ao redor do núcleo.

As nanopartículas MagT₁₀₀₀ apresentam volume de aproximadamente de 5277 nm³, sendo que a contribuição volumétrica do núcleo inorgânico é de 15%. Mesmo com o raio ΔR referente à capa orgânica inferior ao raio do núcleo (89%), a fração volumétrica da porção orgânica é 85%. Para um caso hipotético em que o raio do núcleo ($R_{\text{núcleo}}$) é a metade do raio da capa orgânica (ΔR), isto é, os 27 cubos do modelo são iguais, o valor da contribuição da capa orgânica para o volume da nanopartícula salta para 96%. Ou seja, não é necessário um valor ΔR maior que $R_{\text{núcleo}}$ para que o volume da nanopartícula seja regido pelo volume da capa orgânica.

Os modelos tradicionais que consideram fração volumétrica não correspondem ao que foi observado aqui nas NP por conta da capa orgânica. Então capa orgânica além de ajudar na dispersão das nanopartículas e compatibilidade e estabilidade ela camufla o núcleo inorgânico.

A Figura 6-4 apresenta a estrutura da capa orgânica das nanopartículas MagT1000 e a Tabela 6-1 apresenta alguns valores de comprimento e ângulo de ligações covalentes presentes na cadeia da capa orgânica.

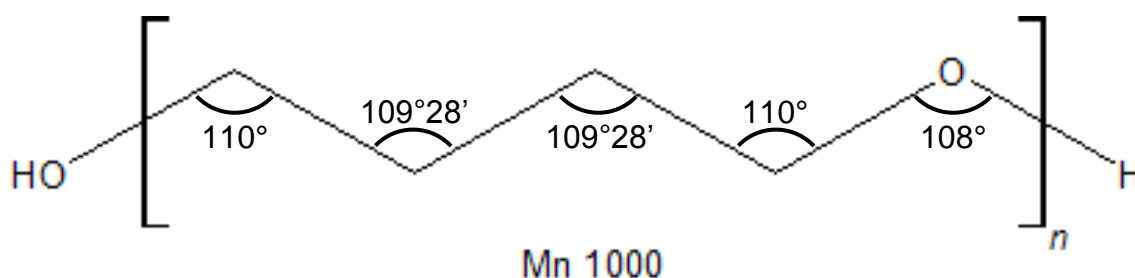
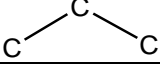
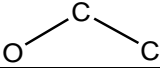
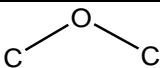


Figura 6-4: Esquemática da estrutura da capa orgânica com a cadeia totalmente estendida.

Tabela 6-1: Valores de comprimento e ângulos de ligações covalentes^[26].

Ligação	Comprimento (Å)	Ligação	Ângulo (°)
C-C	1,54		109°28'
C-O	1,43		110°
O-H	0,96		108°

Com uma massa molar 1000, temos que o grau de polimerização n é de aproximadamente 13,6. Assim, para uma cadeia completamente esticada, temos que o comprimento de uma molécula de poli(1,4-butanodiol) é de aproximadamente 82,6 Å.

Como na técnica de SAXS o raio ΔR referente à capa orgânica foi determinado em 5,1 nm, percebemos que as moléculas de poli(1,4-butanodiol) não estão completamente esticadas, mas sim a 62% do total de seu comprimento.

Assim, o que temos na realidade é um sistema em que a matriz polimérica e a capa orgânica das nanopartículas formam uma interfase. Na Figura 6-5 está esquematizado a distribuição das nanopartículas no interior da matriz de PU. Ao lado esquerdo da figura, está representado um nanocompósito de baixa concentração em nanopartículas, enquanto à direita da imagem simula um nanocompósito altamente concentrado em nanopartículas.

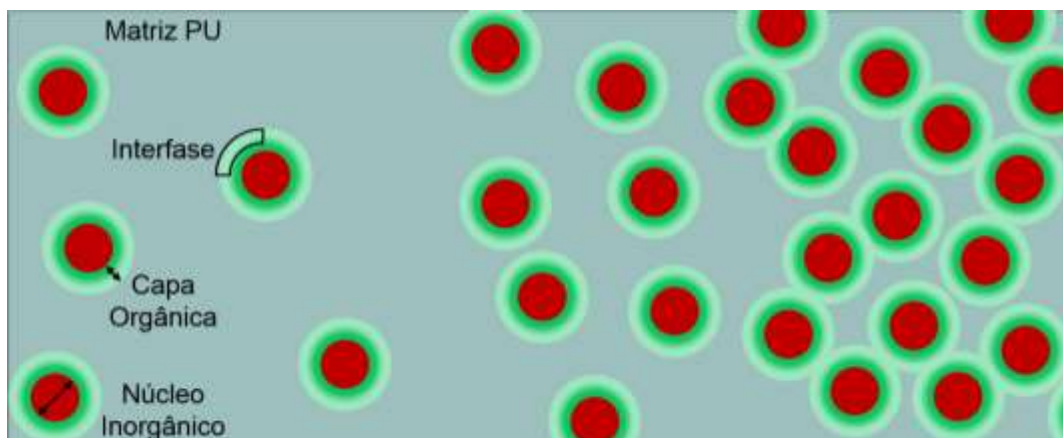


Figura 6-5: Esquematização da distribuição das nanopartículas na matriz do nanocompósito.

A faixa da interfase é onde ocorre intercalação das cadeias da matriz e da capa orgânica das nanopartículas. À medida que a concentração de nanopartículas aumenta, a distância média entre partícula diminui e, então, também diminui a probabilidade de haver cadeias da matriz interagindo com todas as regiões da capa orgânica de cada nanopartícula. A partir de dado momento, ocorre saturação da matriz e as nanopartículas se aproximam a tal ponto que as capas orgânicas das nanopartículas podem apresentar intercalação. É neste momento em que as propriedades mecânicas das composições se alteram e é visível a diferença entre os comportamentos observados para os grupos de composições de baixa e de alta concentração em nanopartículas funcionalizadas com capa orgânica.

7 CONCLUSÕES

Como conclusões deste trabalho de mestrado podemos ter os seguintes pontos:

- a. A capa orgânica escolhida – poli(1,4-butanodiol) – foi adequada, pois apresentou boa compatibilidade ao sistema da matriz, de base uretano.
- b. As nanopartículas apresentaram boa dispersão e distribuição nos nanocompósitos.
- c. O comportamento mecânico dos nanocompósitos produzidos não foi o esperado para nanocompósitos de matriz polimérica e nanocargas inorgânicas convencionais. A capa orgânica agiu como um amenizador do efeito enrijecedor dos núcleos inorgânicos.
- d. A compreensão deste sistema não pode ignorar o volume da capa orgânica que é componente ativo e talvez mais importante que o volume do núcleo inorgânico, pois é responsável pela formação de uma interfase no sistema.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar sistemas substrato-adesivo-substrato, no qual se avalia a adesão das composições de nanocompósitos adesivos.
- Avaliar a permeabilidade a vapor de água do material compósito em comparação ao material comercial.
- Estudo de nanocompósitos de resinas de poliolefinas com nanopartículas funcionalizadas com capa orgânica. Após testes iniciais em misturador HAAKE, há indícios de que o sistema em solvente permite boa mistura (já testado com PP e PE com MagT₁₀₀₀).
- Estudo de propriedades mecânicas sob influência de campo magnético para as composições em alta concentração de nanopartículas.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R.E. Moyers, A. Pizzi, K.L. Mittal, Handbook of Adhesive Technology, 2nd Editio, Taylor & Francis Group, 2003.
- [2] S. Shadlou, B. Ahmadi-Moghadam, F. Taheri, Nano-Enhanced Adhesives, *Rev. Adhes. Adhes.* 2 (2014) 371–412. doi:10.7569/RAA.2014.097307.
- [3] M. Zakir, J.K.-H. Tsoi, C.H. Chu, C.Y.K. Lung, J.P. Matinlinna, Bonding Dissimilar Materials in Dentistry: A Critical Review, *Rev. Adhes. Adhes.* 2 (2014) 413–432. doi:10.7569/RAA.2014.097309.
- [4] R. Kalinova, R. Mincheva, P. Dubois, Imparting Adhesion Property to Silicone Materials, *Rev. Adhes. Adhes.* 2 (2014) 30–55. doi:10.7569/RAA.2014.097302.
- [5] D.J. Gardner, M. Blumentritt, L. Wang, N. Yildirim, Adhesion Theories in Wood Adhesive Bonding, *Rev. Adhes. Adhes.* 2 (2014) 127–172. doi:10.7569/RAA.2014.097304.
- [6] J. Friedrich, R. Mix, G. Hidde, Ways to Generate Monosort Functionalized Polyolefin Surfaces, *Rev. Adhes. Adhes.* 2 (2014) 311–370. doi:10.7569/RAA.2014.097308.
- [7] L. Mazzola, A. Cusma, Flame Treatment of Polymeric Materials—Relevance to Adhesion: A Critical Review, *Rev. Adhes. Adhes.* 2 (2014) 433–466. doi:10.7569/RAA.2014.097311.
- [8] C. Jose, M.S. Thomas, B. Deepa, L.A. Pothan, S. Thomas, Adhesion and Surface Issues in Biocomposites and Bionanocomposites, *Rev. Adhes. Adhes.* 2 (2014) 173–225. doi:10.7569/RAA.2014.097303.
- [9] Bruno Henrique Ramos de Lima, Nanopartículas de Fe₃O₄ Funcionalizadas e Nanocompósitos de Base Epóxi, Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos, 2015.
- [10] ASTM International, ASTM D907 Standard Terminology of Adhesives, (2015) 1–13. doi:10.1520/D0907-15.
- [11] A. V. Pocius, Adhesion and Adhesives Technology - An Introduction, 2012.
- [12] J.A. Von Fraunhofer, Adhesion and cohesion, *Int. J. Dent.* 2012 (2012). doi:10.1155/2012/951324.

- [13] D.D.L. Chung, *Composite Materials*, 2nd ed., Springer, Buffalo - NY, 2010. doi:10.1007/978-1-84882-831-5.
- [14] D.R. Paul, L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 3187–3204. doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017.
- [15] ASTM International, *ASTM D5573 Standard Practice for Classifying Failure Modes in Fiber-Reinforced-Plastic (FRP) Joints*, 99 (2004) 6–8. doi:10.1520/D5573-99R12.2.
- [16] F.W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1984.
- [17] D.R. Paul, L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 3187–3204. doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017.
- [18] S. Shadlou, B. Ahmadi-Moghadam, F. Taheri, The effect of strain-rate on the tensile and compressive behavior of graphene reinforced epoxy/nanocomposites, *Mater. Des.* 59 (2014) 439–447. doi:10.1016/j.matdes.2014.03.020.
- [19] M.A. Osman, V. Mittal, M. Morbidelli, U.W. Suter, Polyurethane adhesive nanocomposites as gas permeation barrier, *Macromolecules*. 36 (2003) 9851–9858. doi:10.1021/ma035077x.
- [20] S. Rose, A. PrevotEAU, P. Elzière, D. Hourdet, A. Marcellan, L. Leibler, Nanoparticle solutions as adhesives for gels and biological tissues, *Nature*. 505 (2013) 382–385. doi:10.1038/nature12806.
- [21] R.H. Gonçalves, C. a. Cardoso, E.R. Leite, Synthesis of colloidal magnetite nanocrystals using high molecular weight solvent, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 1167. doi:10.1039/b917030h.
- [22] R.H. Gonçalves, *Síntese Coloidal de Nanocristais Magnéticos com Superfície Macromolecular*, Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- [23] W.A.L. Ferreira, *Interações de Sistemas Nanoestruturados de Zircônia/Ácido Oleico em Diferentes Solventes Orgânicos*, Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de São Carlos, 2017.

- [24] P.G. de Gennes, Conformations of Polymers Attached to an Interface, *Macromolecules*. 13 (1980) 1069–1075. doi:10.1021/ma60077a009.
- [25] ASTM International, ASTM D412 Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers, 2012. doi:10.1520/D0412-06AE02.2.
- [26] S.V. Canevarolo Jr., *Ciência dos Polímeros*, 1st ed., Artliber, São Paulo - SP, 2002.

APÊNDICE A

Detalhamento da adição dos componentes de cada composição de nanocompósito.

Nome	NP (% em peso)	Capa Orgânica (% em peso)	PU (g)	Dispersão MagT1000 (g)	Poli(1,4-butanodiol) (g)	THF Extra (g)
PU-0,05%	0,05	0,02	23,3192	0,1300	0	28,5100
PU-0,10%	0,10	0,04	20,6708	0,3000	0	28,4500
PU-0,20%	0,20	0,08	19,9546	0,5412	0	28,4300
PU-0,50%	0,50	0,20	21,8933	1,4600	0	27,6000
PU-1,0%	1,00	0,40	21,0650	2,8200	0	26,1600
PU-2,5%	2,50	1,00	22,0203	7,0000	0	21,6000
PU-5,0%	5,00	2,00	20,4100	14,3500	0	16,0000
PU-60%	60	24	1,0740	12,1200	0	0,0000
PU-70%	70	28	1,4629	26,8800	0	0,0000
PU-90%	90	36	1,1220	103,3000	0	0,0000

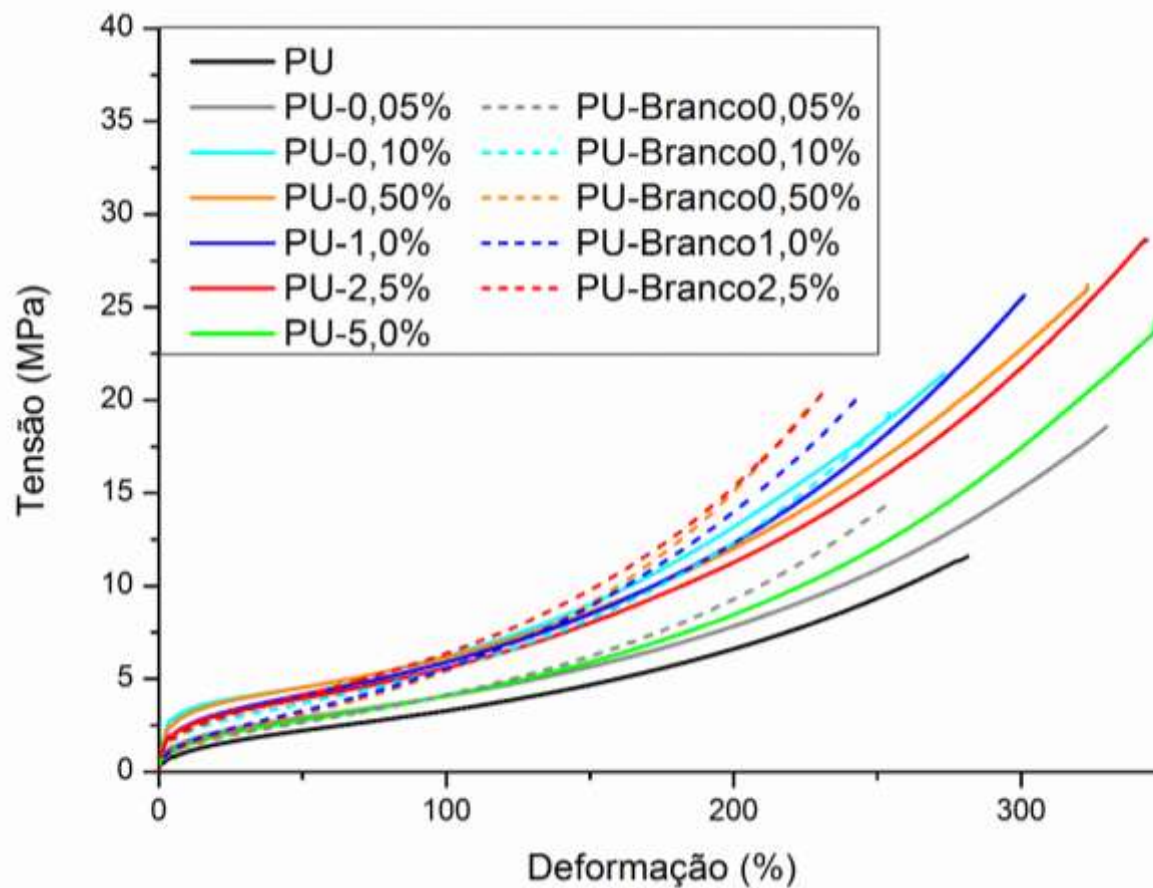
APÊNDICE B

Detalhamento da adição dos componentes de cada composição Branco.

Nome	NP (% em peso)	Capa Orgânica (% em peso)	PU (g)	Dispersão MagT1000 (g)	Poli(1,4-butanodiol) (g)	THF Extra (g)
PU	-	-	23,5300	0	0	28,5300
PUBranco-0,05%	-	0,02	20,1330	0	0,0035	28,5000
PUBranco-0,10%	-	0,04	19,3554	0	0,0061	29,0000
PUBranco-0,20%	-	0,08	19,0830	0	0,0122	28,2500
PUBranco-0,50%	-	0,20	20,1738	0	0,0300	28,7000
PUBranco-1,0%	-	0,40	21,7260	0	0,0800	25,9400
PUBranco-2,5%	-	1,00	19,1325	0	0,1536	22,1400

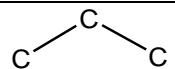
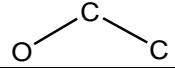
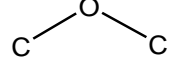
APÊNDICE C

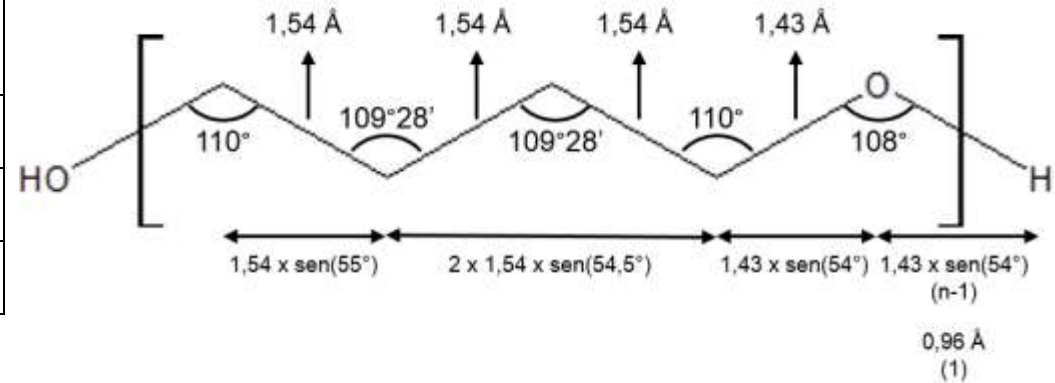
Gráfico tensão vs deformação para as composições branco e de nanocompósitos de baixa concentração em NP.



APÊNDICE D

Cálculo do comprimento da cadeia de poli(1,4-butanodiol) completamente esticada.

Ligação	Comprimento (Å)	Ligação	Ângulo (°)
C-C	1,54		109°28'
C-O	1,43		110°
O-H	0,96		108°



$$\text{Grau de Polimerização } n = \frac{M_n}{M_{\text{mero}}} \rightarrow \frac{1000 - 1 \times 6 - 2 \times 1}{72} = 13,6$$

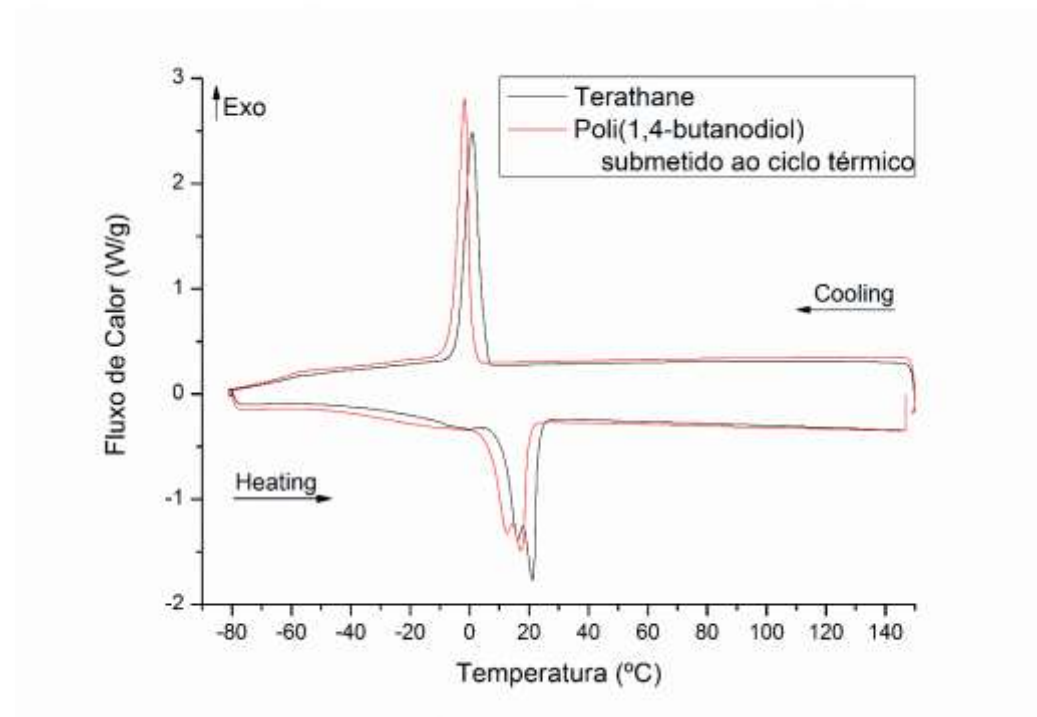
Comprimento de cadeia

$$= 12,6 \times \{ [1,54 \times \sin 55^\circ] + [2 \times 1,54 \times \sin 54,5^\circ] + [2 \times 1,43 \times \sin 54^\circ] \} \\ + \{ [1,54 \times \sin 55^\circ] + [2 \times 1,54 \times \sin 54,5^\circ] + [1,43 \times \sin 54^\circ] + [0,96] \}$$

Comprimento de cadeia = 82,6 Å

APÊNDICE E

Análise de DSC do poli(1,4-butanodio) comercial (Terathane) e o material submetido ao mesmo ciclo térmico que a síntese de nanopartículas que foi utilizado para produção das composições branco.



ANEXO A

Modelo de ajuste utilizado no software SASFIT para ajuste dos resultados de espalhamento de raios X a baixo ângulo.

3.1.4. Spherical Shell iii.

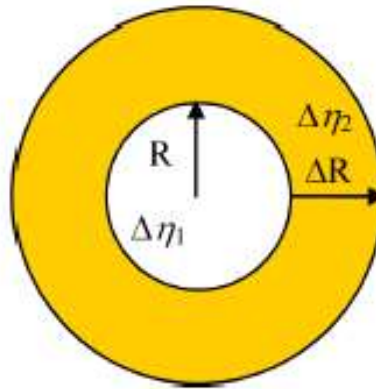


FIGURE 3.7. Spherical Shell iii

This implementation of a spherical shell is parametrised with an inner radius R and a shell thickness ΔR . The scattering contrast relative to the matrix of the core is $\Delta\eta_1$ and the one of the shell $\Delta\eta_2$.

$$I_{\text{Shell3}}(Q, R, \Delta R, \Delta\eta_1, \Delta\eta_2) = [K(Q, R + \Delta R, \Delta\eta_2) - K(Q, R, \Delta\eta_2 - \Delta\eta_1)]^2 \quad (3.6)$$

with

$$K(Q, R, \Delta\eta) = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta\eta \frac{\sin QR - QR \cos QR}{(QR)^3} \quad (3.7)$$

The forward scattering for $Q = 0$ is given by

$$\lim_{Q \rightarrow 0} I_{\text{Shell3}}(Q, R, \Delta R, \Delta\eta_1, \Delta\eta_2) = \left(\frac{4}{3}\pi [(R + \Delta R)^3 \Delta\eta_2 - R^3 (\Delta\eta_2 - \Delta\eta_1)] \right)^2$$

Input Parameters for model Spherical Shell iii:

R: radius of core R

dR: thickness of the shell ΔR

eta1: scattering length density difference between core and matrix $\Delta\eta_1$

eta2: scattering length density difference between shell and matrix $\Delta\eta_2$