

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Tese de Doutorado

**“POLIURETANOS E NANOCOMPÓSITOS
BIODEGRADÁVEIS DERIVADOS DE
DISPERSÕES AQUOSAS PROJETADOS
PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS”**

Autora: Eliane Ayres

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Agosto/2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Eliane Ayres

“POLIURETANOS E NANOCOMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS
DERIVADOS DE DISPERSÕES AQUOSAS
PROJETADOS PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS”

Tese de Doutorado apresentada ao Curso
de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da
Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2006

A você João Miguel, que durante esses quatro anos suportou quase sem reclamar a minha desatenção, a minha pressa para resolver as suas questões e, sobretudo a minha ausência.

Obrigada

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Ao professor Rodrigo Lambert Oréfice que ao longo desses anos fez muito mais do que orientar esta tese. Sempre me incentivou, aplaudiu os meus sucessos e jamais criticou os meus insucessos. Nunca pronunciou a frase “Você está errada”, sempre preferiu perguntar se não seria melhor fazer de outro jeito.

Não senti esses anos passarem, pois o trabalho foi tão prazeroso que eu gostaria de ter parado o tempo. Na realidade é com grande alegria que entrego esta tese, mas também com uma pontinha de pesar.

Muito obrigada

AGRADECIMENTOS

Aos meus colegas do Laboratório de Polímeros e Compósitos pela colaboração e principalmente pelo ambiente acolhedor. Vou guardar para sempre.

Aos professores da UFMG por tudo que me ensinaram. Vocês foram ótimos.

Aos funcionários Cida e Nelson que sempre me atenderam com presteza.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Brasil) pela utilização nos experimentos de SAXS.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
CAPÍTULO I	
Introdução	01
CAPÍTULO II	
Objetivos	04
II.1- Objetivo geral.....	04
II.2- Objetivos específicos.....	04
CAPÍTULO III	
Dispersões aquosas de poliuretano	05
III.1- Poliuretanos.....	05
III.2- Dispersões aquosas de poliuretano.....	10
III.2.1- Introdução.....	10
III.2.2- Aspectos relevantes em dispersões aquosas de poliuretano.....	13
CAPÍTULO IV	
Nanocompósitos poliuretano/argila	21
IV.1- Propriedades das argilas coloidais.....	21
IV.2- O inchamento da montmorilonita.....	24
IV.3- Nanocompósitos.....	27
IV.4- Nanocompósitos poliuretano/argila.....	29
CAPÍTULO V	
Síntese e propriedades de poliuretanos e nanocompósitos com aplicações	

biomédicas	45
V.1- Introdução.....	45
V.2- Poliuretanos biodegradáveis.....	47
V.3- O vasto campo de poliuretanos e nanocompósitos biomédicos.....	55
CAPÍTULO VI	
Parte Experimental	64
VI.1- Metodologia.....	64
VI.2- Reagentes.....	65
VI.3- Sínteses.....	71
VI.4- Caracterização.....	79
VI.5- Resultados e Discussão.....	83
VI.5.1- Degradação hidrolítica.....	83
VI.5.2- Espectroscopia na região do infra-vermelho (FTIR).....	94
VI.5.3- Difração de raios-X (XRD).....	120
VI.5.4- Espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS).....	134
VI.5.5- Análise Térmica.....	142
VI.5.6- Propriedades Mecânicas.....	170
VI.5.7- Viabilidade e proliferação de células.....	181
VI.5.8- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	183
CAPÍTULO VII	
Conclusões	184
CAPÍTULO VIII	
Referências bibliográficas	186

LISTA DE FIGURAS

Figura	III.1-	Monômeros	diisocianatos	07
<i>alifáticos.....</i>				
Figura	III.2-	Reações	de	08
<i>diisocianatos.....</i>				
Figura	III.3-	Estrutura	Segmentada	dos 09
<i>poliuretanos.....</i>				
Figura	III.4-	Formação	de alofanato	e 10
<i>biurete.....</i>				
Figura.III.5- Representação da reação de extensão de cadeia em dispersões aquosas				de 12
<i>poliuretano.....</i>				
Figura	IV.1-	A	estrutura da camada	de 21
<i>montmorilonita.....</i>				
Figura	IV.2-	Nomenclatura	da	22
<i>bentonita.....</i>				
Figura	IV.3-	Cristal	de	23
<i>esmectita.....</i>				
Figura IV.4- Delaminação de montmorilonita sódica em dispersões aquosas.....				25
Figura	IV.5-	Ativação	da	26
<i>bentonita.....</i>				
Figura IV.6- Argila organófila com maior distância entre as camadas após a troca de cátions Na^+ da camada intermediária com íons				28
<i>alquilamônio.....</i>				
Figura IV.7- Esquema de estruturas de compósitos obtidos usando argilas laminadas. As barras retangulares representam as camadas de				28
<i>argila.....</i>				
Figura IV.8- Representação esquemática da arquitetura molecular de nanocompósitos poliuretano/argila reativa obtidos através de agentes de inchamento reativos contendo grupos com uma hidroxila, grupos com duas hidroxilas, ou grupos com três				31
<i>hidroxilas.....</i>				
Figura IV.9- Esquema da reação para produção de organoargila				33

reativa.....

Figura IV.10- *A Interferência da argila modificada na formação de ligações de hidrogênio* no 34

poliuretano.....

Figura IV.11- *Esquema da preparação do compósito: método I e método II*..... 35

Figura V.1- *Estrutura química do PCL*..... 46

Figura V.2- *Estrutura química do PBH*..... 46

Figura V.3- *Estruturas de extensores de cadeia diol diuréia*..... 54

Figura V.4- *Formação e fórmulas estruturais de poli(uretano-uréia)'s e poli(uretano-amida)'s*..... 61

...

Figura V.5- *Tensão em função da compressão do molde. O valor limite para 100% de formação de fibrocartilagem fica em torno de 150kPa*..... 62

Figura VI.1- *Representação do esquema de dispersão do poliuretano em água*..... 72

....

Figura VI.2- *Modelo de aparelhagem utilizada para reações de polimerização*..... 74

Figura VI.3- *Absorção de água em polímeros puros*..... 84

Figura VI.4- *Massa remanescente (%) de filmes de poliuretano puro (PPG-PCL) após degradação em pH 7,4*..... 85

Figura VI.5- *Massa remanescente (%) de filmes de poliuretano puro (PCL-PEG) após degradação hidrolítica em pH 7,4*..... 86

Figura VI.6- *Massa remanescente (%) de filmes de poliuretano puro (PPG-PCL-PEG) após degradação em solução alcalina*..... 87

Figura VI.7- Aspecto de filmes de poliuretano puro (PPG-PCL-PEG) após 24h de hidrólise em solução NaOH (3%).....	88
Figura VI.8- Comparação entre absorção de água em polímeros puros e nanocompósitos.....	89
....	
Figura VI.9- Absorção de água para os nanocompósitos CPUD-1, CPUD-1(3%), CPUD-1 (1%) e CPUD-1-30B.....	89
Figura VI.10- Massa remanescente (%) de filmes de poliuretano puro e nanocompósito após degradação em pH 7,4, por 90 dias.....	90
Figura VI.11- Massa remanescente (%) de filmes de nanocompósitos (PPG-PCL-PEG) após degradação em solução alcalina por 24 horas.....	91
Figura VI.12- Massa remanescente (%) de filmes de PU puro e nanocompósitos (PPG-PCL-PEG) após degradação em solução alcalina por 7 dias.....	92
Figura VI.13- Fotografias reais da evolução de biodegradabilidade (compostagem) de PLA puro e nanocompósito.....	93
Figura VI.14- FTIR de amostra de poli(éter-uretano) (PUD-1) com principais bandas de absorção ressaltadas.....	96
Figura VI.15- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento N-H para amostra de PUD-1.....	98
Figura VI.16- FTIR de amostra de poli(éter-uretano) (PUD-1) na região de estiramento de CO.....	99
Figura VI.17- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento CO para amostra de PUD-1.....	100
Figura VI.18- FTIR de amostra de poliuretano puro PUD-1 e nanocompósito CPUD-.....	10

1.....	1
...	
Figura VI.19- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento N-H para amostra de CPUD-1.....	10
1.....	2
Figura VI.20- FTIR de amostra de poliuretano puro (PUD-1) e nanocompósito (CPUD-1) na região de estiramento de CO.....	10
CO.....	3
Figura VI.21- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento CO para amostra de CPUD-1.....	10
1.....	3
Figura VI.22- FTIR de amostra de poliuretano puro (PUD-1) e nanocompósito (CPUD-1) na região de absorção de ligação C-O-C e Si-O.....	10
O.....	4
Figura VI.23- FTIR comparativo entre amostra de PUD-5 (poliéster) e PUD-1 (poliéter).....	10
....	5
Figura VI.24- Curva de deconvolução da banda na região de estiramento N-H para amostra de PUD-5.....	10
5.....	6
Figura VI.25- FTIR de amostra de poli(éster-uretano) (PUD-5) e poli(éter-uretano) (PUD-1) na região de estiramento de CO.....	10
CO.....	7
Figura VI.26- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento CO para amostra de PUD-5.....	10
5.....	7
Figura VI.27- FTIR na região da carbonila relativo as amostras de poli(éter-éster-uretano), cujo teor de poliéster no segmento macio segue a ordem: PUD-4>PUD-3>PUD-2.....	10
2.....	9
Figura VI.28- FTIR de amostra de poli(éster-uretano) (PUD-5) e poli(éter-uretano) (PUD-1) na região de estiramento de CO e COC.....	11
COC.....	0
Figura VI.29- FTIR de amostra de poli(éster-uretano) (PUD-5) e o nanocompósito (CPUD-5).....	11

.....	1
Figura VI.30- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento N-H para amostra de CPUD-5.....	11
5.....	1
Figura VI.31- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento CO para amostra de CPUD-5.....	11
5.....	2
Figura VI.32- Curva de deconvolução da banda na região de estiramento N-H para amostra de PUD-3.....	11
3.....	3
Figura VI.33- FTIR de amostra de poli(éter-uretano) (PUD-1) (a), poli(éter-éster-uretano) (PUD-3) (b) e poli(éster-uretano) (PUD-5) (c) na região de estiramento de CO.....	11
CO.....	3
...	
Figura VI.34- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento CO para amostra de PUD-3.....	11
3.....	4
Figura VI.35- Curva de deconvolução da banda na região de estiramento N-H para amostra de CPUD-3.....	11
3.....	5
Figura VI.36- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento CO para amostra de CPUD-3.....	11
3.....	6
Figura VI.37- FTIR na região da carbonila relativo as amostras de CPUD-1 e CPUD-1-30B.....	11
.....	9
Figura VI.38- Curva de difração de raios-X referente a MMT pura (Cloisite Na⁺).....	12
Na ⁺).....	1
Figura VI.39- Curvas de difração de raios-X para série de nanocompósitos PU/MMT.....	12
.....	1
Figura VI.40- Curvas de difração de raios-X para CPUD-1 com 5%, 3%, e 1% de MMT.....	12
.....	2

Figura VI.41- <i>Curvas de difração de raios-X para CPUD-5 e CPUD-7.....</i>	12 4
Figura VI.42- <i>Curva de difração de raios-X para nanocompósito amido/MMT (5%)...</i>	12 5
Figura VI.43- <i>Curvas de difração de raios-X para CPUD-1 e CPUD-1-controle.....</i>	12 5
Figura VI.44- <i>Curvas de difração de raios-X para Cloisite® Na⁺ e Cloisite® 30-B.....</i>	12 6
Figura VI.45- <i>Curvas de difração de raios-X para CPUD-1 e CPUD-1-30B.....</i>	12 6
Figura VI.46- <i>Curvas de difração de raios-X referentes a CPUD-1 (MMT), e CPUD-1 (Bentonita Bragel) e CPUD-1 (Bentonita Argel).....</i>	12 7
Figura VI.47- <i>Difratograma referente a bentonita sódica Bragel.....</i>	12 8
Figura VI.48- <i>Curva de difração de raios-X para CPUD-1 (Volclay).....</i>	12 9
Figura VI.49- <i>Curvas de difração de raios-X para bentonita sem tratamento e bentonita tratada.....</i>	13 0
Figura VI.50- <i>Curvas de difração de raios-X para CPUD-1 com bentonita sem tratamento e bentonita tratada.....</i>	13 0
Figura VI. 51- <i>Curvas de difração de raios-X para PUD-1 (PPG) e CPUD-1.....</i>	13 1
Figura VI. 52- <i>Curvas de difração de raios-X para PUD-5 (PCL), CPUD-5.....</i>	13 2
Figura VI. 53- <i>Curvas de difração de raios-X para PUD-1 (PPG), PUD-5 (PCL) e PUD-7 (PCL+PEG).....</i>	13 3
Figura VI.54- <i>Curvas de difração de raios-X para CPUD-1 e CPUD-5.....</i>	13 3
Figura VI.55- <i>Curvas de SAXS para amostras de PUD-1, PUD-2, PUD-3, PUD-4 e PUD-.....</i>	13

5.....	5
Figura VI.56- <i>Efeito da composição do segmento macio na distância repetitiva inter-domínio (L) obtida através de dados de SAXS.....</i>	13 6
Figura VI.57- <i>Curvas de SAXS para amostras de CPUD-1 a CPUD-7.....</i>	13 7
Figura VI.58- <i>Curvas de SAXS para amostras de PUD-1 e CPUD-1.....</i>	13 7
Figura VI.59- <i>Curvas de SAXS para amostras de PUD-4 e CPUD-4.....</i>	13 8
Figura VI.60- <i>Curvas de SAXS para amostras de PUD-5 e CPUD-5.....</i>	13 8
Figura VI.61- <i>Efeito da composição do segmento macio nos parâmetros estruturais derivados dos dados de SAXS.....</i>	14 0
Figura VI.62- <i>Efeito da presença da argila nos parâmetros estruturais derivados dos dados de SAXS.....</i>	14 0
Figura VI.63- <i>Comparação da ocorrência de separação de microfases entre as amostras de polímero puro e nanocompósitos.....</i>	14 1
Figura VI.64- <i>Curvas TG e DTG relativas à amostra de poli(éter-uretano) (PUD-1)...</i>	14 3
Figura VI. 65- <i>Curvas de TG relativas às amostras de PUD-1 e PUD-5.....</i>	14 4
Figura VI.66- <i>Curvas TG e DTG relativas à amostra de poli(éster-uretano) (PUD-5).</i>	14 4
Figura VI.67- <i>Curvas de DTG relativas as amostras de PUD-1 e PUD-5.....</i>	14 5
Figura VI.68- <i>Curvas TG e DTG relativas à amostra de poli(éter-éster-uretano) (PUD-3).....</i>	14 5
Figura VI.69- <i>Curvas TG e DTG relativas à amostra de poli(éster-éter-uretano) (PUD-7).....</i>	14 6

Figura VI.70- <i>Curvas de TG e DTG relativas à amostra de CPUD-1</i>	14	7
Figura VI.71- <i>Curvas TG relativas as amostras de PUD-1 e o nanocompósito CPUD-1</i>	14	7
Figura VI.72- <i>Curvas TG e DTG relativas à amostra CPUD-1 30B</i>	14	8
Figura VI.73- <i>Curvas de TG relativas as amostras de PUD-1 e CPUD-1 30B</i>	14	8
Figura VI.74- <i>Curvas de DTG relativas as amostras de CPUD-1 e CPUD-1 30B</i>	14	9
Figura VI.75- <i>Curvas de TG e DTG relativas à amostra de CPUD-5</i>	15	0
Figura VI.76- <i>Curvas TG relativas as amostras de PUD-5 e o nanocompósito CPUD-5</i>	15	1
Figura VI.77- <i>Curvas DTG relativas as amostras de PUD-5 e CPUD-5</i>	15	1
Figura VI.78- <i>Curvas TG e DTG relativas à amostra de CPUD-3</i>	15	2
Figura VI.79- <i>Curvas TG relativas as amostras de PUD-3 e CPUD-3</i>	15	3
Figura VI.80- <i>Curvas DTG relativas as amostras de PUD-3 e CPUD-3</i>	15	3
Figura VI.81- <i>Curvas TG e DTG relativas à amostra de CPUD-7</i>	15	4
Figura VI.82- <i>Curvas TG relativas as amostras de PUD-7 e CPUD-7</i>	15	4
Figura VI.83- <i>Curvas DTG relativas as amostras de PUD-7 e CPUD-7</i>	15	5
Figura VI.84- <i>Curva DSC referente ao 2º aquecimento da amostra de PUD-1</i>	15	8
Figura VI.85- <i>Curva DSC referente ao 2º aquecimento da amostra de PUD-5</i>	15	9
Figura VI.86- <i>Curvas DSC referentes ao 2º aquecimento das amostras de PUD-1</i>		

e	PUD-	15
5.....		9
Figura VI.87- <i>Curvas DSC referentes ao 2º aquecimento da amostra de PUD-</i>		16
3.....		0
Figura VI.88- <i>Curvas de DSC referentes ao 2º aquecimento das amostras de</i>		
<i>PUD-1, PUD-3 e PUD-</i>		16
5.....		1
Figura VI.89- <i>Curva de DSC referente ao 2º aquecimento da amostra de PUD-</i>		16
7.....		2
Figura VI.90- <i>Curvas DSC referente ao 2º aquecimento das amostras de PUD-5</i>		
e	PUD-	16
7.....		2
Figura VI.91- <i>Curva de DSC referente ao 2º aquecimento da amostra de CPUD-</i>		16
1....		3
Figura VI.92- <i>Curvas DSC referente ao 2º aquecimento das amostras de PUD-1</i>		
e	CPUD-	16
1.....		4
Figura VI.93- <i>Curvas DSC referente ao 2º aquecimento das amostras PUD-1 e</i>		
<i>CPUD-1</i>		16
30B.....		5
Figura VI.94- <i>Curvas DSC referentes ao 2º aquecimento das amostras de CPUD-</i>		
<i>1 e CPUD-1</i>		16
30B.....		5
Figura VI.95- <i>Curvas DSC referentes ao 2º aquecimento das amostras de PUD-5</i>		
e	CPUD-	16
5.....		6
Figura VI.96- <i>Curvas DSC referentes ao 2º aquecimento das amostras de PUD-5</i>		
e	CPUD-	16
5.....		7
Figura VI.97- <i>Curva DSC referente ao 2º aquecimento da amostra de CPUD-</i>		16
3.....		7
Figura VI.98- <i>Curvas DSC referentes ao 2º aquecimento das amostras de PUD-3</i>		
e	CPUD-	16
3.....		8
Figura VI.99- <i>Curva DSC referente ao 2º aquecimento da amostra de CPUD-</i>		16

7.....	8
Figura VI.100- <i>Curvas DSC referentes ao 2º aquecimento das amostras PUD-7 e CPUD-</i>	16
7.....	9
Figura VI.101- <i>Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-1 e PUD-</i>	17
5.....	3
Figura VI.102- <i>Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-1 e CPUD-</i>	
1.....	17
....	3
Figura VI.103- <i>Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-5 e CPUD-</i>	17
5..	4
Figura VI.104- <i>Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-1 e CPUD-</i>	
1 e CPUD-	17
130B.....	5
Figura VI.105- <i>Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-1, CPUD-1</i>	
e CPUD-1-	17
controle.....	5
Figura VI.106- <i>Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-1, CPUD-1</i>	
e CPUD-1-	17
1%.....	6
Figura VI.107- <i>Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-2, PUD-3 e</i>	
PUD-	17
4.....	7
Figura VI.108- <i>Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-5, PUD-6 e</i>	
PUD-	17
7.....	7
Figura VI.109- <i>Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-6 e CPUD-</i>	
6; PUD-7 e CPUD-	17
7.....	8
Figura VI.110- <i>Curvas tensão-deformação para as amostras de CPUD-1 com:</i>	
MMT pura, Bragel FF, Argel e	17
Volclay.....	9
Figura VI.111- <i>Curvas tensão-deformação para as amostras de CPUD-1 com</i>	
Bragel e Bragel	18
tratada.....	0

Figura VI.112- <i>Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-5 e PUD-8 (putrescina)</i>	18
....	0
Figura VI.113- <i>Ensaio de MTT com formação de sal de tetrazólio para PUD-5 e controle</i>	18
....	1
Figura VI.114- <i>Diferenças do ensaio de MTT</i>	18 2
Figura VI.115- <i>Micrografias referentes as amostras de PUD-1 e PUD-5 após 24 horas de degradação à 37°C em solução aquosa de NaOH (3%)</i>	18 3

LISTA DE TABELAS

Tabela VI.1- <i>Estrutura química dos modificadores orgânicos das argilas Cloisite® Na⁺ e Cloisite® 30B utilizadas na preparação dos nanocompósitos.....</i>	65
Tabela VI.2- <i>Estrutura química dos reagentes utilizados na preparação do pré-polímero.....</i>	66
Tabela VI.3- <i>Estrutura química de reagentes utilizados na etapa de dispersão de pré-polímeros em água.....</i>	67
Tabela VI.4- <i>Composição das bentonitas utilizadas na preparação de nanocompósitos.....</i>	68
.	
Tabela VI.5- <i>Resumo das amostras de poliuretanos puros produzidas.....</i>	69
Tabela VI.6- <i>Síntese das amostras de nanocompósitos produzidas.....</i>	70
Tabela VI.7- <i>Formulações utilizadas para obtenção de pré-polímeros.....</i>	78
Tabela VI.8- <i>Principais bandas de absorção na região do infravermelho que foram observadas durante o estudo de poliuretanos e nanocompósitos.....</i>	95
Tabela VI.9- <i>Deslocamento das bandas de absorção de FTIR devido à ligação de hidrogênio.....</i>	96
.	10
Tabela VI.10- <i>Principais bandas identificadas no espectro de FTIR para amostra de poli (éter-uretano) (PUD-1).....</i>	0
Tabela VI.11- <i>Parâmetros retirados a partir das curvas obtidas com a deconvolução da banda na região CO referente à amostra PUD-1.....</i>	4
Tabela VI.12- <i>Parâmetros retirados a partir das curvas obtidas com a deconvolução da banda na região CO referente à amostra CPUD-1.....</i>	10
Tabela VI.13- <i>Parâmetros retirados a partir das curvas obtidas com a deconvolução da banda na região CO referente à amostra PUD-5.....</i>	11
	2

Tabela VI.14- <i>Parâmetros retirados a partir das curvas obtidas com a deconvolução da banda na região CO referente à amostra CPUD-5.....</i>	11
Tabela VI.15- <i>Parâmetros retirados a partir das curvas obtidas com a deconvolução da banda na região CO referente à amostra PUD-3.....</i>	4
Tabela VI.16- <i>Parâmetros retirados a partir das curvas obtidas com a deconvolução da banda na região CO referente à amostra CPUD- 5 3.....</i>	11
Tabela VI.17- <i>Valores de R' e valores da % de grupos N-H com ligação de hidrogênio para amostras de polímeros puros e nanocompósitos.....</i>	11 7
.	
Tabela VI.18- <i>Valores de A_{N-H}/A_{C-H} para amostras de poliuretanos com PEG no segmento macio (polímeros puros e nanocompósitos).....</i>	11 8
Tabela VI.19- <i>Parâmetros característicos para os nanocompósitos CPUD-1(5%, 3% e 1%).....</i>	12 3
Tabela VI.20- <i>Parâmetros característicos para os nanocompósitos CPUD-1 (MMT, Bragel, Argel e Volclay).....</i>	12 9
Tabela VI.21- <i>Transições térmicas de poliuretanos e nanocompósitos determinadas por DSC.....</i>	15 6
Tabela VI.22- <i>Esquema de curvas características de DSC.....</i>	15 7
Tabela VI.23- <i>Propriedades mecânicas de poliuretanos e nanocompósitos.....</i>	17 1

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

AFM	<i>Microscopia de força atômica</i>
CEC	<i>Capacidade de troca catiônica</i>
ATR	<i>Reflexão total atenuada</i>
β CD	<i>β-ciclodextrina</i>
BD	<i>1,4-butanodiol</i>
BDA	<i>Butanodiamina</i>
CL	<i>ϵ-caprolactona</i>
DAC	<i>1,4-diaminocubano</i>
DBDMT	<i>di-Butil di-metoxi de estanho</i>
DDDA	<i>Diácido dodecil</i>
DEG	<i>Dietilenoglicol</i>
DMA	<i>Análise dinâmico mecânica</i>
DMF	<i>Dimetilformamida</i>
DMPA	<i>Ácido dimetilolpropiónico</i>
DMTA	<i>Análise térmico mecânica diferencial</i>
DSC	<i>Calorimetria diferencial exploratória</i>
EDA	<i>Etilenodiamina</i>
EG	<i>Etilenoglicol</i>
FTIR	<i>Infravermelho com transformada de Fourier</i>
HAPs	<i>Poluentes perigosos para o ar</i>
HDA	<i>6- hexanodiamina</i>
HDI	<i>Hexametilenodiisocianato</i>
HMDA	<i>Hexametilenodiamina</i>
H ₁₂ MDI	<i>4,4'-diciclohexilmetanodiisocianato</i>
HTPB	<i>Polibutadieno hidroxitelequético</i>
HZ	<i>Hidrazina</i>
IPDI	<i>Isoforona diisocianato</i>
LDI	<i>Lisina metil ésterdiisocianato</i>
LNLS	<i>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron</i>
MDI	<i>4,4'-difenilmetano diisocianato</i>

MEKO	<i>Metiletilcetoxima</i>
MEV	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>
MMT	<i>Montmorilonita</i>
MOCA	<i>Metileno-bis-orto-cloroanilina</i>
MPP	<i>Poliol poliéter modificado</i>
MTT	<i>Ensaio mitocondrial do Sal de Tetrazólio</i>
NPCL	<i>Nanocompósito PCL/organo- montmorilonita</i>
NPU	<i>Nanocompósito de poliuretano termoplástico</i>
PAPTMS	<i>Fenilaminopropiltrimetoxisilano</i>
PBA	<i>Poli(butileno glicol adipato)</i>
PBH	<i>Poli(β-hidroxibutirato)</i>
PBS	<i>Poli(butileno succinato)</i>
PCL	<i>Poli(ϵ-caprolatona)</i>
PDEGA	<i>Poli(dietileno glicol adipato)</i>
PEEUU	<i>Poli(éter-éster uretano)</i>
PEG	<i>Poli(etilenoglicol)</i>
PEO	<i>Poli(óxido de etileno)</i>
PEU	<i>Poliéter-uretano</i>
PHB	<i>Poli(β-hidroxibutirato)</i>
PLA	<i>Poli(ácido láctico)</i>
PPG	<i>Poli(propilenoglicol)</i>
PU	<i>Poliuretano</i>
PUD	<i>Dispersão aquosa de poliuretano</i>
SAXS	<i>Espalhamento de raios-X de baixo ângulo</i>
TDI	<i>Toluenodiisocianato</i>
TG	<i>Análise termogravimétrica</i>
TEA	<i>Trietilamina</i>
TEM	<i>Microscopia de transmissão eletrônica</i>
THAM	<i>Tris(hidroximetil)aminometano</i>
m-TMXDI	<i>Tetrametilenoxilenodiisocianato</i>
TPU	<i>Elastômero de poliuretano</i>
TyA	<i>Tiramina</i>
Tyr	<i>L-tirosina etil éster</i>

VOCs	Compostos orgânicos voláteis
XRD	Difração de raios -X

RESUMO

Foram sintetizados poliuretanos (PU) a partir de dispersões aquosas (PUD's) com potencial para serem aplicados na área de biomateriais. Nestes elastômeros foram utilizados poli(propileno glicol) (PPG) e/ou poli(ϵ -caprolactona) (PCL) como segmento macio. O segmento rígido foi baseado nos reagentes isoforona diisocianato (IPDI) e a diamina hidrazina (HZ), produzindo poli(uretano-uréia)'s. Os PUD's foram modificados com Na^+ -montmorilonita (Na^+ -MMT) e bentonita sódica para gerar nanocompósitos (CPUD's). Neste processo, o aumento do espaçamento basal das camadas de silicato foi provocado pela água sem necessidade de qualquer tratamento químico da argila.

O PCL é um poliéster alifático biodegradável, porém, a taxa de degradação de poliuretanos derivados de PPG/PCL foi muito lenta. Conforme ficou demonstrado nos testes de degradação hidrolítica, a introdução de poli(etilenoglicol) (PEG) na cadeia do PU, aumentou o caráter hidrofílico e causou o aumento da permeabilidade à água.

De acordo com as curvas de difração de raios-X (XRD), os nanocompósitos obtidos alcançaram uma intercalação parcial e a argila ainda manteve sua estrutura preservada, conforme ficou demonstrado pela presença de picos referentes à argila. Os resultados de raios-X de baixo ângulo (SAXS) mostraram que a incorporação de entidades inorgânicas nos PUD's gerou nanocompósitos com espaçamentos basais em torno de 25nm, característicos de nanocompósitos parcialmente esfoliados.

O grau de ligações de hidrogênio, avaliado por espectroscopia no infravermelho (FTIR), foi usado para investigar o processo de separação de microfases nos PU. A banda correspondente à absorção da carbonila se dividiu em duas e as absorbâncias relativas das duas bandas serviram de índice para avaliar a participação deste grupo nas ligações de hidrogênio.

Parâmetros estruturais, obtidos a partir de tratamentos matemáticos de dados de SAXS mostraram que o poliuretano com segmentos macios derivados de poliéster possui uma distância repetitiva interdomínio (L) maior que aquela de poliéter.

Ao contrário do esperado, as temperaturas de degradação de PUD's, examinadas por análise termogravimetria (TG), foram praticamente as mesmas daquelas de nanocompósitos. Medidas feitas por calorimetria exploratória diferencial (DSC),

mostraram que a temperatura de transição vítrea (T_g) de um nanocompósito pode ser maior ou menor que aquela do polímero puro dependendo do grau de interação entre os componentes.

Os testes mecânicos realizados em PUD's exibiram valores de resistência à tensão na ruptura e alongamento na ruptura de até 50 MPa e 1400% respectivamente. Entre os nanocompósitos, o nanocompósito com teor de argila de 1% demonstrou o melhor desempenho das propriedades mecânicas

Testes preliminares *in vitro* demonstraram que o poliuretano derivado de PCL é biocompatível com osteoblastos e estas células podem aderir e proliferar no material. Tais materiais biodegradáveis são extremamente atrativos e demonstraram ter potencial para serem utilizados como poliuretanos biomédicos.

ABSTRACT

Waterborne polyurethane (PUD's) with potential for application as biomaterial were synthesized. Polypropyleneglycol (PPG) and/or polycaprolactonediol (PCL) were used as soft segment. The hard segment was formed by extending isophorone diisocyanate (IPDI) with hydrazine (HZ) producing poly (urethane-urea)'s. PUD's were reinforced with Na⁺-montmorillonite (Na⁺-MMT) and sodium bentonite to give nanocomposites (CPUD's). Here, water was used as swelling agent to make the basal space of silicate layers widen without any chemical treatment.

PCL is a biodegradable aliphatic polyester, but the degradation rate of PPG/PCL based polyurethane was very slow. Poly(ethylene glycol) (PEG) enhanced hydrophilicity and caused an increase in water permeability as showed by hydrolytic tests.

According to XRD curves, although the clay structure was present in some extent, as showed by the presence of peaks, the obtained nanocomposites achieved some degree of intercalation. Small angle X-ray scattering (SAXS) results showed that the incorporation of inorganic species into PUD's yielded nanocomposites with nanocomponents intercalated to larger distances (25nm) characteristic of exfoliated nocomposites.

To investigate the degree of hydrogen bonding and microphases mixing of the polyurethanes and nanocomposites, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) experiments were performed. The carbonyl absorption was split into two bands, and the relative absorbances of the two carbonyl bands, served as an index of the degree to which this group participates in hydrogen bonding.

Structural parameters, obtained from mathematical manipulation of SAXS data showed that polyurethane based in polyester in its soft segment has longer inter-domain repeat distance (L) than that one based in polyether.

Surprisingly, the degradation temperatures, examined by thermogravimetric analysis (TG), of PUD's, were almost the same of the nanocomposites (CPUD's). Differential

scanning calorimetry (DSC) measurements showed that glass transition temperature (T_g) of CPUD can be lower or higher than that of the PUD.

Mechanical tests performed in PUD's exhibited values of tensile strength and elongation at break up to 50Mpa and 1400% respectively. CPUD with 1% of MMT content demonstrated the best mechanical properties among the nanocomposites.

Preliminary in vitro experiment has shown that polycaprolactone based polyurethane is biocompatible with osteoblasts and these cells could adhere and proliferate on the material. Such biodegradable materials can find potential application as uniquely attractive biomedical polyurethanes.

POLIURETANOS E NANOCOMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DERIVADOS DE DISPERSÕES AQUOSAS PROJETADOS PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Poliuretanos segmentados (PU's) são largamente utilizados nas mais diversas aplicações devido à possibilidade de variação de sua estrutura química (Ayres, 2002). Geralmente a cadeia deste tipo de polímero consiste de segmentos “macios” e “rígidos” que dão origem a uma segregação de micro-fases causada pela incompatibilidade entre os segmentos. Tal morfologia tem influência nas propriedades térmicas e mecânicas dos poliuretanos. A combinação de uma freqüente biocompatibilidade com a ampla variedade de propriedades físicas e químicas, que podem ser alcançadas, faz com que essa classe de polímeros seja muito utilizada como biomaterial.

Na década de 1990 e neste início de milênio, há uma nítida e maior preocupação com o meio ambiente. Uma das estratégias associadas à idéia de preservação do meio ambiente está ligada ao desenvolvimento de sistemas que não possuam compostos orgânicos voláteis (VOC's) (Wicks, 2002). Uma outra preocupação moderna relacionada com a conservação do meio ambiente diz respeito ao acúmulo de material polimérico no ambiente. Neste caso, polímeros biodegradáveis apresentam-se como uma estratégia importante na redução deste problema. Além disso, polímeros biodegradáveis são de grande interesse para aplicações biomédicas, mas tais aplicações são limitadas pela utilização de solventes orgânicos. Sabe-se que resíduos de solventes orgânicos que permanecem no polímero após o processamento podem danificar células e também tecidos vizinhos (Spaans, 2000). Por isso a utilização de sistemas aquosos para gerar polímeros biodegradáveis é uma possibilidade bastante atrativa para aplicações biomédicas.

Geralmente consegue-se obter poliuretanos biodegradáveis incorporando-se grupos susceptíveis à hidrólise na cadeia do polímero. Poliuretanos biodegradáveis com propriedades mecânicas mais atraentes são obtidos com poliésteres de alta massa

molar. O poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um poliéster alifático hidrofóbico e insolúvel em água, porém biodegradável através do ataque hidrolítico da ligação éster. Embora lenta seu produto de degradação, o ácido 6-hidroxi-hexanóico, é transformado, através de ω -oxidação, em ácido adípico que é um metabólito de ocorrência natural (Fernández, 2006). Comparado a outros poliésteres alifáticos, o PCL possui vantagens tais como: alta permeabilidade a moléculas pequenas de fármacos, manutenção do pH neutro durante a degradação, facilidade de formação de blendas com outros polímeros, e adequação para liberação de longo prazo devido à cinética lenta de erosão, quando comparado ao polilactídeo (PLA), poliglicolídeo (PGA) e (poli)ácido-láctico-co-glicolídeo (PLGA) (Ghoroghchian, 2006). No presente trabalho poliuretanos biodegradáveis foram projetados através da introdução de dióis de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) nos segmentos macios do esqueleto do polímero.

Os poliuretanos podem ser modificados através da inserção de diversos tipos de entidades inorgânicas tais como: partículas de sílica pelo processo sol-gel, fibras naturais, argila e nanotubos de carbono entre outros. No presente trabalho, poliuretanos derivados de dispersões aquosas foram modificados com partículas da argila coloidal montmorilonita (MMT) para geração de nanocompósitos intercalados e/ou esfoliados. A presença de tais partículas, de espessura bem menor do que o comprimento de onda da luz visível, faz com que o nanocompósito mantenha a transparência do polímero puro, ao contrário do compósito convencional, no qual muitas vezes é preciso sacrificar a transparência para que se obtenha um ganho em outras propriedades. Além disso, a montmorilonita é um material inerte que sob forma de nanopartículas pode ser absorvida pela circulação sanguínea. Portanto, esses nanocompósitos estariam habilitados a serem utilizados como polímeros biomédicos. Também foram obtidos nanocompósitos nos quais foram utilizados diferentes tipos de bentonita, que pode ser nacional e é de custo bem inferior ao da MMT pura.

Poliuretanos e nanocompósitos biodegradáveis já foram projetados para aplicações biomédicas tais como: engenharia de tecidos macios (Guan, 2005), tecidos cardíacos (Alperin, 2005), materiais para serem usados em contato com o sangue (Poussard, 2004), implantes para meniscos de joelho (Spaans, 2000) e liberação controlada de fármacos (Makam, 2003), entre outras. Os poliuretanos e nanocompósitos produzidos neste trabalho demonstraram ter potencial para aplicações tais como as citadas acima.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

II.1- Objetivo geral:

Síntese de poliuretanos e nanocompósitos derivados de dispersão aquosa com propriedades de biodegradação controlada e potencial aplicação na área biomédica.

II.2- Objetivos específicos:

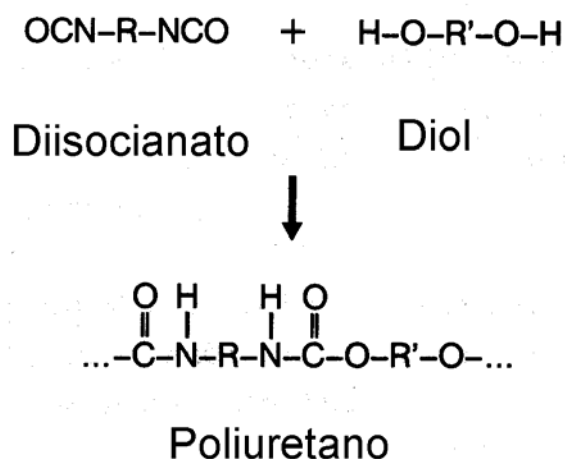
- Desenvolvimento de poliuretanos e/ou nanocompósitos com biodegradabilidade controlada através da introdução de grupamentos susceptíveis de serem hidrolisados na cadeia de poliuretanos derivados de dispersões aquosas.
- Estudo da morfologia dos poliuretanos e nanocompósitos obtidos.
- Estudo da relação entre a morfologia de PU's e as propriedades de biodegradação e mecânicas.
- Estudo da correlação entre a nanoestrutura e propriedades de nanocompósitos contendo argila.
- Substituição de argilas especiais utilizadas na produção dos nanocompósitos por uma argila nacional de mais baixo custo.
- Avaliação da viabilidade dos poliuretanos e/ou nanocompósitos como biomateriais.

CAPÍTULO III

DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO

III.1- Poliuretanos (PU)

Esses polímeros foram descobertos por Otto Bayer e colaboradores em 1937. O termo poliuretano (PU) é usualmente aplicado a polímeros que possuem grupos uretano formados tipicamente através da reação de um diisocianato com um diol:



As características básicas de estrutura que determinam as propriedades de um poliuretano são: composição da cadeia do polímero, grau de ramificação ou ligações cruzadas da cadeia do polímero e massa molar do polímero. Obviamente, essas características estão relacionadas com o tipo de matéria-prima selecionada para a obtenção do poliuretano, além das condições de reação. As principais matérias-primas empregadas na fabricação dos poliuretanos são os di ou poliisocianatos e os polímeros hidroxilados de baixa massa molar (polióis). Além dessas matérias-primas, são comumente usados os agentes de cura, agentes de expansão, catalisadores, aditivos, cargas etc (<http://www.poliuretanos.com.br>). Os polióis usados na síntese de poliuretanos podem ser poliéteres, poliésteres, polibutadienos, ou produtos naturais, tais como óleo de mamona. Os isocianatos orgânicos são compostos que contêm o grupo funcional -NCO. São divididos em dois grandes grupos que são os isocianatos aromáticos e os isocianatos alifáticos. Portanto, a flexibilidade da seleção de reagentes permite uma variação muito grande das propriedades físicas do material.

Com isso, os poliuretanos acabam ocupando uma posição de destaque no setor de polímeros sintéticos.

Normalmente, na preparação de resinas de poliuretano a partir da reação entre um diol (ou poliol) e um diisocianato, usa-se excesso de diisocianato para se obter um pré-polímero com grupos isocianato terminais. Esses grupamentos NCO terminais ficam disponíveis para futuras reações. O caráter físico básico de um poliuretano, isto é, se ele é borrachoso (com características da borracha, isto é, baixa Tg e capaz de grandes deformações), resinoso (com características de um plástico convencional) ou cristalino à temperatura ambiente, é determinado, entre outros fatores, pela estrutura de cadeia tanto do diol como do diisocianato.

A decisão entre a escolha de um poliéster ou poliéter está intimamente relacionada com a finalidade a qual se destina o poliuretano. De uma maneira bastante generalizada, pode-se dizer que, comparado com poliéteres, os segmentos nos poliésteres ficam mais fortemente ligados através dos grupamentos NCO. A presença de uma estrutura de ligação mais polar leva a formação de um polímero mais coeso com melhores propriedades mecânicas à temperatura ambiente. Esse efeito também pode ser atribuído a maior tendência à cristalização dos poliuretanos a base de poliésteres. Além disso, pode-se dizer que poliéteres são mais resistentes à hidrólise do que poliésteres. A instabilidade hidrolítica das ligações éster é fundamental no caso de polímeros biodegradáveis.

A decisão entre usar um isocianato aromático ou alifático também vai depender da aplicação a que se destina o poliuretano a ser preparado. De uma maneira geral, os isocianatos alifáticos dão origem a poliuretanos mais flexíveis e resistentes às intempéries. Os isocianatos aromáticos formam poliuretanos mais viscosos. Isso, muitas vezes, dificulta a preparação de poliuretanos isentos de solventes. Os monômeros alifáticos mais usados são o hexametileno diisocianato (HDI), o isoforona diisocianato (IPDI) e o 4,4'-d ciclohexilmetano diisocianato (H₁₂MDI) cujas estruturas químicas aparecem na Figura III.1. Devido a ambos os grupos isocianato estarem ligados em carbonos secundários, H₁₂MDI reage mais lentamente que HDI e IPDI. HDI contém somente grupos isocianato primários enquanto IPDI tem grupos isocianatos de ambos os tipos, primário e secundário.

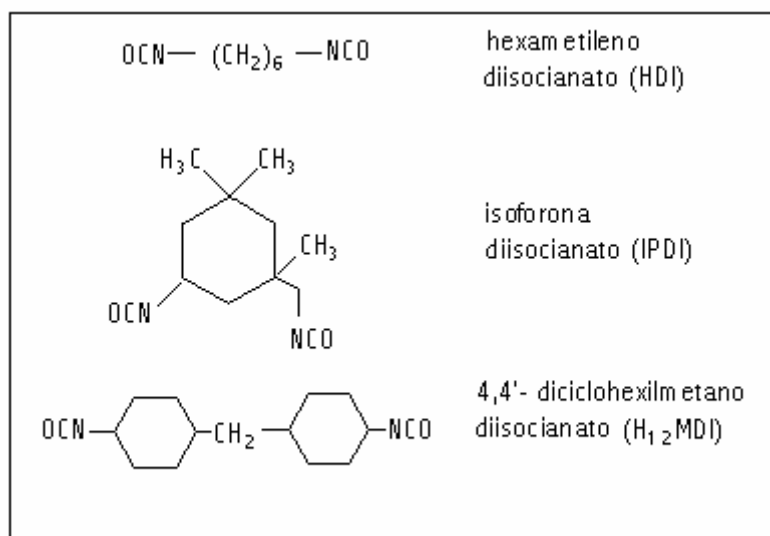


Figura III.1- Monômeros diisocianatos alifáticos.

A maioria das reações dos isocianatos está baseada na alta reatividade do grupo isocianato (NCO) e acontece através da adição na dupla ligação C=N. A adição com álcoois forma uretanos e com aminas forma uréias. Os isocianatos também reagem com água para formar aminas. As aminas geradas vão, então, reagir com grupos isocianato para formar uréias. As principais reações dos isocianatos estão esquematizadas na Figura III.2.

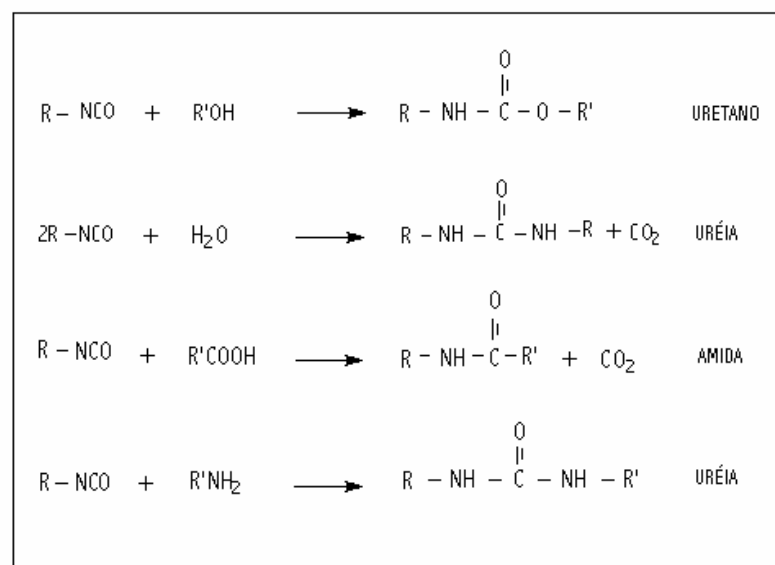


Figura III.2- Reações de isocianatos.

Fonte: Collong, 2002

Elastômeros de poliuretano são de poliuretanos segmentados e podem ser descritos como copolímeros em bloco lineares do tipo $(AB)_n$. Um bloco do polímero consiste de um diol poliéster ou poliéter flexível de cadeia longa. Esses blocos são usualmente chamados de segmentos macios, pois incorporam o caráter elastomérico ao polímero. O segundo bloco do copolímero é o segmento rígido formado pela reação de diisocianatos com extensores de cadeia, ou seja, com dióis ou trióis de baixa massa molar ou diaminas dando origem a ligações uretano ou uréia que são altamente polares e promovem a coesão do polímero. Os dois tipos de segmentos tendem a uma micro-separação de fases de maneira a formar micro-domínios (Figura III.3). Os segmentos rígidos formam o domínio rígido e agem como ligações cruzadas físicas. Conseqüentemente, as propriedades físicas e mecânicas aumentam à medida que o grau de segregação entre os segmentos rígidos e os segmentos macios aumenta. De modo geral, a segregação é mais pronunciada com poliéteres que com poliésteres porque a estrutura do éter é menos polar e interage menos com os segmentos mais polares de uretano e uréia (Crawford, 1998).



Figura III.3- Estrutura Segmentada dos poliuretanos.

Fonte: Crawford, 1998

De acordo com Chattopadhyay (2006), o grau de separação das micro-fases depende de fatores tais como: relação segmento rígido-segmento macio, comprimento médio de cada segmento, estrutura do segmento macio e rígido, parâmetro de solubilidade e cristalização de cada segmento, presença de ligações cruzadas nas fases e massa molar global.

Um dos maiores inconvenientes dos poliuretanos é a ocorrência significativa de reações laterais durante a síntese ou estocagem. De acordo com Chattopadhyay (2006), a presença de alofanato e isocianurato, por exemplo, adiciona sítios para ramificações os quais aumentam a viscosidade de pré-polímeros com grupos NCO terminais e altera o início do ponto de gelação durante o processo de cura e, portanto, diminui a estabilidade de estocagem do produto. A formação de biureto e alofanato (Figura III.4) altera a fração volumétrica do domínio rígido e, portanto, a interconectividade dos segmentos rígidos, variando as propriedades térmicas.

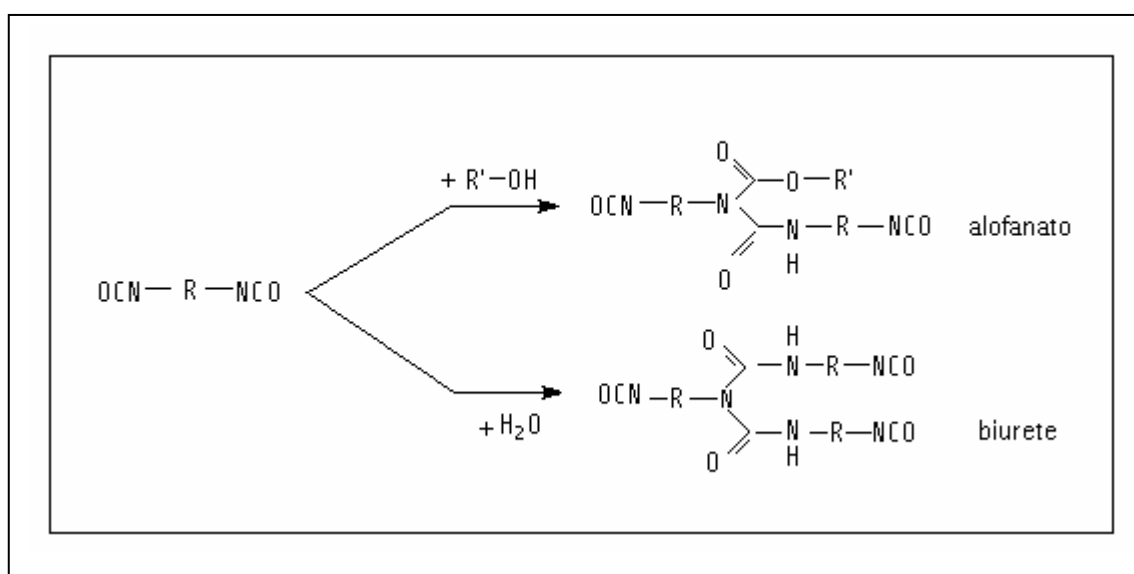


Figura III.4- Formação de alofanato e biureto.

Fonte: Dearth, 1996

III.2- Dispersões aquosas de poliuretano (PUD)

III.2.1- Introdução

A crescente necessidade de se reduzir compostos orgânicos voláteis, ^{biureto} e a emissão de poluentes perigosos para o ar (HAPs) tem aumentado o esforço para substituir os materiais poliméricos convencionais por materiais que sejam mais compatíveis com a filosofia de preservação ambiental. Além disso, para aplicação de

polímeros como biomateriais, a utilização de uma técnica de síntese que não envolva solventes orgânicos é altamente desejável.

No caso dos poliuretanos, poliuretanos aquosos (PUDs) são obtidos dispersando-se o poliuretano em água com o auxílio de um emulsificante externo ou através da incorporação de grupos promotores de emulsificação na cadeia do poliuretano. Essa última técnica produz filmes com propriedades superiores. Os grupos emulsificadores podem ser segmentos não iônicos de poliéter ou grupos iônicos. PUDs contendo grupos iônicos são chamados ionômeros e o processo para obtê-los é denominado processo do pré-polímero. Para inserir os grupos iônicos, chamados de emulsificantes internos, usa-se um composto com as funções álcool e ácido tal como o ácido dimetilolpropiônico. A quantidade do mesmo deve ser alta o suficiente para garantir a estabilidade da dispersão, porém baixa o suficiente para minimizar a sensibilidade do filme curado à água (Mirgel, 1993). Para alcançar a solubilidade, os grupos ácidos são neutralizados com compostos básicos, por exemplo, aminas terciárias (Delpech, 2000; Coutinho, 2000; Jang, 2002).

A fim de se obter dispersões de poliuretano de alta massa molar, muitas vezes é necessário reduzir a viscosidade do polímero. Por isso, faz-se primeiro a dispersão aquosa e posteriormente uma reação denominada extensão de cadeia na qual o pré-polímero terminado em $-NCO$ reage com um diol de baixa massa molar para formar ligações uretano ou com grupos $-NH_2$ para formar ligações uréia. Neste caso, será produzido poli (uretano-uréia) que é mais rígido que o homopoliuretano similar (Delpech, 2000). A massa molar da dispersão aquosa de poliuretano (PUD) aumenta devido à ocorrência dessas reações. Conseqüentemente, a etapa de extensão de cadeia é influenciada pela quantidade de grupos NCO residuais, que por sua vez é determinada pela relação molar $(NCO)/(OH)$. A representação da reação de extensão de cadeia está ilustrada na Figura III.5.

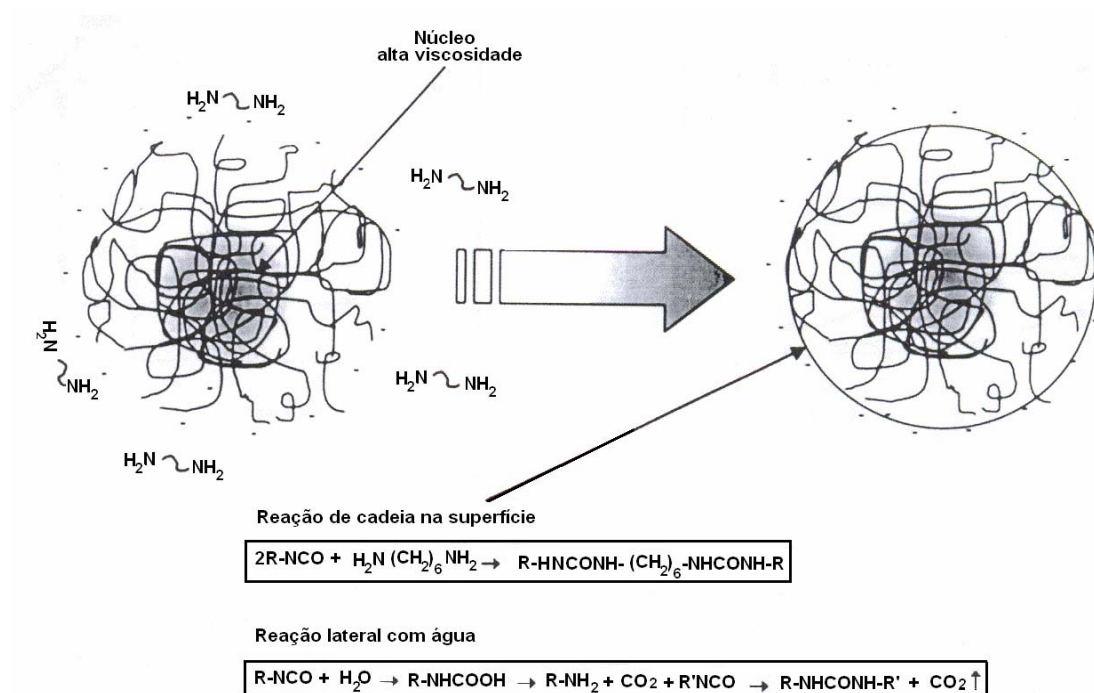


Figura III.5- Representação da reação de extensão de cadeia em dispersões aquosas de poliuretano.

Fonte: Jang, 2002

Os filmes obtidos exibem boas propriedades para a maioria das aplicações e são formados por coalescência durante a evaporação de água. As partículas individuais de polímero deformam à medida que são forçadas a se unirem e eventualmente se interdifundem. Provavelmente ocorrem ligações de hidrogênio e ligações cruzadas físicas entre as cadeias do polímero devido a forças eletrostáticas entre centros iônicos. Em decorrência disso, são desenvolvidas propriedades elevadas, tais como elasticidade e resistência à tração (Noble, 1997).

A maioria dos PUDs utiliza isocianatos alifáticos, pois os isocianatos aromáticos geralmente são mais reativos com a água. HDI e IPDI são os mais usados. PUDs preparados com HDI tendem a ser menos viscosos além de dispersarem mais facilmente em água e darem origem a filmes mais flexíveis com boa resistência ao risco e alto brilho. O IPDI geralmente dá origem a recobrimentos mais rígidos de secagem rápida. O H_{12} MDI também é muito usado devido à sua baixa reatividade com água; ele proporciona propriedades intermediárias entre HDI e IPDI (Wicks, 2002).

Uma outra maneira de se preparar PUDs é através do processo acetona (Wen, 1999; Wen, 2000). Nesse processo, a etapa de extensão de cadeia do pré-polímero hidrofílico com diaminas é feita em uma solução homogênea de acetona, possibilitando uma alta reprodutibilidade (Noble, 1997). A adição de água e a remoção do solvente dão origem a uma dispersão aquosa com pequeno tamanho de partícula na faixa de 50-100nm e uma distribuição mais estreita (Mirgel, 1993). Como a polimerização é completada em acetona antes da adição da água, esse processo também tem a vantagem da reação de competição do grupamento NCO com a água não ser um fator relevante como em outros métodos de preparação. Por outro lado, o custo do processamento é relativamente alto, resultado da etapa de remoção da acetona e da formação de espuma no estágio inicial da destilação (Wicks, 2002).

III.2.2- Aspectos relevantes em dispersões aquosas de poliuretano

O controle das propriedades das dispersões aquosas de PU (PUD's) está relacionado com as condições de reação tais como temperatura de reação, velocidade de agitação, velocidade de adição dos componentes e até com a ordem de adição dos mesmos. O DMPA, por exemplo, normalmente é adicionado no início da preparação do pré-polímero. Segundo Harjunalanen et al. (2003), nesse caso as unidades de DMPA ficam associadas em série na cadeia do polímero. Por outro lado, se o DMPA é adicionado quando já tiverem decorrido duas horas de reação entre o diol e o diisocianato, as unidades de DMPA ficam separadas por unidades de diol. De acordo com os autores, a distribuição mais uniforme do DMPA foi desfavorável a uma boa dispersão do polímero em água. A associação em série das unidades de DMPA favoreceu a separação dos domínios rígido e macio e produziu PUD's com resistência à tração superior.

As propriedades mecânicas dos filmes também dependem do método de neutralização. As amostras pré-neutralizadas, isto é, aquelas em que os grupamentos carboxílicos presentes na cadeia do PU foram neutralizados antes da etapa de dispersão em água, exibiram propriedades mecânicas superiores. O processo de pós-neutralização, isto é, a adição de trietilamina (TEA) à água, seguido pela adição e dispersão do PU, facilitou a mistura dos domínios rígidos e macios e diminuiu a coesão nos domínios rígidos.

O extensor de cadeia pode ser adicionado diluído na água (método simultâneo) ou 15min após a dispersão do pré-polímero com água (método pós-extensão). Pelos experimentos de FTIR, Harjunalanen et al., observaram que o método de adição do extensor de cadeia afetou a morfologia do polímero. A quantidade de ligações de hidrogênio foi maior no caso de amostra preparada pelo método simultâneo e também o grau de separação de fases. Outros resultados sugeriram segmentos macios mais ordenados no caso de amostras preparadas pelo método simultâneo e menor estabilidade de estocagem para estas dispersões.

Geralmente os grupos NCO residual são medidos pelo método de titulação com n-dibutilamina (cap.VI). Esse método, no entanto, não é conveniente quando o agente de neutralização já está presente ou após a etapa de dispersão. Nesse caso não é possível quantificar os grupos NCO residuais devido às diversas reações laterais que ocorrem. A quantidade relativa de grupos NCO residuais pode ser medida por FTIR e foi calculada por Jhon et al. (2001), que consideraram a vibração de estiramento do $\text{-CH}_2\text{-}$ (2855cm^{-1}) como referência porque esses grupos não sofrem qualquer variação durante a reação. A concentração de grupos NCO é importante para a determinação da quantidade de extensor de cadeia para a reação equimolar entre o pré-polímero e o extensor de cadeia.

Segundo os autores, no caso de dispersões aquosas de poliuretano formuladas com isoforona diisocianato (IPDI), metade dos grupos NCO residuais reagiram com moléculas de água e o restante ficou disponível para reagir com o extensor de cadeia. A reatividade relativa dos grupos NCO do IPDI foi apresentada da seguinte forma: NH_2 alifática NH_2 aromática OH primário OH secundário OH terciário OH fenólico COOH . Os grupos NCO residuais situados na superfície da partícula estão em condições mais favoráveis para reagir com o extensor de cadeia do que aqueles situados no interior da partícula. Ainda segundo estes autores a etapa de extensão de cadeia envolve a competição entre duas reações simultâneas (Figura III.5). A reação com água pode ocorrer tanto no interior como na superfície da partícula. A reação com o extensor de cadeia, no entanto, provavelmente só ocorre na superfície da partícula. Esta conclusão foi decorrente da observação que as quantidades ótimas de extensor de cadeia aumentaram logaritmicamente com a redução do tamanho de partícula do poliuretano. O excesso de extensor de cadeia pode diminuir a eficiência da extensão

de cadeia e causar a deterioração das propriedades mecânicas da dispersão de poliuretano.

Coutinho et al. (2003) avaliaram a influência de quatro diferentes diisocianatos no perfil de degradação térmica de dispersões aquosas de poliuretano. HDI, que contém a porção mais flexível $-(CH_2)_6-$, deu indícios de facilitar a degradação térmica. Por outro lado, as estruturas cíclicas apresentaram maior resistência especialmente HMDI, o qual é mais simétrico que o IPDI e, conseqüentemente, promove interações mais fortes entre as cadeias através de ligações de hidrogênio. A comparação entre formulações produzidas com diisocianatos alifáticos ou aromáticos mostrou que, no início do processo de degradação térmica, o diisocianato aromático deu origem a cadeias de polímero com estabilidade térmica mais baixa. Os anéis aromáticos, com grupos isocianatos 2,4 e 2,6, formaram cadeias mais rígidas mas também mais assimétricas, as quais poderiam dificultar as interações entre os segmentos rígidos, reduzindo a resistência térmica. Entretanto, a presença de TDI parece ter adicionado alguma estabilidade térmica aos segmentos flexíveis se comparado a estruturas alifáticas.

Wen et al. (2000), investigando a aplicação de dispersões aquosas de poliuretano como eletrólitos poliméricos, utilizaram vários tipos de diisocianatos. Foram observadas mudanças significativas nos espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que estudavam a adição de $LiClO_4$ nas dispersões aquosas com diferentes diisocianatos. Esse resultado indicou a ocorrência de diferentes interações entre o cátion lítio e o segmento rígido. Foi mostrado também que, durante a adição de sais, a separação de fases, no caso de diisocianatos aromático, é mais significativa que nas dispersões aquosas baseadas em isocianatos alifáticos.

Saw et al. (2003) reportaram um trabalho cujo objetivo foi compreender melhor o que ocorre durante o estágio de dispersão do poliuretano na fase aquosa. Para essa finalidade, os pesquisadores usaram medidas de condutividade e medidas de torque (ou viscosidade) para detectar pontos de inversão de fase. A alteração do grau de neutralização de um teor fixo de grupamentos carboxílicos é capaz de modificar a hidrofília do poliuretano. Foram identificados três tipos distintos de comportamento de dispersão representados por três regiões de dispersão em um mapa de inversão de

fase catastrófica, construído usando um teor de grupo iônico como ordenada e o teor de água no ponto de inversão de fase como abscissa.

As emulsões produzidas na região I, de alto teor de grupos iônicos, são estáveis e contém gotas simples de polímero de tamanho submicrométrico dispersas na fase contínua água (P/W_c). Na região II de teor moderado de grupos iônicos, foram produzidas emulsões relativamente estáveis por até três dias. Com estruturas mais grosseiras, além de gotas simples de polímero em água (P/W_c) de tamanho submicrométrico e com alguns micrômetros, foram encontradas gotas múltiplas ($P/W/P/W_c$). Uma vez separada, a emulsão pertencente à região II pode ser facilmente recriada até com agitação manual. As emulsões obtidas na região III de baixo teor de grupamento iônico são temporárias. Elas separam assim que cessa a agitação. Quando não há grupos hidrofílicos suficientes, o excesso de água não consegue ser absorvido pela fase contínua de polímero e é forçado a formar uma segunda fase. Portanto na região III é criada uma emulsão instável do tipo $W/P/W_c$.

Limiñana et al. (2005) discutiram a relação entre o teor de grupos iônicos e as propriedades de ionômeros de poliuretano. Nesse trabalho foi utilizado o tetrametilenoxileno diisocianato (m-TMXDI) que, segundo os autores, produz pré-polímeros com baixa viscosidade além de suportar temperaturas relativamente altas sem o risco de reações laterais de intercruzamento. A caracterização dos filmes dos ionômeros por FTIR-ATR revelou que o aumento no teor de DMPA aumenta o teor de segmentos rígidos no poliuretano. Experimentos de DSC mostraram que a redução do teor de DMPA aumenta a mobilidade das cadeias e, portanto, facilita a cristalinidade dos ionômeros e poliuretano e também a segregação de fases. A resistência à degradação térmica aumenta com a redução do teor de DMPA devido ao teor mais baixo de segmentos rígidos. Por outro lado, o aumento do teor de DMPA favorece a hidrofília e gerou ionômeros de poliuretano com tamanho de partícula médio menor e maior estabilidade à eletrólitos.

Jang et al. (2002) produziram PUDs nas quais M_w variou de 50000 a 200000 g/mol com o aumento de $[NCO]/[OH]$, enquanto M_n praticamente não variou. Ou seja, o índice de polidispersão (M_w/M_n) se tornou maior à medida que NCO/OH aumentou. Nesse caso, havia um teor maior de grupamentos NCO residuais disponíveis para reagir com o extensor de cadeia (HDA). Além disso, a reação de extensão de cadeia

produziu ligações uréia que contribuem para a porção de segmento rígido de poliuretano. Foram observados, então, aumento da resistência à tração e do módulo com aumento de $[NCO]/[OH]$. O alongamento, no entanto, diminuiu linearmente com a redução da porção de segmento macio. A eficiência do extensor de cadeia aumentou com o aumento da área superficial total das partículas e esta por sua vez diminuiu com o aumento de $[NCO]/[OH]$.

Para $[NCO]/[OH]$ constante, o tamanho de partícula diminuiu assintoticamente com o aumento do conteúdo de ácido dimetilolpropiônico (DMPA). Esse é um comportamento atribuído ao mecanismo de estabilização da dispersão de ionômero tipicamente de dupla camada elétrica formada pelos grupos iônicos. As moléculas de DMPA formam segmentos rígidos na cadeia principal do poliuretano, mas o aumento do teor de DMPA não produziu aumento das propriedades mecânicas. Esse resultado sugeriu que a relação entre segmento macio e segmento rígido não tem tanta influência na resistência à tração e no módulo como M_w . O alongamento aumentou ligeiramente com a redução de DMPA, ou seja, com o aumento da porção de segmento macio.

O tamanho de partícula médio diminuiu à medida que a razão molar $[TEA]/[DMPA]$ variou de 0,85 a 1,00. Com o grau de neutralização acima de 100%, o tamanho de partícula aumentou com o aumento de $[TEA]/[DMPA]$. O excesso de trietilamina (TEA) funcionou como eletrólito aumentando a força iônica da fase contínua. A repulsão eletrostática entre as partículas de poliuretano diminuiu devido à contração da dupla camada elétrica. O máximo de M_w foi obtido para 100% de neutralização. Este resultado demonstrou que a eficiência da extensão de cadeia está estreitamente relacionada com o tamanho de partícula médio da dispersão, pois esta é uma reação que é governada principalmente pelo fator difusão. Foi observado que o alongamento diminuiu drasticamente com o excesso de TEA, provavelmente devido à formação de ligações cruzadas. A resistência à tração e o módulo, no entanto, aumentaram linearmente com M_w .

Um outro estudo (Delpech, 2000) mostrou a dependência das propriedades de PUDs com o tipo de extensor de cadeia usado. Os filmes das dispersões com hidrazina (HZ) e etileno diamina (EDA) ficaram menos flexíveis do que aqueles com etilenoglicol (EG). Segundo os autores, provavelmente isso ocorreu devido à presença de grupamentos uréia, formados pela reação de grupos $-NCO$ terminais com grupos $-NH_2$. Já a reação do diol extensor com grupos $-NCO$ terminais deu origem a

grupamentos uretano. Os grupamentos uréia possuem dois átomos de nitrogênio apropriados para formar ligações de hidrogênio ao passo que grupamentos uretano só possuem um nitrogênio nessas condições. Portanto, a presença de grupamentos uréia produziu um aumento na cristalinidade do material e, conseqüentemente, na sua rigidez e fragilidade.

Em uma investigação na qual foram obtidos filmes de dispersões aquosas de poliuretano com diferentes extensores de cadeia, Coutinho et al. (2000) verificaram que a estabilidade térmica é influenciada pelo tipo de extensor de cadeia. De maneira geral, apresentaram maior estabilidade térmica as dispersões nas quais foram usadas uma diamina como extensor de cadeia e não um diol. Esse resultado foi relacionado com a capacidade dos grupos uréia de formar ligações de hidrogênio. Além disso, a hidrazina (HZ) se mostrou mais apta a promover uma estabilidade térmica maior do que o etileno diamina (EDA). O segmento rígido, formado pela reação de grupos NCO terminais com HZ (-HN-CO-HN-NH-CO-NH-), é mais polar que aquele formado com EDA (HN-CO-HN-CH₂-CH₂-NH-CO-NH). Em decorrência disso, a reação com HZ promoveu uma coesão maior entre as cadeias do polímero.

Para evitar a reação dos grupos isocianato com água, pode-se protegê-los com agentes de blocagem antes da dispersão em água. Neste caso, a extensão de cadeia é feita após a etapa de dispersão do pré-polímero, que de outro modo estaria com a viscosidade muito alta para ser disperso. A formação de ligações cruzadas ocorre após a evaporação total da água, ou seja, após a formação do filme, durante a regeneração dos grupos isocianato a uma temperatura superior a 100°. Com uma técnica desse tipo, Subramani et al. (2004-b) sintetizaram e caracterizaram dispersões aquosas de poliuretano baseadas em diisocianatos aromáticos (TDI e MDI) e alguns agentes de blocagem tais como metiletilcetoxima (MEKO) e ϵ -caprolactona (CL).

As dispersões bloqueadas com CL ficaram mais viscosas do que aquelas bloqueadas com MEKO, possivelmente devido à reação mais lenta do CL, e também à presença de CL polimerizado na rede polimérica. As dispersões baseadas em MEKO apresentaram menores tamanhos de partícula do que aquelas baseadas em CL. Isso mostrou que o tamanho de partícula é proporcional à massa molar do pré-polímero (viscosidade). No caso dos testes de resistência à tração e porcentagem de alongamento, as dispersões bloqueadas com MEKO apresentaram maiores valores do

que aquelas bloqueadas com CL. Esse resultado foi compatível com a maior velocidade de reação de bloqueamento-desbloqueamento do MEKO. Portanto o grupo NCO fica desbloqueado mais rapidamente, facilitando a reação com diaminas para formação de filmes com PU de alta massa molar. Os extensores de cadeia contendo grupos NH_2 formam poli (uretano-uréia)'s, resultando em filmes rígidos devido à presença de ligações de hidrogênio nas ligações uréia.

Subramani et al. (2004-a) também reportaram a silanização de PU's bloqueados (BPUD's) como alternativa para a reação de extensão de cadeia convencional. Para esse propósito os autores adicionaram quantidades estequiométricas (de acordo com o teor de NCO livre) de fenilaminopropiltrimetoxisilano (PAPTMS) a essas dispersões. As BPUD's contendo PAPTMS são desbloqueadas para regenerar os grupos NCO livre e esses grupos NCO regenerados reagem com PAPTMS para formar filmes de PUD aminosilanzado. Nessa estratégia, os grupos silano terminais (trimetoxisilano) são hidrolizados e inter cruzados na presença de umidade e à temperatura ambiente produzindo um reticulado de siloxano através da reação de hidrólise (condensação).

Os testes de estabilidade das BPUD's com PAPTMS, ao contrário do que se poderia esperar foram positivos. A natureza básica das dispersões aniônicas de PU evitou a hidrólise dos grupos silano e manteve a estabilidade das dispersões. Os filmes curados de PUD terminado com PAPTMS apresentaram uma ampla variação nas propriedades de tensão quando comparados aos filmes de BPUD puro. Alta resistência à tração com redução no alongamento na ruptura se deve principalmente ao auto-intercruzamento do alcóxissilano funcional durante o processo de cura com a umidade (mecanismo hidrólise-condensação). Esse resultado mostrou que os aminosilanos podem ser usados como agentes de reticulação nas dispersões de PU. Segundo os autores, a vantagem desse método é que a cura ocorre após a formação do filme, ou seja, a aplicação é feita à temperatura ambiente com dispersões de baixa viscosidade, o que é bastante conveniente.

O alto desempenho das propriedades dos poliuretanos tem motivado o desenvolvimento de blendas com outros polímeros cujas propriedades não são tão atraentes. O fato de se dispor de poliuretanos em meio aquoso viabiliza a mistura dos mesmos com polímeros hidrofílicos. Esse procedimento foi aplicado no trabalho de Lu

et al. (2005) no qual o amido plastificado foi modificado com uma dispersão aquosa de poliuretano (10% em massa), preparada com poliol à base de óleo vegetal natural.

As imagens obtidas por MEV mostraram blendas com 10% e 20% de PU com uma superfície fraturada relativamente lisa, indicando uma alta miscibilidade entre o PU e o amido, ou uma boa dispersão do PU na matriz de amido. A separação de fases ocorreu para blendas com 30% e 50% de PU. Porém, mesmo nesses casos, foi observada uma boa adesão interfacial entre as fases PU e amido devido às ligações de hidrogênio entre os grupos uretano do PU e os grupos hidroxila do amido. Para as blendas com 10 e 20% de PU as curvas de DSC revelaram uma só Tg, indicando blendas miscíveis para essas composições. Para as blendas com 30 e 50% de PU, o aparecimento de duas Tg's nas curvas de DSC corroborou com as observações feitas por MEV. Para a blenda com 30% de PU, a Tg da fase PU se alargou e se deslocou para um valor mais alto se comparada com a Tg do PU puro. Esse resultado indicou alguma interação específica, tal como a ligação de hidrogênio entre a carbonila do PU e a hidroxila do amido.

Esse tipo de interação é responsável pela solubilidade parcial entre o PU e o amido e a redução da diferença entre as duas Tg's. No entanto, para blendas com teor de PU maior que 30% ela não é forte o suficiente para assegurar a miscibilidade entre o amido e o PU. Por isso, só foram observados aumentos na resistência à tração em blendas com teores de PU de até 30%. Por outro lado, o aumento do teor de PU nas blendas produziu aumentos significativos no alongamento na ruptura. Os testes de tensão-deformação mostram que, sob carregamento, os filmes das blendas apresentam um comportamento típico de plásticos dúcteis.

CAPÍTULO IV

NANOCOMPÓSITOS POLIURETANO / ARGILA

IV.1- Propriedades das argilas coloidais

As montmorilonitas são os argilominerais mais abundantes pertencentes ao grupo das esmectitas 2:1. A nomenclatura 1:1, 2:1, 2:2 prende-se respectivamente ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos que entram na constituição da célula unitária do reticulado cristalino do argilo-mineral (2 tetraédricas e 1 octaédrica). Existem muitas espécies de esmectitas; entretanto, as duas de maior importância e valor são a montmorilonita e a hectorita. A disponibilidade comercial da hectorita é muito limitada; enquanto os depósitos de montmorilonita são vastos.

As camadas unitárias ficam empilhadas face a face para formar o reticulado cristalino. A distância entre o plano de uma camada e o plano correspondente da próxima camada é chamado de espaçamento basal ou c-espaçamento $d_{(001)}$. (Figura IV.1) Na camada unitária, as folhas são mantidas juntas através de ligações covalentes, de modo que a camada unitária é estável. As camadas que formam o reticulado são mantidas juntas somente pelas forças de van der Waals e valências secundárias entre átomos.

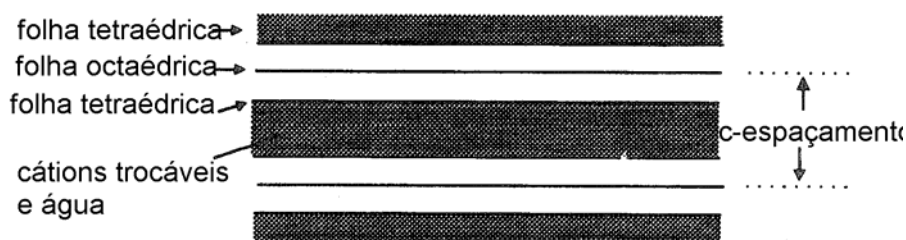


Figura IV.1- A estrutura da camada de montmorilonita.

Fonte: Luckham, 1999

Os nomes bentonita, esmectita e montmorilonita são usados de maneira intercambiável. Entretanto, eles não significam a mesma coisa, conforme mostrado na Figura IV.2. O nome bentonita refere-se ao minério propriamente dito e foi dado em

função do depósito de argila descoberto em folhelhos argilosos de Fort Benton em Wyoming- U.S.A, onde essa argila foi pela primeira vez caracterizada como um tipo especial de argila. O minério bentonita consiste de argila esmectita e impurezas tais como cascalho, argila xistosa, pedra calcária, etc.

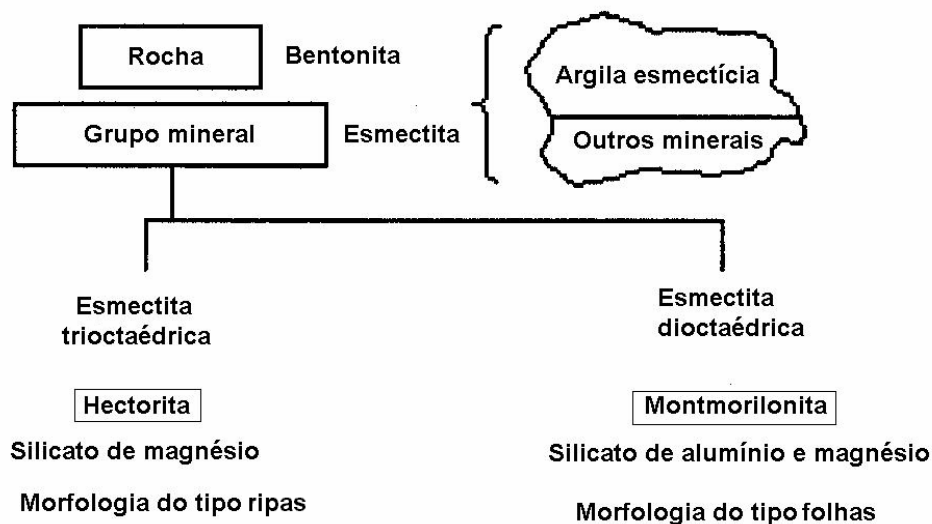


Figura IV.2- Nomenclatura da bentonita.

Fonte: <http://www.scprod.com>

São três as propriedades que fazem das esmectitas, materiais únicos de grande importância comercial:

- Tamanho de partícula coloidal.
- Formato de partícula altamente anisométrico e muitas vezes irregular.
- Diferentes tipos de cargas elétricas (cargas permanentes nas faces, cargas dependentes do pH nas arestas).

Formato de partícula: Cristais de esmectitas têm uma morfologia de folha fina chata conforme esquematizado na Figura IV.3. Eles possuem uma forma irregular e podem ter

até 1000nm na maior dimensão, no entanto mostram uma espessura uniforme de 0,9nm. O resultado desta morfologia é uma enorme área superficial de cerca de 800m²/g. As superfícies tendem a estruturar a água presente nas vizinhanças; portanto, quanto maior a área superficial, maior é esse efeito. Com áreas superficiais

tão grandes, as esmectitas tendem a produzir um efeito acentuado na reologia da água com pequena quantidade de material.

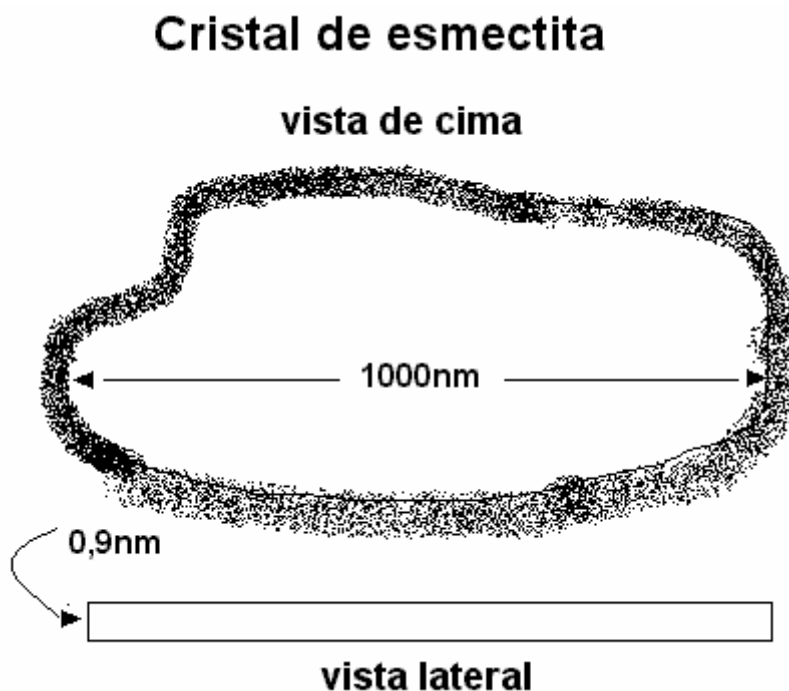


Figura IV.3- *Cristal de esmectita.*

Fonte: <http://www.scprod.com>

Tamanho de partícula: O tamanho de partícula também é importante porque as dispersões de esmectitas produzem partículas coloidais.

Carga da partícula: Cada cristal de montmorilonita possui uma carga resultante negativa. As cargas permanentes das camadas de silicato resultam das substituições isomórficas nas camadas octaédricas e tetraédricas que provocam um desequilíbrio de cargas elétricas no reticulado cristalino. Esse desbalanceamento é equilibrado pela adsorção, na superfície das partículas de argilo-mineral, de cátions mono, di e trivalentes, geralmente contendo água coordenada. Em suspensão aquosa, esses cátions podem ser trocados por íons da solução, por isso eles são conhecidos como cátions trocáveis. A quantidade total de cátions adsorvidos na argila, expressos em miliequivalentes por 100g de argila seca, é chamada de capacidade de troca catiônica (CEC). Da natureza desses cátions trocáveis é que dependem as propriedades

tecnológicas das montmorilonitas. Esses cátions podem ser derivados de metais alcalino-terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) ou de metais alcalinos tais como Li^+ ou Na^+ . Se a maioria dos íons na superfície da argila é sódio, a montmorilonita é chamada sódica (Na^+ -montmorilonita). Caso os íons sejam cálcio, a montmorilonita é chamada cálcica (Ca^{+2} -montmorilonita).

IV.2- O inchamento da montmorilonita

Uma propriedade excepcional que aparece em dispersões aquosas de montmorilonita é a delaminação do silicato em camadas simples. Isso ocorre quando os íons presentes na superfície da argila são cátions pequenos monovalentes tais como Na^+ ou Li^+ , e a concentração de sal na solução é suficientemente baixa (menor que 0,2 mol/L para íons sódio).

O inchamento da montmorilonita sódica ou de lítio já foi muito estudado (Quirk, 1997). A etapa inicial de hidratação dos cristais resulta em um aumento do espaçamento $d_{(001)}$ correspondente ao máximo de quatro “camadas” de moléculas de água no interior da estrutura. Este processo é chamado de inchamento cristalino limitado. Se houver excesso de água, a montmorilonita continua a absorver mais água. O espaçamento $d_{(001)}$ pode aumentar abruptamente até 30-40Å podendo atingir 100Å. Este comportamento é descrito como inchamento cristalino extensivo. Nesse ponto, as forças de atração entre as camadas estruturais são muito fracas e não são suficientes para formar o empilhamento das camadas basais. Ocorre então um desfolhamento individualizado das partículas, até completa dispersão em água produzindo um sol estável, conforme mostrado na Figura IV.4.

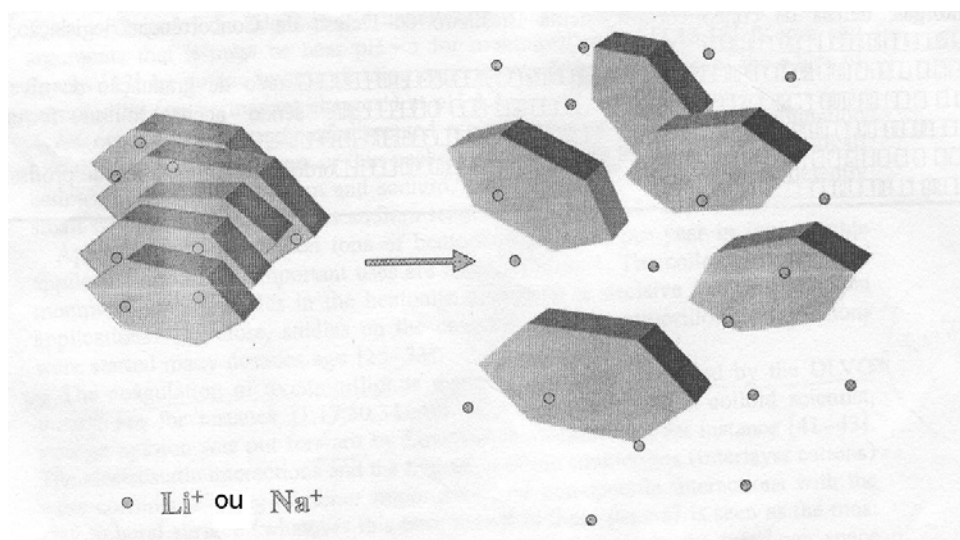


Figura IV.4- Delaminação de montmorilonita sódica em dispersões aquosas.

Fonte: Lagaly, 2002

Segundo Quirk (1997), existem duas teorias distintas para explicar o inchamento cristalino extensivo de Li^+ - e Na^+ -montmorilonita. Por um lado, este tipo de inchamento foi atribuído à interação entre duplas camadas difusas em termos da teoria DLVO. Por outro lado, após terem sido feitas medidas da pressão de inchamento de Na^+ -montmorilonita em equilíbrio com $\text{NaCl } 10^{-4}\text{M}$, cobrindo uma faixa de separações entre 30 e 100nm, foi concluído que a perturbação estrutural da água interfacial sob a influência das superfícies alumino-silicato, que é a componente estrutural da pressão de inchamento, é a principal responsável pelo inchamento cristalino extensivo dessas montmorilonitas e é referida como “força de hidratação” ou “força de hidratação secundária”.

Este comportamento contrasta com o da Ca^{2+} -montmorilonita a qual exibe somente o inchamento cristalino limitado já que o valor de seu espaçamento basal $d_{(001)}$ não ultrapassa 19Å (Quirk, 1997). Para Yildiz et al. (1999), na montmorilonita saturada com cátions polivalentes, o efeito repulsivo da hidratação do íon é compensado pela atração eletrostática entre o cátion e as camadas de silicato. Em suma, as propriedades das dispersões de montmorilonita dependem do cátion que está originalmente presente na argila. Conforme está mostrado na Figura IV.5, argilas montmoriloníticas de qualquer origem geológica, mediante tratamentos específicos

com Na_2CO_3 (ativação), podem adquirir propriedades tecnológicas iguais ou superiores às especificadas para a bentonita sódica (tipo Wyoming) (Zandonadi, 1970).

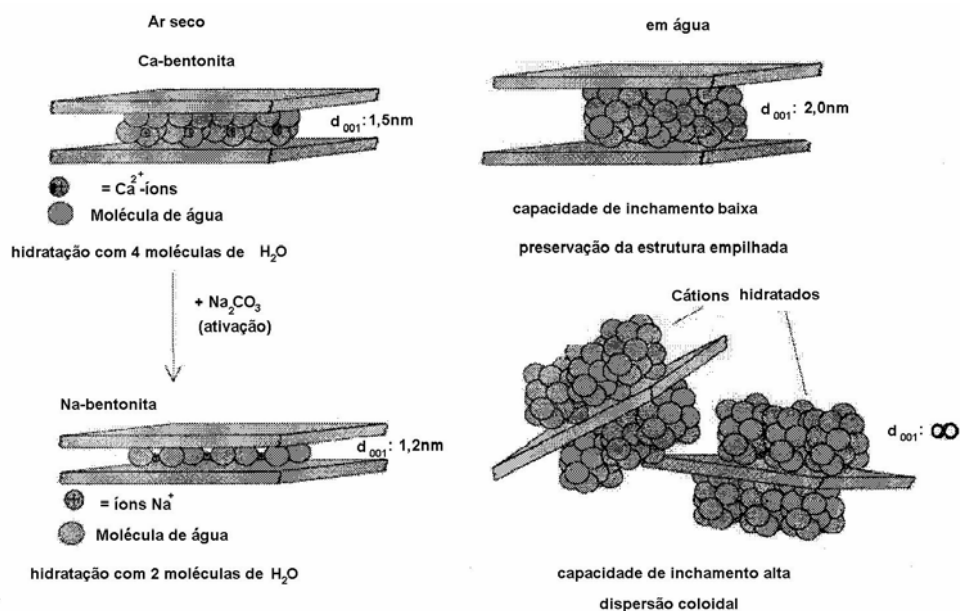


Figura IV.5- Ativação da bentonita.

Fonte: Koch, 2002

É necessário que se alcance um alto grau de dispersão para que as folhas individuais da argila fiquem expostas, isto é, para que sua grande área superficial fique em contato com a água. Normalmente essas folhas ficam empilhadas superfície contra superfície. Se a dispersão não é alcançada, diminui-se muito a área superficial e também a área da argila afetada pela água. Nesse caso, estarão presentes aglomerados de argila não dispersos.

Dispersões de argilas montmoriloníticas sódicas são usadas em fluidos para perfuração de petróleo, como aglomerantes para areias de fundição, na pelletização de minérios de ferro e de manganês, como emulsificante de látex, como suspensor de fundentes para vidrados cerâmicos. Novas tendências de uso incluem heteroestruturas porosas, engenharia de nanopartículas e **nanocompósitos**.

IV.3- Nanocompósitos

Dentre as inúmeras possibilidades de materiais inorgânicos, a MMT é largamente utilizada para produzir nanocompósitos. Pequenas quantidades dessa nanocarga na

faixa de 3-5% são suficientes para agregar ao polímero enormes aumentos em suas propriedades, reduzindo, portanto, o custo e o peso dos artigos acabados em comparação com microcompósitos convencionais.

A eficiência dessas argilas na modificação das propriedades do polímero é determinada principalmente pelo grau de dispersão na matriz polimérica. De acordo com Lagaly (1999), a limitação mais séria para se conseguir um alto grau de dispersão é a incompatibilidade entre os silicatos hidrofílicos e a maioria dos polímeros hidrofóbicos. Entretanto, devido a suas propriedades de intercalação, as argilas podem ser organicamente modificadas para tornarem-se compatíveis com a matriz orgânica, conforme aparece na Figura IV.6. No caso da montmorilonita sódica, o tratamento mais comum é feito substituindo-se os cátions Na^+ por íons alquilamônio do tipo N^+R_4 . O número de íons alquilamônio é determinado pela capacidade de troca catiônica (CEC) do silicato, que corresponde ao número de íons amônio necessário para balancear o excesso de carga das superfícies de silicato. A troca catiônica também expande a distância entre as camadas facilitando a intercalação do polímero nessas fendas nanométricas. Desse modo são obtidos nanocompósitos nos quais nanopartículas de argila intercaladas com polímero ou nanopartículas esfoliadas em camadas individuais de silicato estão dispersas na matriz orgânica. A Figura IV.7. mostra a situação em que houve a esfoliação da argila.

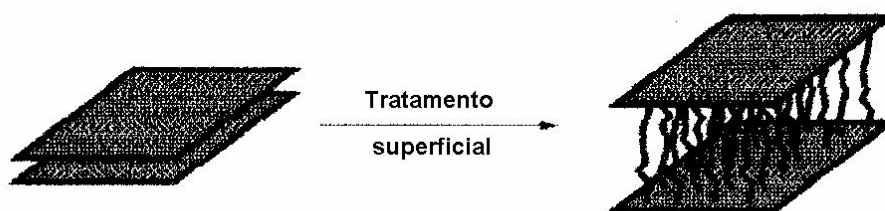


Figura IV.6- Argila organófila com maior distância entre as camadas após a troca de cátions Na^+ da camada intermediária com íons alquilamônio.

Fonte: <http://www.nanocor.com>

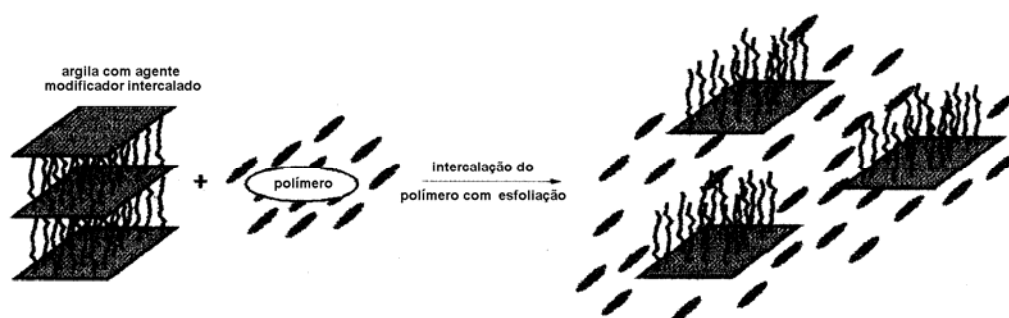


Figura IV.7- Esquema de estruturas de compósitos obtidos usando argilas laminadas. As barras retangulares representam as camadas de argila.

Fonte: <http://www.nanocor.com>

A dispersão completa das camadas de argila otimiza propriedades tais como: resistência à tração, propriedades de barreira, resistência a solventes, estabilidade térmica e resistência à chama. As propriedades de tensão e tenacidade dos compósitos resultantes são atribuídas ao acoplamento entre a enorme área superficial da argila ($\sim 760\text{m}^2/\text{g}$) e a matriz polimérica que facilita a transferência de tensão para a fase inorgânica. Ao contrário, compósitos convencionais de polímero e argila contendo aglomerados de nanocamadas sob forma de tactóides, normalmente aumentam a rigidez, porém sacrificam resistência, alongamento e tenacidade (Le Baron, 1999).

De um modo geral, os processos de intercalação usados para a síntese de nanocompósitos poliméricos variam de acordo com a estratégia de síntese adotada (Giannelis, 1995). Assim sendo, pode-se ter: **Intercalação de uma cadeia de polímeros por polimerização *in situ***. Nesse processo, o monômero adequado se difunde através das galerias do silicato. A polimerização acontece *in situ*, geralmente através de um mecanismo catalisado por cátions presentes nessas galerias, ou cátions introduzidos através de uma reação de troca iônica que deve acontecer antes da argila ser exposta ao monômero. Esse tipo de processo dá origem a materiais com estrutura de multicamadas altamente orientadas e que consistem da cadeia polimérica alternando-se com uma camada de argila. **Intercalação direta do polímero**. Em relação ao processo de intercalação por polimerização *in situ*, a intercalação direta do polímero possui a vantagem de utilizar polímeros bem caracterizados e de diferentes

massas molares. Com isso torna-se mais fácil estudar as mudanças nas propriedades dos polímeros em compósitos. Este tipo de síntese envolve a presença de solventes, que pode ser até mesmo a água. A **intercalação por fusão** acontece através de um processo convencional de extrusão, e, como não há necessidade da presença de qualquer solvente, é um processo mais fácil de ser aplicado industrialmente.

IV.4- Nanocompósitos poliuretano/argila

As propriedades dos poliuretanos podem ser ajustadas através de duas estratégias. A primeira envolve a modificação de seus três blocos construtores básicos: o poliéter ou poliéster, o diisocianato, e o extensor de cadeia. A segunda é a introdução de componentes inorgânicos na matriz de poliuretano. A maioria dos processos de intercalação para obtenção de nanocompósitos poliuretano/argila, encontrados em literatura (Ayres, 2002), envolve um pré-tratamento da argila conforme descrito no item anterior ou a modificação da superfície da mesma através de reações de acoplamento com organossilanos.

No entanto, existem outras estratégias de síntese que, na maioria das vezes, objetivam aumentar o grau de dispersão da argila na matriz polimérica ou até mesmo promover a ligação química entre a argila e o poliuretano, conforme foi reportado por Rehab et al. (2005). Nesse trabalho, a montmorilonita foi tratada com dietanolamina e trietanolamina que contêm grupos funcionais que reagem com diisocianato. A síntese do nanocompósito envolveu a intercalação do poliuretano na montmorilonita funcionalizada, através da polimerização *in situ*. Os espectros FTIR dos nanocompósitos mostraram que a banda relativa ao grupo OH livre em 3626cm^{-1} desapareceu, indicando a forte interação que ocorreu entre os grupos OH da organoargila e o grupo isocianato que forma a ligação uretano. O rendimento da reação não foi afetado pela variação do teor de argila usado durante a polimerização. Em relação ao PU puro, o rendimento da obtenção dos nanocompósitos foi maior devido ao efeito catalítico da argila.

As curvas TG de todas as amostras indicaram que existem dois estágios de decomposição. O primeiro estágio é relativo à decomposição térmica dos polímeros intercalados, especialmente os polímeros presentes nas superfícies das camadas da argila. Nesse estágio foi observado que os compósitos degradaram um pouco mais rápido do que o polímero puro. Esse fato foi relacionado com a degradação das

pequenas moléculas presentes nas galerias da argila. No segundo estágio da decomposição, todos os compósitos apresentaram resistência térmica mais alta que dos polímeros puros. Pelas micrografias da superfície fraturada dos compósitos não foi possível observar o domínio inorgânico. A pesquisa da presença de agregados teve o auxílio de uma sonda de dispersão de energia de raios-X. A imagem de mapeamento de Si mostrou uniformidade dos pontos brancos representativos de Si. Segundo os autores, essa observação indica que o domínio mineral está na escala sub-micrométrica, e está homogeneamente dispersa na matriz do polímero.

Tien et al. (2001) escolheram compostos químicos com um a três grupos hidroxila e um grupo amino, para a modificação da montmorilonita utilizada em nanocompósitos PU/argila. O grupo amino nestes agentes de inchamento reativos foi convertido para a forma de um ônio a fim de substituir, através de intercalação, os íons presentes nas galerias do silicato. Já os grupos hidroxila puderam reagir com os grupos isocianato do pré-polímero de poliuretano. A montmorilonita reativa com $\text{OH} \geq 2$, junto com o extensor de cadeia regular (1,4-butanodiol), funcionou como um pseudo-extensor das cadeias do pré-polímero, conforme pode ser observado na Figura IV.8.

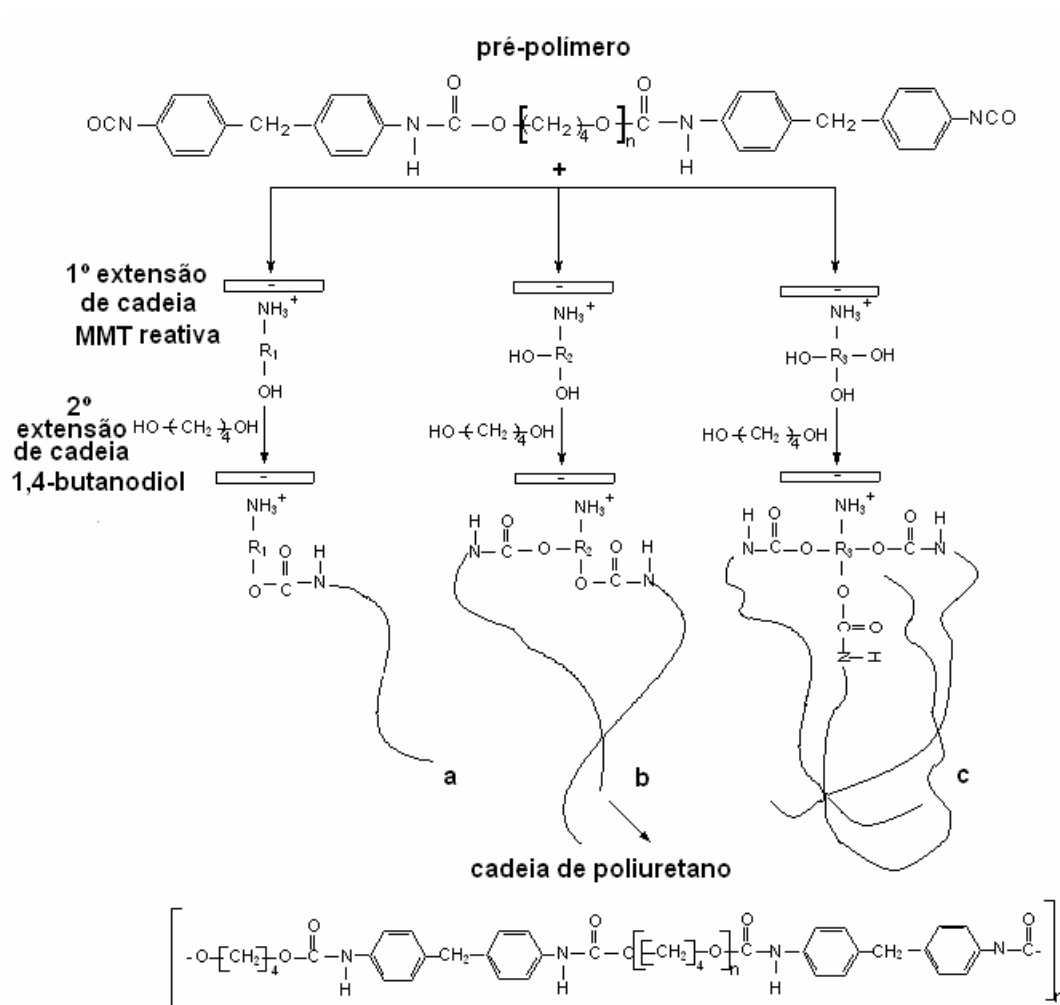


Figura IV.8- Representação esquemática da arquitetura molecular de nanocompósitos poliuretano/argila reativa obtidos através de agentes de inchamento reativos contendo (a) grupos com uma hidroxila, (b) grupos com duas hidroxilas, ou (c) grupos com três hidroxilas.

Fonte: Tien, 2001

Os espectros FTIR da mistura de MMT tratada com dodecilamina ($12\text{CH}_3\text{-MMT}$) não produziram bandas de absorção relativas à ligação de hidrogênio na carbonila (1701cm^{-1}) e ligações de hidrogênio N-H (3307cm^{-1}). Portanto não ocorreu reação entre $12\text{CH}_3\text{-MMT}$ e MDI, indicando que, em um sistema desse tipo, o poliuretano ficaria apenas adsorvido na superfície do silicato. No caso dos espectros de FTIR da mistura de MMT tratada com tris(hidroximetil)aminometano (3OH-MMT) e MDI (3OH-MMT/MDI), apareceram bandas distintas em 1701 e 3307cm^{-1} . Essas bandas foram

atribuídas aos grupos uretano produzidos pela reação entre os grupos OH da 3OH-MMT e os grupos isocianato do MDI.

Micrografias de TEM demonstraram que os silicatos podem estar simultaneamente intercalados e esfoliados no poliuretano. Ficou bastante claro que à medida que o número de grupos funcionais dos silicatos modificados aumentava, a estrutura dos nanocompósitos mudava de intercalada para esfoliada. O grau de ligação de hidrogênio no segmento rígido do poliuretano, definido como índice de ligação de hidrogênio da carbonila (R), pode ser obtido pela razão entre a banda atribuída a carbonila com ligação de hidrogênio (1709cm^{-1}) e a banda atribuída a carbonila livre (1733cm^{-1}). Os valores de R encontrados para os nanocompósitos foram sempre menores do que para o polímero puro. Esse resultado foi relacionado com o impedimento da formação de ligação de hidrogênio causado pela presença da argila.

O módulo de nanocompósitos PU/OH-MMT alcançou valor máximo com 1% de argila e não com 5%. A presença da argila nesse caso contribuiu para a redução do peso molecular do PU dificultando a reação de extensão de cadeia, além da redução de R do segmento rígido. Esses dois efeitos compensam o suposto aumento no módulo dos nanocompósitos devido à dureza dos silicatos laminados. O aumento da resistência à tração depende da resistência da ligação interfacial entre a argila e o poliuretano. Nesse caso, 3OH-MMT possibilita maior número de pontos com as cadeias de poliuretano do que 1OH-MMT e 2OH-MMT e por isso forneceu um aumento maior dessa propriedade.

Uma outra maneira de aumentar a homogeneidade de materiais híbridos foi utilizada por Cao et al. (2005) para preparação de espumas de poliuretano. Neste estudo MMT-OH (Cloisite® 30B) foi modificada com dibutildimetoxiestanho (DBDMT) $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2)$, que é um catalisador efetivo para a reação de obtenção de poliuretanos. Essa modificação gerou uma organoargila com função catalítica (MMT-Sn) e está descrita no esquema da Figura IV.9.

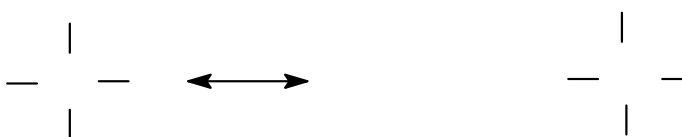


Figura IV.9- Esquema da reação para produção de organoargila reativa.

Fonte: Cao, 2005

De acordo com o difratograma de XRD o espaçamento basal diminuiu de 1,77 para 1,43nm quando MMT-OH foi modificada com DBDMT. Existem dois grupos metoxila em cada DBDMT que podem conjugar um com o outro durante a troca alcóxido-álcool. Se essa troca ocorrer com grupos hidroxila localizados em camadas diferentes da argila, poderá se formar uma ponte de DBDMT entre essas duas camadas. Segundo os autores, a presença dessa ponte pode explicar a redução do espaçamento basal, apesar do teor de orgânicos ser ligeiramente maior na MMT-Sn.

Nas espumas preparadas a partir de poliéster de massa molar mais alta, os nanocompósitos exibiram valores substancialmente maiores da resistência compressiva reduzida (resistência compressiva/densidade) e módulo reduzido (módulo/densidade), quando comparados ao PU puro. No caso das espumas de PU preparadas com poliéster de massa molar mais baixa, isto é, espumas de PU mais rígidas, a presença da nanoargila produziu um efeito contrário nas mesmas propriedades. Neste estudo, a argila ligada às cadeias de PU pode interferir na formação de ligações de hidrogênio no PU, conforme está ilustrado na Figura IV.10, afetando negativamente as propriedades das espumas de nanocompósitos de PU. Além disso, o envolvimento das organoargilas na reação pode interferir na formação da estrutura da rede de PU.

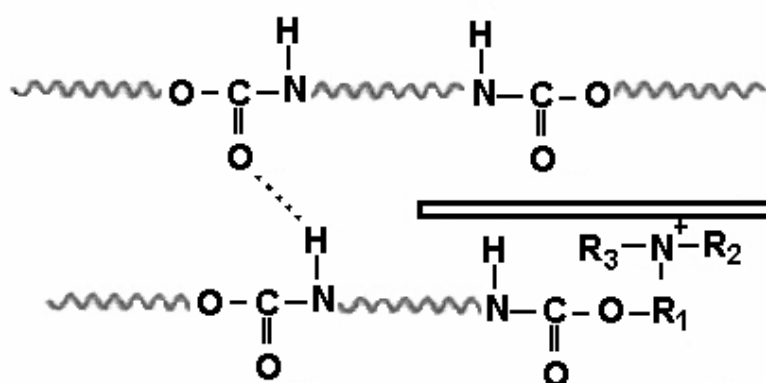


Figura IV.10- A Interferência da argila modificada na formação de ligações de hidrogênio no poliuretano.

Fonte: Cao, 2005

A presença de nanopartículas, portanto, produz efeitos positivos e negativos no desempenho de espumas de PU. Os efeitos positivos são mais acentuados nas espumas menos rígidas ao passo que os efeitos negativos são dominantes nas espumas mais rígidas.

A possibilidade de reação entre a argila e o PU, aliada a uma alta velocidade de cisalhamento foi a rota explorada por Pattanayak et al. (2005) para alcançar nanocompósitos esfoliados. A Figura IV.11 mostra os esquemas de polimerização em massa utilizados para preparação dos compósitos.

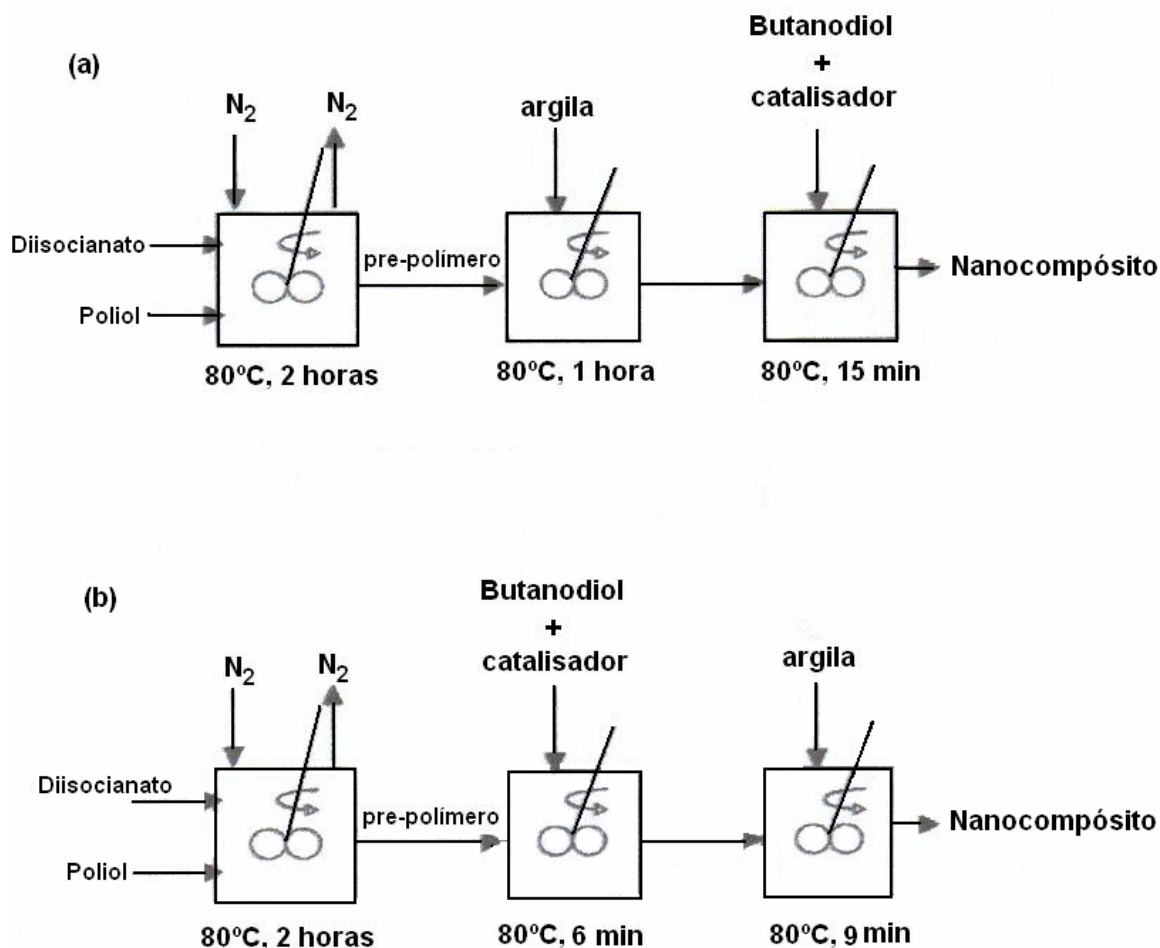


Figura IV.11- Esquema da preparação do compósito: (a) método I e (b) método II.

Fonte: Pattanayak, 2005

A conversão (α) do grupo NCO, determinada por FTIR, foi definida como

$$\alpha \equiv \frac{A_{NCO,0} - A_{NCO}}{A_{NCO,0}}, \text{ onde } A_{NCO} \text{ é a área sob a banda em } 2270 \text{ cm}^{-1} \text{ num tempo}$$

qualquer e $A_{NCO,0}$ é a área inicial sob a mesma banda. O valor encontrado para α mostrou que as funcionalidades $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ presentes na MMT organófila foram responsáveis pela maior parte da conversão dos grupos NCO. O aumento correspondente da área sob a banda relativa a carbonila (A_{CO}) em 1733cm^{-1} indicou que a reação entre os grupos $-\text{NCO}$ e $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ formou ligações uretano.

Os efeitos da presença de partículas de argila nas ligações de hidrogênio formadas pelos segmentos rígidos após a reação de extensão de cadeia puderam ser investigados através dos espectros FTIR tanto nos polímeros quanto nos compósitos. As bandas relativas aos grupos NH deslocaram-se de 3307cm^{-1} no poliuretano puro para 3290cm^{-1} no caso dos compósitos. Esta observação indica que a maioria dos grupos NH nestes compósitos estava associada com ligações éter. Também foi observada uma redução significativa da razão A_{NH}/A_{CH} nos compósitos. A partir dessas observações os autores concluíram que as partículas de argila impediram a ligação de hidrogênio entre a carbonila e os grupos NH. Esse princípio foi novamente constatado pela observação da banda em 1701cm^{-1} relativa aos grupos carbonila com ligação de hidrogênio (HCO) e da banda em 1725cm^{-1} relativa aos grupos carbonila livres (CO). Neste caso, o maior valor para a razão entre as áreas sob as bandas A_{HCO}/A_{CO} foi encontrado para o poliuretano puro e o menor valor para o compósito com a argila não tratada.

O valor de A_{NCO}/A_{CO} encontrado para o compósito com a argila funcionalizada ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ficou próximo ao do PU puro, indicando que, durante a preparação dos nanocompósitos, algumas cadeias de polímero com grupos NCO terminais se difundiram para as vizinhanças das galerias da argila e reagiram com o grupo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ dos íons quaternários de amônio para produzir ligações uretano. As ligações uretano, por sua vez, formaram ligações de hidrogênio com o segundo grupo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ do mesmo íon quaternário de amônio. Além disso, no método II, o efeito do cisalhamento combinado com as reações entre o polímero e a argila produziu partículas de argila esfoliadas que ficaram com os grupos $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ acessíveis para formação de ligações de hidrogênio com os grupos carbonila. Esse comportamento também proporcionou um grande aumento das propriedades mecânicas dos nanocompósitos em relação ao PU puro. Pelos resultados obtidos, ficou claro que

somente o cisalhamento decorrente de altas viscosidades não é responsável pela produção de nanocompósitos esfoliados. É preciso que haja reação entre o polímero e a argila. Por outro lado foi demonstrado, através do método I, que quando se trabalha com a viscosidade mais baixa na etapa de mistura não se obtém nanocompósitos, mesmo com excesso de reações entre o polímero e a argila.

Dando continuidade ao mesmo trabalho, Pattanayak et al. (2005-a) se concentraram em investigar como o tipo de interação entre a argila e o polímero poderia afetar propriedades tais como tração, fratura, rasgamento e propriedades reológicas dinâmicas. Para essa finalidade, compósitos previamente produzidos pelo método II (Pattanayak, 2005), foram submetidos a experimentos de FTIR. Foi observado que, ao contrário de outros compósitos analisados, o compósito com 5% da argila reativa apresentou uma fração mais alta de carbonilas com ligação de hidrogênio do que o PU puro. Esse excesso de grupos carbonila com ligação de hidrogênio foi atribuído à ligação de hidrogênio entre as carbonilas do uretano e os grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ residuais do íon quaternário de amônio.

Com o propósito de verificar a estabilidade térmica dessas ligações de hidrogênio, amostras de compósitos com argilas reativas e não reativa e também de PU puro foram aquecidas entre dois discos de KBr no FTIR até a temperatura máxima de 190°C . Um valor apreciável de $A_{\text{HCO}}/A_{\text{CH}}$, no caso da argila reativa, demonstrou a estabilidade térmica das ligações de hidrogênio entre as carbonilas do uretano e os grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ dos íons quaternários de amônio. Essas ligações de hidrogênio, no entanto, não contribuíram significativamente para o aumento da resistência à tração dos compósitos. Essa conclusão foi baseada nos valores similares de $A_{\text{NH}}/A_{\text{CH}}$ e $A_{\text{HCO}}/A_{\text{CH}}$ encontrados para o material de controle e o compósito com a argila reativa. Ao contrário o valor reportado para a resistência à tração foi bem maior no caso do compósito.

Por outro lado, o mau desempenho desse mesmo compósito no teste de resistência à ruptura foi explicado pela restrição da mobilidade das cadeias do polímero durante o estiramento imposta pelas partículas da argila reativa ligadas ao polímero. Já o comportamento do módulo foi relacionado somente com o teor de argila. Esses mesmos materiais foram submetidos a experimentos reológicos (reômetro rotacional) em modo oscilatório à temperatura de 150°C . Neste patamar de temperatura havia a

expectativa que a maioria das ligações de hidrogênio já tivessem sido quebradas e assim somente os efeitos de outros tipos de interação polímero-argila seriam capturados. As curvas do módulo de estocagem (G') versus a frequência angular (ω), por exemplo, mostraram que, em frequências mais baixas, os compósitos com a argila reativa e o material de controle apresentam valores bem mais altos para o módulo se comparados com o PU puro e outros compósitos. Nessa faixa de frequência, a plataforma que aparece nas curvas dos compósitos com a argila reativa é característica de fortes interações resultantes da ligação polímero-argila e da dispersão uniforme em nanoescala.

A dependência de G' e G'' (módulo de perda) com ω na zona terminal foi calculada para cada compósito usando as seguintes relações: $G' \approx \omega^a$; $G'' \approx \omega^b$; $G' \approx (G'')^\alpha$. Valores medidos de a ($\approx 1,9$) e b ($\approx 1,0$) para o PU puro ficaram próximos aos valores de um homopolímero ideal. A maior redução ($a \approx 0,24$ e $b \approx 0,57$) ocorreu no caso do nanocompósito com 5% da argila reativa. Esse resultado indicou que as partículas da argila retardaram acentuadamente o movimento das cadeias de polímero. Também as curvas da viscosidade complexa ($|\eta^*|$) versus ω mostraram que $|\eta^*|$ aumentou substancialmente com o aumento do teor de argila e os valores foram mais altos no caso da argila reativa, novamente devido as cadeias de polímero estarem presas à argila. A curva G' versus G'' também foi usada para representar a dinâmica de cadeias de polímero presas nas extremidades. Valores menores da inclinação das curvas (α) na região de baixa frequência foram encontrados para carregamento de argila maiores. A redução foi maior no caso dos nanocompósitos com a argila reativa. Valores de α comparativamente maiores no caso do material de controle confirmaram que as reações de ligação entre o polímero e a argila foram responsáveis pelos baixos valores de α encontrados para os nanocompósitos com a argila reativa.

Em uma outra investigação, Pattanayak et al. (2005-b) analisaram a influência de segmentos macios de poliéter e poliéster na esfoliação da argila em nanocompósitos de poliuretano. O estado de dispersão das partículas de argila foi verificado através de XRD e imagens de TEM. Os resultados obtidos com essas técnicas foram compatíveis com nanocompósito esfoliado somente para poliálcool poliéster com 5% de argila. A argila utilizada nesse trabalho contém dois grupos $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Cloisite® 30-B) os quais podem reagir com grupos isocianato terminais. Por isso, a influência das partículas de argila nas ligações de hidrogênio presentes no poliuretano também foi analisada.

FTIR foi utilizado para computar a área correspondente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ livre (A_{FCO}) e com ligação de hidrogênio (A_{HCO}). A área correspondente a absorção de NH com ligação de hidrogênio também foi computada (A_{NH}) utilizando para isso a área sob o estiramento de CH ($2860\text{-}2940\text{cm}^{-1}$) como padrão interno. Os valores $A_{\text{NH}}/A_{\text{CH}}$ permaneceram praticamente inalterados na presença de partículas de argila indicando que partículas de argila não interferem na formação de grupos NH do uretano. A razão $A_{\text{HCO}}/A_{\text{FCO}}$ não foi sensível ao teor de argila para os materiais produzidos com polioli-poliéster. Esse resultado, contrário àquele encontrado anteriormente (Pattanayak, 2005-a), foi atribuído ao baixo teor de segmento rígido utilizado no presente trabalho. Assim sendo, foi demonstrado que as partículas de argila não produziam nenhuma alteração na ligação de hidrogênio do segmento rígido.

Por outro lado, para os poliuretanos baseados em polioli poliéster não foi possível identificar duas bandas distintas para carbonilas livres e com ligação de hidrogênio (1733 e 1703cm^{-1} respectivamente). Nesse caso houve sobreposição das absorções relativas aos grupos carbonila do éster e das ligações uretano, decorrente da coesão mais forte entre segmentos macios e rígidos que provocou a mistura de fases. O estudo mostrou que as propriedades mecânicas não sofrem influência da ligação de hidrogênio. Já a esfoliação das partículas no compósito com polioli-poliéster e 5% de argila se traduziu em aumentos bem mais significativos em todas as propriedades mecânicas do que seu similar com polioli-poliéster.

No estudo apresentado por Moon et al. (2004), tris(hidroximetil)aminometano (THAM), cujo grupo amino foi convertido para a forma ônio, foi usado para substituir os íons metálicos nas galerias de MMT e assim produzir a organo-argila (THAM-MMT) empregada para preparar nanocompósitos PU/MMT. Neste caso, eles prepararam o poliuretano com poli(butileno succinato) (PBS) altamente cristalino. Os valores de $d_{(001)}$ obtidos por difração de raios-X mostraram que não houve esfoliação de MMT neste sistema. Testes de inchamento para a THAM-MMT em vários polióis resultaram em inchamento bem menor com PBS. A falta de compatibilidade entre a THAM-MMT e o PBS foi atribuída à alta cristalinidade e polaridade do PBS.

Não foram observadas variações significativas nas temperaturas de transição vítrea e fusão (DSC) do PU e nanocompósitos. Entretanto, para as entalpias de fusão (H_m) de segmentos de PBS nos nanocompósitos, foram observados valores ligeiramente

maiores do que no PU puro. Este resultado sugere que a argila pode estar atuando como agente nucleante para a cristalização dos segmentos de PBS.

Existe uma forte interação entre a superfície do silicato e as cadeias de polímero das vizinhanças. Por isso os valores de resistência à tração dos nanocompósitos foram mais altos do que aquele para o PU puro. Para o alongamento na ruptura, os valores relativos aos nanocompósitos com 1 e 2% de argila foram bem maiores do que o valor para o PU puro. Neste caso, provavelmente a argila reagiu como extensor de cadeia promovendo a formação de ligações cruzadas nas cadeias de PU ancoradas em sua superfície. Nanocompósitos com 3% de argila apresentaram comportamento oposto, atribuído à deficiência na intercalação da argila. Também os valores de módulo para nanocompósitos com 1% e 2% de argila foram bem mais altos em relação ao PU puro. Pela mesma razão descrita acima foi observada uma redução significativa no módulo do nanocompósito com 3% de argila.

Xiong et al. (2004) usaram metileno-bis-orto-cloroanilina (MOCA), que é um modificador à base de amina aromática com grupos ativos, para preparar MMT modificada (MO-MMT) e misturá-la com PU (PU/MO-MMT). A amina aromática foi escolhida por possuir maior estabilidade térmica do que um alquil quaternário de amônio, normalmente utilizado para esse tipo de procedimento. Além disso, as moléculas do modificador (MOCA), ao reagirem com o PU através de ligações covalentes, se tornam parte da cadeia atuando conforme um extensor de cadeia. O nanocompósito PU/MO-MMT foi diretamente observado via microscopia de transmissão eletrônica (TEM) e a imagem mostrou que as partículas de MO-MMT foram quebradas em pequenos tactóides dispersos uniformemente na matriz de PU.

Conforme o esperado, a análise de DMTA mostrou que os picos da $\tan\delta$ dos nanocompósitos são mais estreitos e mais baixos do que aqueles referentes ao PU puro. Essa observação indica que a adição de MMT organicamente modificada diminui a capacidade de amortecimento do PU. Foram também observados aumentos significativos abaixo da T_g nas propriedades elásticas (E') e de perda (E'') para o PU/MO-MMT. Essa análise mostrou novamente o reforço mecânico resultante da forte interação entre a MO-MMT e a matriz de PU. No entanto, os testes de tração mostraram que os valores de resistência começam a cair quando o conteúdo de MMT

organicamente modificada fica acima de 5%. Esse comportamento é atribuído à aglomeração das partículas acima da concentração crítica da argila.

Yao et al. (2002) desenvolveram nanocompósitos de poliuretano e Na⁺-MMT em que foi usado um poliál poliéter modificado (MPP) como agente de inchamento da montmorilonita. Através de difração de raios-X (XRD), foi visto que o espaçamento basal da argila aumentou de 1,1nm para 1,6nm em nanocompósitos com 21,5% de argila. Esse resultado indicou que as cadeias de PU foram intercaladas entre as camadas da argila. A análise dos picos das curvas dC_p/dT versus temperatura obtidos em experimentos de DMTA revelou que, aumentando-se a fração em peso da argila, o valor do incremento da capacidade calorífica (ΔC_p) diminui indicando a ocorrência de intercalação. A fração em peso, w, de cadeias de MPP intercaladas foi estimada através da equação IV.1.

$$w = 1 - \Delta C_p(\text{MPP em nanocompósitos}) / \Delta C_p(\text{MPP em PU puro})$$

(IV.1)

O resultado mais promissor para a indústria de poliuretano foi a redução da condutividade térmica com o aumento do carregamento de argila. Os poliuretanos são isolantes excelentes usados em refrigeração e nas indústrias de construção e petróleo.

Em um outro estudo (Tortora, 2002), foram produzidos nanocompósitos de poliuretano termoplásticos (NPU) nos quais nanocompósitos PCL/organo-montmorilonita (NPCL) foram usados como segmentos macios. As propriedades de barreira dos NPU obtidos foram investigadas através da determinação da influência do conteúdo de montmorilonita na adsorção e difusão de vapor d'água.

A curva de adsorção de vapor d'água para a organo-montmorilonita pura se comportou de acordo com uma isoterma de adsorção de Langmuir, isto é, a adsorção de moléculas de solvente ocorreu em sítios específicos até que todos os sítios foram saturados dando origem a uma plataforma na curva. A adsorção na amostra de NPU puro apresentou um comportamento ideal, ou seja, mostrou uma dependência linear da concentração de equilíbrio com a atividade. Conforme o esperado para cada valor da atividade, a adsorção (S) na organo-montmorilonita mais hidrofílica foi maior que da amostra de NPU sem argila. O coeficiente de difusão na concentração zero (D₀) está

relacionado com o volume livre fracional e com a microestrutura do polímero. Os valores numéricos de D_0 foram menores à medida que o conteúdo de organomontmorilonita dos NPUs era maior. A permeabilidade (P) é calculada pelo produto $S \times D_0$. A permeabilidade diminuiu linearmente até 20% e depois se manteve constante. Visto que D_0 e S dos NPUs mostraram tendências opostas, foi concluído que o comportamento de permeabilidade para valores baixos de atividade está relacionado principalmente com o fenômeno de difusão.

Para Choi et al. (2004), nos poliuretanos, propriedades tais como estabilidade térmica e propriedades de barreira se beneficiam com a presença de argila e podem ser aumentadas à medida que se aumenta o grau de dispersão da argila na matriz de PU. Neste estudo, os autores sintetizaram um modificador orgânico, de massa molar suficiente para aumentar o espaçamento basal da montmorilonita, com grupos uretano no esqueleto, que podem formar ligações de hidrogênio com átomos de oxigênio (Si-O-Si) na superfície da argila e ainda grupos hidroxila terminais para reagir com o isocianato durante a polimerização. Além disso, a dispersabilidade da organoargila na matriz de poliuretano foi aumentada pela aplicação de sonificação na suspensão da organoargila em dimetilformamida (DMF).

Micrografias de SEM mostraram que nos nanocompósitos que não foram submetidos à sonificação, o tamanho de partícula da argila variou entre 10 e 100 μm . Esses agregados foram quebrados, através de sonificação, em partículas finas de argila na faixa e tamanho de 0,5 a 10 μm . A sonificação produziu aumentos discretos na massa molar dos nanocompósitos. Este resultado foi decorrente do aumento da quantidade exposta de modificador orgânico que pode agir como um extensor de cadeia.

A sonificação tem influência direta no grau de delaminação da argila. Portanto, nanocompósitos submetidos à sonificação apresentaram valores mais baixos de permeabilidade à gases por apresentarem um caminho de difusão mais tortuoso. O efeito da argila como isolante térmico e também como barreira ao transporte de massa para os produtos gerados durante a decomposição, foi acentuado pelo aumento da dispersabilidade da argila (sonificação). O módulo de Young é afetado pela interação entre a organoargila e a matriz de poliuretano. Portanto, com o aumento da área interfacial entre a organoargila e o PU, através da sonificação, o módulo de Young também aumentou. Já na resistência à tração foram observados aumentos para até

3% de organoargila, acima dessa concentração a resistência à tração e o alongamento na ruptura diminuíram devido à agregação da organoargila.

Song et al. (2005) examinaram a influência da argila na microestrutura do poliuretano. Neste trabalho, as mudanças na morfologia das fases do PU, causadas pela introdução da argila, foram investigadas através da combinação das técnicas de espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS) e microscopia de força atômica (AFM). As observações feitas através de SAXS mostraram que a distância repetitiva interdomínio (L), definida como a distância média entre dois domínios rígidos, diminuía com a introdução da argila. Esse comportamento foi mais acentuado para teores mais baixos de segmentos rígidos. Esse resultado indicou que as interações entre, a argila e PU's com teores mais altos de segmentos macios, são mais fortes. Forças de van der Waals exercidas pela argila fez com que as cadeias do poliol situadas entre dois segmentos rígidos ficassem mais enoveladas diminuindo, por consequência, a distância interdomínio. Ficou claro também que o aumento do teor de segmentos rígidos no PU puro e nanocompósitos provoca aumentos na distância repetitiva interdomínio e tamanho do domínio rígido. A presença da argila, no entanto, teve pouca influência sobre o tamanho do domínio rígido.

Ao contrário do resultado sugerido pelo SAXS, os agregados esféricos dos domínios rígidos observados por AFM eram menores na presença da argila. Neste caso, a organoargila foi tratada com um sal de amônio que funcionou como catalisador. O aumento da velocidade de reação acelerou o comportamento de agregação e, portanto, diminuiu o tamanho médio dos agregados formados pelo domínio rígido. AFM foi usada também para medir a força de adesão entre a ponta e a superfície das amostras. Foi observado que a força de adesão diminuiu com o aumento do teor de argila, sugerindo redução da energia superficial. Segundo os autores, esse comportamento pode ser bastante útil para projetar elastômeros de baixa energia superficial com potencial para serem utilizados como materiais de proteção anticrosta na área marítima.

O uso de solventes orgânicos limita a implementação industrial da maioria dos trabalhos reportados que abordam nanocompósitos de poliuretano. Embora os solventes sejam uma solução para os problemas difusionais durante a preparação do polímero, sua remoção para obtenção do produto final se torna uma séria limitação. A

fim de superar essa limitação Kim et al. (2003) investigaram nanocompósitos envolvendo dispersão aquosa de poliuretano e argila. As dispersões aquosas, chamadas de WPU, foram obtidas de acordo com o método convencional que utiliza ácido dimetilolpropiônico (DMPA). A preparação dos nanocompósitos foi feita com até 5% da argila comercial Cloisite[®] 30B, na qual os cátions da montmorilonita natural foram substituídos por íons alquilamônio quaternário com uma estrutura na qual estão presentes dois grupos $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ capazes de reagir com os grupos NCO terminais da cadeia do poliuretano. A esfoliação foi promovida pelos polióis e confirmada por XRD.

O aumento gradual do teor de argila provocou o aumento previsto das propriedades mecânicas e térmicas. Entretanto, foi observado que o tamanho de partícula da dispersão, que é governado pela hidrofília do ionômero de PU, também aumentou com o conteúdo de argila, embora a perda de transparência do filme não tenha sido relevante. Esse resultado foi atribuído ao aumento da hidrofobia devido à presença da argila organófila.

CAPÍTULO V

SÍNTESE E PROPRIEDADES DE POLIURETANOS E NANOCOMPÓSITOS COM APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

V.1- Introdução

Diversos tipos de polímeros biodegradáveis têm sido usados em aplicações biomédicas. Os compostos de celulose, o poli(álcool vinílico), os polilactatos, os poliésteres tais como poli(ϵ -caprolactona) (PCL), o poli(β -hidroxibutirato) (PHB), poli(butileno succinato) (PBS) e também o amido são alguns exemplos de polímeros biodegradáveis produzidos comercialmente até o momento (Okada, 2002; Rosa, 2003). Os polilactatos são derivados a partir do amido, através do processo de fermentação do material bruto por enzimas seletivas, como amilase ou glucoamilase, para a glucose, com posterior fermentação desta para ácido láctico pelos lactobacilos. Entre os polilactatos, o poli(ácido láctico) (PLA), produzido pela policondensação direta do ácido láctico ou pela polimerização por abertura de anel do dímero lactídeo cíclico, é um polímero biodegradável de fonte renovável (amido de milho). Geralmente, PLA comerciais são copolímeros de poli(L-lactídeo) e poli(DL-lactídeo). A quantidade de enantiômeros D afeta propriedades tais como temperatura de fusão e o grau de cristalinidade (Ray, 2002). Segundo Plackett et al. (2003), em termos de volume de aplicações, o PLA é possivelmente o polímero biodegradável que possui o maior potencial comercial. No entanto, o atual preço do polímero em comparação com outros termoplásticos produzidos em larga escala e também o seu caráter quebradiço, ainda constituem um obstáculo para uma aplicação mais ampla do PLA.

O poli(ϵ -caprolactona) (PCL) (Peña, 2006) é um polímero derivado da ϵ -caprolactona pertencente à família dos poliésteres alifáticos. É altamente cristalino, tenaz, flexível, possui baixa temperatura de transição vítrea (entre -60°C e -70°C) e se funde a aproximadamente 60°C . Essa baixa temperatura de fusão é um fator que dificulta sua processabilidade, quando misturado com outros polímeros modificadores.

O poli(β -hidroxibutirato) (PHB) é um poliéster sintetizado por microorganismos como, por exemplo, a bactéria *Alcaligenes eutrophus*, que ocorre naturalmente no solo. Assim como os animais armazenam gordura, essas bactérias armazenam o PHB.

Esse poliéster também pode ser sintetizado quimicamente pela polimerização através da abertura de anel da β -butirolactona na presença de catalisadores de alumínio ou zinco. O PHB é altamente cristalino, se funde a 176°C, apresenta temperatura de transição vítrea de 5°C e possui propriedades similares às do polipropileno. O PHB é considerado um polímero 100% biodegradável que pode ser processado como termoplástico e é resistente a água. Esse poliéster apresenta muitas vantagens, entre as quais a biocompatibilidade. No entanto, a combinação da cristalinidade com o valor da Tg relativamente alto torna o PHB um polímero bastante quebradiço. O PHB pode se apresentar em três configurações diferentes: isotática, sindiotática e atática. A configuração isotática é a mais comum para o PHB, enquanto que as duas outras são possíveis apenas em sínteses laboratoriais. As Figuras V.1 e V.2 mostram as estruturas químicas do PCL e do PHB.

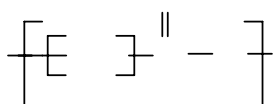


Figura V.1- Estrutura química da PCL.

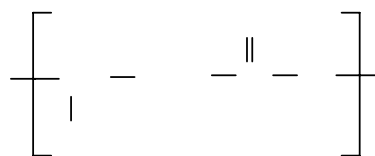


Figura V.2- Estrutura química do PHB

O amido é um polímero natural que ocorre largamente nas plantas. O amido é composto por dois outros polímeros. Um deles, denominado amilopectina, é cristalino, o outro, denominado amilose, é um polímero com estrutura em forma de espiral e por isso não é cristalino. A estabilidade térmica do amido não é alta. Em temperaturas maiores que 150°C as cadeias começam a se quebrar e em temperaturas acima de 250°C os grânulos colapsam. O amido pode ser processado como termoplástico e também pode ser incorporado como carga mineral em plásticos tradicionais.

As moléculas de amido apresentam dois importantes grupos funcionais: o grupo –OH que é suscetível às reações de substituição e o grupo C-O-C onde ocorre quebra da cadeia. A gelatinização do amido pode levar à perda de organização natural das cadeias, mudando assim sua cristalinidade (Rosa, 2003).

Além dos polímeros citados, elastômeros de poliuretano segmentado têm sido projetados para serem aplicados em inúmeros dispositivos biomédicos.

V.2- Poliuretanos biodegradáveis

Poliuretanos podem ser biodegradáveis e a degradação *in vivo* ocorre principalmente via hidrólise (Santerre, 2005). A velocidade de biodegradação desse tipo de polímero é extremamente dependente de sua estrutura química e por isso pode ser controlada através da natureza dos reagentes escolhidos para sintetizá-lo (Jia, 2006). Poliuretanos biodegradáveis com propriedades mecânicas mais atraentes são obtidos com poliésteres de alta massa molar. Por outro lado, a velocidade de degradação hidrolítica e enzimática diminui com o aumento do comprimento da cadeia do poliéster. Frequentemente o poli(etilenoglicol) (PEG) é usado como co-mônômero na síntese de polímeros degradáveis devido a sua boa biocompatibilidade e biodegradabilidade. Com uma técnica desse tipo, Lee et al. (2001) sintetizaram poliuretanos a partir de pré-polímeros preparados com poli(butileno succinato) (PBS) (Mn 1650), PEG (Mn 1000) e H₁₂ MDI posteriormente estendido com 1,4- butanodiol (1,4- BD).

Os poliuretanos com segmentos de PEG apresentaram valores de alongamento na ruptura significativamente maiores quando comparados aos PBS de mesma massa molar. A hidrólise alcalina usada como teste inicial de biodegradabilidade, indicou que os segmentos rígidos nos poliuretanos inibem a degradação. Os segmentos de PEG incorporados ao poliuretano aumentaram a velocidade da hidrólise. A relação direta entre velocidade de hidrólise e teor de PEG indicou que tanto a hidrofiliabilidade quanto o teor de segmentos rígidos afetam a degradação dos poliuretanos.

Kim et al. (1998) divulgaram informações relevantes que relacionam a estrutura química com a biodegradação de poliuretanos. Poliuretanos baseados em poliésteres são muito mais suscetíveis a degradação por fungos do que poliuretanos derivados de poliéter-dióis. Já o ataque enzimático ocorrerá somente se estiverem presentes um número suficiente de cadeias de carbono não ramificadas entre as ligações uretano do polímero, significando que a proximidade das ligações uretano pode interferir no acesso da enzima aos grupos suscetíveis do polímero.

De acordo ainda com a revisão feita por esses autores, a biodegradabilidade dos poliuretanos em relação a fungos é diretamente proporcional à flexibilidade da cadeia. Desse modo, poliuretanos derivados de dióis PCL de cadeia mais longa e HDI, que são considerados mais flexíveis, são degradados mais rapidamente do que aqueles derivados de dióis PCL de cadeia mais curta e MDI. Esse resultado também foi apresentado por Howard (2002): “Em PU’s derivados de caprolactona, foi observado o

aumento da biodegradabilidade em relação a uma enzima e dois fungos à medida em que se aumentou a cadeia do poliéster”.

A investigação feita por Kim et al. envolveu hidrólise alcalina, hidrólise enzimática (lipase), e o teste de biodegradabilidade propriamente dito que teve como meio inoculante um composto orgânico. Segundo a definição de Rosa et al. (2003), o composto orgânico (húmus) é o produto final da compostagem que é um processo de gerenciamento que controla a decomposição e a transformação de materiais biodegradáveis presentes em resíduos sólidos urbanos em substâncias chamadas compostos, húmus ou matéria orgânica estabilizada.

Os autores do trabalho verificaram que a perda de peso das amostras diminuía com o aumento da cadeia de carbono dos polióis dióis, ou seja, diminuía com a redução da hidrofilia do polímero. Se o polímero é hidrofílico, as moléculas de água podem penetrar facilmente através do material e hidrolisar as ligações éster. Os segmentos rígidos são hidrofóbicos e difíceis de serem degradados. A alta degradabilidade hidrolítica do poliuretano preparado com PCL/HDI, foi atribuída ao diisocianato flexível demais para formar segmentos rígidos. A degradação enzimática seguiu a mesma tendência da degradação hidrolítica. Portanto, o aumento da velocidade da degradação enzimática foi relacionado com a hidrofilia e baixa cristalinidade do poliuretano, além da flexibilidade do diisocianato.

Nos testes com composto orgânico, a velocidade de biodegradação alcançou um máximo quando as cadeias de carbono dos polióis dióis tinham em média cinco grupos metileno. Nesse caso, a hidrofobia da superfície, que está relacionada com a boa adesão de bactérias na superfície do polímero, foi considerada como um fator de biodegradação. No entanto, a presença e o conteúdo de segmento rígido nos poliuretanos foram os fatores dominantes neste tipo de biodegradação, se sobrepondo à cristalinidade e a hidrofobia superficial.

A mistura física de dois ou mais polímeros também possibilita a formulação de polímeros biodegradáveis. Tais blendas podem ser elaboradas a partir da mistura de polímeros degradáveis que exibam velocidades de degradação mais elevadas com outros polímeros com degradação mais lenta, resultando num produto com propriedades desejáveis e, ao mesmo tempo, degradáveis num tempo considerado

satisfatório. Aditivos naturais, tais como celulose, lignina ou amido, têm sido empregados na preparação de blendas, visando a obtenção de materiais com propriedades similares aos plásticos convencionais e que apresentem boa velocidade de degradação. Um exemplo disso é a obtenção de blendas com até 70% (em massa) de amido em matrizes hidrofílicas de poli(éster-uretano) (PEU).

A partir de testes de biodegradabilidade, Seidenstücker et al. (1998) observaram um aumento significativo na velocidade de biodegradação com a incorporação de amido. Primeiramente, foram feitos testes com várias formulações de PEU para estimar a sensibilidade destes polímeros à hidrólise antes dos testes definitivos de biodegradabilidade. Estes testes se basearam nas mudanças que ocorrem nas propriedades mecânicas, propriedades reológicas e no peso do material, quando a massa molar é reduzida devido à hidrólise. Os resultados foram relacionados com o tipo de extensor de cadeia utilizado. No caso, o dietilenoglicol (DEG) fez com que o polímero, especialmente o segmento rígido, ficasse mais flexível e com isso a água conseguiu penetrar as regiões cristalinas mais facilmente. Já o uso de dodecil diácido (DDDA) diminuiu a instabilidade hidrolítica na série de PEU's com massa molar constante. Com o éster e o extensor de cadeia idênticos a diferença entre H₁₂MDI e MDI foi insignificante.

A combinação de β -ciclodextrina (β CD) com poliuretano (Sreenivasan, 1996) é um outro exemplo da tentativa de se induzir a biodegradação em polímeros relativamente estáveis. A síntese do poliuretano modificado envolveu a reação entre PEG 1000 e HDI para formar o pré-polímero e a reação de extensão de cadeia com β CD que é um polissacarídeo biodegradável.

No espectro de infravermelho do polímero formado após a etapa de extensão de cadeia foi observado o desaparecimento da banda em 2200cm^{-1} indicando a reação entre os grupos $-\text{NCO}$ e β CD. Os pesos moleculares médios e os parâmetros dos testes de tração mostraram que o polímero obtido não possui boas propriedades mecânicas. Esse resultado foi relacionado com a interferência da β CD na orientação das cadeias. Os autores, no entanto, ressaltaram que a resistência conseguida é suficiente para muitas aplicações médicas tais como membranas e sistemas de liberação de drogas. A alta porcentagem de inchamento em pH ácido foi atribuída a forte interação da β CD com H^+ .

As amostras enterradas no solo sofreram redução considerável em suas massas molares. Os autores presumiram que a degradação teve início nas entidades β CD cujo produto final de degradação é a D-glicose. A presença de β CD também incorporou aos polímeros a capacidade de absorção de componentes hidrofóbicos (esteróides) e hidrofílicos (ácido salicílico) do meio aquoso. Segundo os autores, essa característica pode ser utilizada em aplicações de liberação contínua de drogas. Além disso, a diferença no grau de inchamento em pH alcalino e ácido sugere que os polímeros obtidos podem ter aplicação em liberação de drogas dependente do pH.

Polímeros com propriedades mecânicas elastoméricas, propriedades de biodegradação controláveis e citocompatibilidade são extremamente atrativos para inúmeras aplicações biomédicas. A síntese de poliuretanos com essas características foi reportada por Guan et al. (2004). Foi sintetizada uma série de poli(éter-éster)uretanos (PEEUUs) utilizando copolímeros tribloco a base de poli(ϵ -caprolactona) e poli(etilenoglicol) (PCL-PEG-PCL), butildiisocianato e putrescina como extensor de cadeia. Um bloco central de PEG mais longo, por exemplo, possibilitou um aumento do grau de liberdade conformacional suficiente para permitir que os “braços” do PCL saíssem do estado vítreo e se cristalizassem mais facilmente. Segmentos mais longos de PEG foram associados com a temperatura de fusão e entalpia mais altas. Similarmente, o aumento do comprimento do bloco de PCL para um dado comprimento do segmento de PEG reduziu a temperatura de transição vítrea e aumentou a temperatura e entalpia de fusão. Segundo os autores, blocos mais longos de PCL não se misturam facilmente com o segmento rígido e isso acentua a separação de fases entre segmentos macios e rígidos e também aumenta a flexibilidade do segmento macio promovendo a cristalização.

O aumento das forças intermoleculares associado com o aumento da cristalinidade do PCL fez com que o aumento do comprimento bloco de PCL produzisse aumentos no módulo inicial e resistência à tração. A interação de PEEUUs com água tanto na superfície, avaliada através de medida do ângulo de contato, quanto no volume, medida pela absorção de água, foi relacionada com a razão entre o PEG hidrofílico e o PCL relativamente hidrofóbico presentes no esqueleto do PEEUU. Ou seja, aumentos na hidrofília superficial e absorção de água podem ser controlados tanto pelo aumento do comprimento do bloco de PEG como pela redução no comprimento do bloco de PCL presentes no segmento macio do PEEUU. O comportamento da absorção de

água e hidrofília superficial foi relacionado com a biodegradação *in vitro* dos PEEUUs. Portanto, o aumento do comprimento do bloco de PEG associado com a redução do comprimento do bloco de PCL produziu a maior perda de massa em um determinado tempo. A perda relativa na massa molar seguiu a mesma tendência, com PEEUUs mais hidrofílicos apresentando uma degradação maior.

Esses dados sugeriram que um acesso mais fácil da água aos grupos lábeis e também um volume livre maior para transferência de massa são mais importantes que o aumento da densidade global de ligações éster derivado do aumento do teor de PCL no segmento macio.

Diversos estudos já demonstraram que as deficiências inerentes ao poli(R-3-hidroxi-butarato) (PHB), que é um polímero quebradiço, de alta cristalinidade e instável perto de seu ponto de fusão (180°C), podem ser superadas pela preparação de copolímeros multibloco a partir de PHB com segmentos de outras macromoléculas biodegradáveis. A vantagem dos poli(éster-uretano)'s é que a estrutura segmentada com domínios delimitados desses materiais pode ser facilmente controlada. Essa estratégia foi empregada por Saad e al. (2003) na síntese de duas séries de poli(éster-uretano)s de alta massa molar cujos segmentos rígidos são derivados do diol poli(R-3-hidroxi-butarato) bacteriológico (PHB-diol) e os segmentos macios são derivados dos dióis poli(adipato de butilenoglicol) (PBA-diol) ou poli(adipato de dietilenoglicol) (PDEGA-diol), usando o HDI como agente de acoplamento atóxico.

A fim de obterem informação quantitativa aproximada do potencial de biodegradação dos poli(éster-uretano)'s preparados, as amostras foram colocadas em um meio de cultura orgânico e a demanda biológica de oxigênio foi investigada. Esse teste mede o consumo relativo de oxigênio devido à degradação. Os resultados fornecem uma indicação da atividade aeróbica total que ocorre com cada sistema polimérico. Baseado neste teste ficou evidente que a velocidade de biodegradação aumenta com o aumento do teor de PHB e com o tempo de incubação.

Ficou demonstrado que os copolímeros assim obtidos combinam boa biodegradabilidade com boas propriedades térmicas e mecânicas. As propriedades mecânicas indicaram que a elasticidade dos copolímeros é muito maior que do homopolímero PHB. A resistência à tração e o alongamento no ponto de ruptura dos

copolímeros foram bem maiores que do homopolímero PHB. A resistência à tração e o alongamento no ponto de ruptura de poli (éster-uretano)'s derivados de PBA e PHB é maior que daqueles preparados a partir de PDEGA e PHB. Esses copolímeros, portanto, têm um grande potencial de aplicação como polímeros biodegradáveis.

As propriedades físicas, químicas e biológicas dos polímeros com aplicações em biomateriais devem ser adequadas à função particular a que ele se destina. Independente de qual seja essa função, é pré-requisito que os polímeros possam ser esterilizados sem que o processo de esterilização cause uma alteração significativa em suas propriedades. Implantes produzidos a partir de poliuretanos bioestáveis são esterilizados através de radiação gama. Esses polímeros suportam uma dose única de até 100.000kGy de radiação e doses múltiplas de 25kGy de radiação. O estudo feito por Gorna et al. (2003) demonstrou que, em poliuretanos biodegradáveis, a radiação gama causa degradação acentuada, portanto não é uma técnica recomendada. A hidrofília dos poliuretanos foi controlada pela variação da razão entre o diol poli(ϵ -caprolactona) (PCL) hidrofóbico e o diol poli(óxido de etileno) (PEO) hidrofílico.

Os espectros de FTIR mostraram que a quebra da cadeia nas amostras irradiadas acontece via ligações éster e uretano, ao passo que as ligações éter praticamente não são afetadas. O poliuretano que apresentou maior resistência à degradação foi obtido a partir de PCL e extensão de cadeia com (1,4:3,6-diamino-d-sorbitol). Esse resultado foi relacionado com a incorporação de anéis rígidos na cadeia do polímero. Para os poliuretanos, que após a irradiação tiveram aumento do índice de polidispersidade, a redução no módulo foi pequena. Este fato foi atribuído ao efeito plastificante das frações de mais baixa massa molar que se formaram na degradação.

A irradiação também causou oxidação superficial dos poliuretanos, provavelmente devido à reação de radicais livres gerados pela radiólise com oxigênio. Esta observação foi mais evidente para os materiais mais hidrofílicos nos quais a oxidação superficial provocou uma redução significativa dos valores do ângulo de contato. Nos poliuretanos hidrofóbicos, a irradiação provocou aumento do ângulo de contato. Este resultado foi relacionado com a reorganização dos domínios que fez com que o segmento macio hidrofóbico de poli(ϵ -caprolactona) migrasse para superfície.

No decorrer do desenvolvimento de poliuretanos biomédicos é comum surgirem dúvidas quanto a sua citotoxicidade ou mesmo quanto à possibilidade de liberação de produtos carcinogênicos durante a degradação. A fim de evitar a liberação de diaminas derivadas da degradação de diisocianatos convencionais para a matriz extracelular, Guelcher et al. (2005) sintetizaram poliuretanos (PU) para fins biomédicos utilizando intermediários de menor toxicidade. Segundo os autores, o risco de poliuretanos preparados a partir de 1,4-butanodiisocianato (BDI) e metilesterlisina diisocianato (LDI) liberarem produtos de degradação tóxicos é baixo se comparado com os poliuretanos preparados a partir de MDI. No entanto, o MDI acrescenta ao PU características estruturais importantes tais como anéis aromáticos no esqueleto do PU.

Foram então projetados segmentos rígidos similares àqueles de poliuretanos baseados em MDI. Para essa finalidade foram sintetizados extensores de cadeia derivados de aminoácidos conforme a Figura V.3 abaixo.

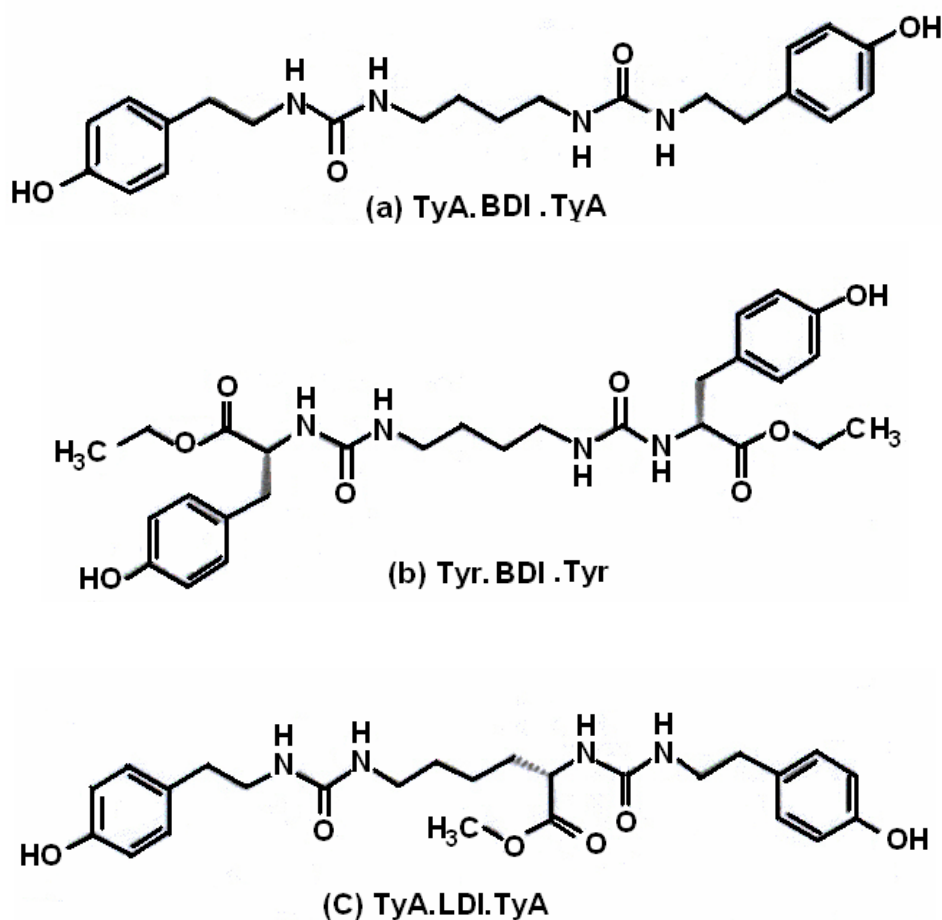


Figura V.3- Estruturas de extensores de cadeia diol diuréia.

Fonte: Guelcher, 2005

Essas moléculas diferem sistematicamente na estrutura: TyA-BDI-TyA é linear e simétrica, Tyr- BDI- Tyr é simétrica com duas pequenas ramificações de etil éster, ao passo que TyA- LDI- TyA é assimétrica com uma ramificação metil éster. Os resultados dos experimentos de DSC e DMA sugeriram que a presença de ramificações assimétricas e em menor grau de ramificações simétricas, dificulta o empacotamento dos segmentos rígidos e macios originando materiais amorfos. Por outro lado, a simetria e a ausência de ramificações na molécula de TyA- BDI- TyA produziu um extensor de cadeia cristalino e com alto ponto de fusão. Poliuretanos preparados com extensores de cadeia diuréia diol degradaram em uma faixa de temperatura entre 110 e 150°C, portanto a temperaturas mais baixas do que aquelas reportadas para poliuretanos preparados a partir de MDI. Ainda assim a química não citotóxica faz com que esses novos materiais tenham um potencial de aplicação muito grande para implantes biomédicos.

V.3- O vasto campo de poliuretanos e nanocompósitos biomédicos

As resinas de poliuretano podem ser usadas em combinação com agentes bioativos desde que tenham ligações biodegradáveis. Quando colocado no corpo, um sistema desse tipo deve ser capaz de sofrer hidrólise ou uma clivagem catalisada por enzima e fazer a liberação do agente a uma taxa pré-determinada. Um exemplo da utilização desse princípio é a síntese de poliuretano biodegradável (BPU), e poliéter-uretano (PEU), contendo grupos morfina e 1,4 diaminocubano (DAC) feita por Mahkam et al. (2003). A fim de investigarem a aplicação potencial do poliuretano contendo o componente ativo, os autores estudaram a hidrólise dos polímeros nas condições fisiológicas. A hidrólise foi feita em bolsas para diálise que são impermeáveis aos polímeros de alta massa molar. A morfina e o DAC foram liberados gradualmente pela hidrólise das ligações presentes no esqueleto do polímero, passaram pela membrana e foram detectados por espectrometria de UV. A partir destas medidas foi concluído que, em condições amenas, o poliuretano resiste à hidrólise. O melhor desempenho apresentado pelo poliéter-uretano foi relacionado com a introdução de unidades de oxietileno ao longo da cadeia do polímero. A presença de segmentos de poli(etilenoglicol) aumentou a hidrofília e flexibilidade do polímero e fez com que as ligações ficassem mais susceptíveis à hidrólise.

Elastômeros biomédicos encontram aplicações em vários dispositivos para implantes. São exemplos típicos: implantes cardiovasculares, pele artificial e barreiras de adesão de tecidos. Para algumas aplicações pode ser vantajoso se, além das propriedades elásticas, os implantes forem produzidos a partir de materiais capazes de serem bioabsorvidos e/ou biodegradáveis. Um procedimento para geração de elastômeros de poliuretano biodegradáveis direcionados para implantes foi apresentado por Gorna (2002). Foram obtidos poliuretanos com razões projetadas de segmentos hidrofílico-hidrofóbico baseados em dióis policaprolactona hidrofóbicos e/ou misturas de dióis caprolactona e polióis tribloco (Pluronic®) com diferentes hidrofílicas, cujo bloco hidrofóbico de óxido de propileno está localizado entre dois blocos hidrofílicos de óxido de etileno.

Nos materiais baseados apenas em policaprolactona, a degradação *in vitro* não causou mudanças significativas no ângulo de contato ao contrário de polímeros contendo Pluronic®, cuja redução no ângulo de contato foi acentuada. Essa redução foi associada ao aumento na rugosidade da superfície das amostras degradadas e ao desenvolvimento de microvazios que passaram a agir como capilares no molhamento dos fluidos. Também a massa molar dos poliuretanos foi afetada de maneira diferente, apresentando uma redução de 15-20% em materiais contendo caprolactona e de 70-80% nas misturas de policaprolactona e Pluronic®.

O pH do meio variou muito pouco com a degradação *in vitro*. Esse resultado, segundo os autores, é vantajoso, pois o abaixamento do pH com a degradação de implantes, muitas vezes, é citado como um inconveniente desses polímeros. As propriedades mecânicas e moleculares dos materiais obtidos são comparáveis aquelas de materiais comerciais, capacitando-os a serem usados em vários dispositivos para implantes médicos.

Poliuretanos biomédicos que tiram proveito das propriedades mecânicas proporcionadas pelo PCL, e das altas taxas de degradação do PEG, são muito utilizados em aplicações que demandam materiais flexíveis tais como na engenharia de tecidos macios (pele e vascularização). A combinação de dois poliuretanos com grupos epóxido terminais (EUP), baseados em PEG (EUP₁) e PCL (EUP₂) é um exemplo reportado por Yeganeh et al. (2005). A estabilidade térmica dos polímeros foi

avaliada por TGA. Ficou bem claro que as amostras produzidas somente com poliól poliéster (XEUP₅) possuíam maior estabilidade térmica do que aquelas derivadas somente de poliól poliéter (XEUP₁).

Os experimentos feitos com DMTA mostraram que XEUP₁ e XEUP₅ são compostos semi-cristalinos, e que as transições térmicas de XEUP₁ ocorrem em temperaturas mais altas, quando comparadas com XEUP₅. Este fenômeno foi relacionado com o teor de grupos epóxido terminais que eram posteriormente curados com hexametilenodiamina (HMDA). No caso de EUP₁ (PU-PEG), que possui teor mais alto de grupos epóxido, a densidade de ligações cruzadas é maior e por isso o grau de liberdade para a mobilidade das cadeias de polímero é menor. As curvas de tensão versus deformação mostraram que o PCL usado como segmento macio produz um poliuretano com módulo inicial, resistência à tração, e deformação na ruptura, significativamente mais altos, quando comparado com PEG. Esse comportamento foi atribuído a forças intermoleculares mais intensas associadas com grupos estéricos polares.

A absorção de água foi maior para amostras com teor de PEG mais alto. Além disso, a quantidade de água absorvida praticamente não variou em função do tempo indicando que a presença de ligações cruzadas não dificultou a absorção de água pelas amostras e sim o teor de PEG foi o principal parâmetro de controle da quantidade de água absorvida. Também a perda de massa devido à degradação hidrolítica foi maior em amostras com teores mais altos de EUP₁ (PU-PEG). A aceleração da degradação foi relacionada, entre outros fatores, com o aumento da hidrofília da superfície. O aumento da velocidade de hidrólise com o tempo foi creditado aos grupos hidrofílicos tais como carboxilas, aminas e hidroxilas, gerados na superfície durante a degradação. Quando comparado com polímeros similares contendo poliois PEG e PCL, o aumento da velocidade de degradação foi atribuído ao excesso de grupos hidroxila hidrofílicos presentes no esqueleto desses polímeros, e que foram gerados a partir da reação de abertura dos anéis epóxido terminais.

Um método típico para projetar tecidos funcionais, necessários para reparar ou substituir tecidos cardiovasculares danificados ou outro tipo de tecido macio, envolve a fabricação de suportes porosos biodegradáveis que são alimentados com células para cultura *in vitro*, e subseqüentemente transplantados *in vivo*. Suportes para essa

finalidade devem ser altamente porosos para que as células possam ser transplantadas e nutridas com facilidade pelos vasos sanguíneos. Como o procedimento necessita da degradação gradual da matriz polimérica com o preenchimento simultâneo do espaço resultante pelo tecido em crescimento, é fundamental a presença de parâmetros conhecidos para controle da taxa de biodegradação. Esse tipo de suporte deve estar apto a suportar tensões e por isso o controle das propriedades mecânicas é fundamental, e pode ser feito através de mudanças na estrutura, porosidade, método de fabricação, cristalinidade, etc (Lee, 2002). Para ilustrar a produção de tais suportes Guan et al. (2005) utilizaram os mesmos poliuretanos preparados previamente (Guan, 2004). A resistência à tração dos suportes foi similar à de uma aorta torácica canina ($0,9 \pm 0,1$ MPa), ao passo que os valores para deformação na ruptura foram superiores ao de uma artéria femural humana (cerca de 90%).

As propriedades mecânicas dos suportes foram relacionadas com a estrutura do poro e a massa de polímero presente. De modo geral, à medida que a concentração da solução de polímero aumentou, o volume dos poros no suporte diminuiu e a resistência à tração aumentou. Os estudos da degradação *in vitro* demonstraram que a taxa de degradação desses suportes é adequada para aplicações no campo da engenharia de tecidos. Os suportes degradaram mais rapidamente do que os filmes não porosos do mesmo material. Esse resultado foi relacionado com o aumento da área superficial para hidrólise do polímero.

Os suportes produzidos com soluções de polímero mais diluídas, que são suportes mais porosos, degradaram mais rapidamente do que aqueles produzidos a partir de soluções de polímero mais concentradas. Esse estudo sugere que as características de degradação desses suportes de poliuretano podem ser manipuladas através da concentração da solução de polímero e da porosidade no processo de produção do suporte. A degradação também pode ser controlada pela variação da quantidade de éter no esqueleto do polímero (Guan, 2004). As células colocadas no suporte produzido com poli(éster-uréia-uretano) cresceram mais lentamente do que aquelas colocadas no suporte produzido com poli(éter-éster-uréia-uretano). O éter (PEG) por ser mais hidrofílico degrada mais rapidamente e possui um transporte de metabólitos mais eficiente.

A regeneração de cartilagem é um dos maiores desafios da cirurgia ortopédica. Para essa finalidade, costuma-se adotar um dos dois tipos de procedimentos mais usuais. O primeiro consiste na produção do tecido especializado *ex vivo* e então implantá-lo na articulação defeituosa. Por outro lado, pode-se implantar diretamente um tecido não especializado e esperar sua especialização durante a maturação no ambiente natural da junta. Em ambas as rotas, o sucesso do tecido projetado depende da população de células vivas e do suporte da matriz que sustenta a cultura de células e a implantação cirúrgica do tecido equivalente. Sistemas tri-dimensionais de polímeros biodegradáveis são particularmente interessantes para esse tipo de aplicação devido à porosidade, hidrofília, tempo de degradação, controle das propriedades mecânicas além de poderem ser manufacturados com alto grau de reprodutibilidade (Stankus, 2006; Danielsson, 2006).

O estudo feito por Grad et al. (2003) avaliou o potencial de um suporte tri-dimensional poroso gerado a partir de poliuretano biodegradável e direcionado para sustentar a adesão e proliferação de condrócitos primários. O poliuretano, produzido a partir de ϵ -caprolactona e HDI, foi estendido com 1,4:3,6-diamino-D-sorbitol que foi escolhido por dar origem a poliuretanos com propriedades mecânicas extremamente favoráveis, elasticidade, durabilidade e hidrofobicidade da superfície do suporte controlada. Além disso, os subprodutos da degradação de poliuretanos baseados nesse diol não abaixam o pH do meio. De acordo com os autores, dificilmente os ácidos poli-hidroxilados, também propostos para esse tipo de aplicação, alcançam esse conjunto de propriedades.

Não houve adesão de cerca de um terço das células. Essa deficiência de adesão foi atribuída ao tamanho inadequado dos poros do polímero. O aumento da adesão de células no suporte pode ser atingido através da redução do tamanho dos poros e também pelo controle da razão entre segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos do PU. Durante o período de cultura das células, não foi observada uma variação significativa no conteúdo de DNA das estruturas. Essa observação indicou que a proliferação de células foi muito limitada. Apesar desse resultado, os autores relataram que a quantidade de células por peso foi comparável com a densidade de células encontrada em cartilagens das articulações de bovinos. Os resultados obtidos a partir de análises de mRNA indicaram que o sistema não está apto a conservar de maneira apropriada o fenótipo condrócito das células. Embora com muitas limitações, os suportes

preparados podem servir como carreadores de tecidos projetados de cartilagem. Independente das limitações, as propriedades mecânicas são a grande vantagem do suporte de PU apresentado, que possibilitam a estimulação mecânica. Segundo os autores, as forças mecânicas têm forte influência sobre a função condrocita.

Nos últimos anos a prática de atividades esportivas tem crescido de maneira significativa e também a incidência de lesões no menisco. De acordo com a literatura, materiais apropriados para reconstrução de menisco devem preencher critérios tais como:

- Produtos de degradação atóxicos
- Alta resistência ao rasgamento
- Macroporos na faixa de tamanho de 150-355 μ m
- Estrutura de poros interconectados
- Módulo de compressão de pelo menos 150kPa
- Boa adesão

Uma sugestão de material para essa finalidade foi dada por Spaans et al. (2000) que reportaram a fabricação de suportes porosos para crescimento de células baseados em poliuretano-uréia e poliuretano-amida. Nesse trabalho, os autores ressaltaram a importância da ausência de solventes orgânicos na técnica utilizada para a produção de tais suportes. O poliuretano-uréia e poliuretano-amida foram formados de acordo com o esquema da Figura V.4.

Na extensão de cadeia com água ocorrem reações de hidrólise, formação de ligações cruzadas e ramificações resultando em um poliuretano com segmentos rígidos heterogêneos em termos de estrutura química e tamanho. No caso do ácido adípico, os grupos carboxílicos são menos nucleofílicos que álcoois, aminas e água. Portanto, as reações de transesterificação não desempenham papel de relevância e também as reações de formação de ligações cruzadas e ramificações são mais difíceis de ocorrerem. O polímero resultante, então, é mais linear e com segmentos rígidos mais uniformes. Os cristais de sais foram introduzidos juntamente com a água a fim de induzir a macro-porosidade e regularidade dos poros. A porosidade, no entanto, é muito influenciada pela quantidade de CO₂ formada. Nesse caso o procedimento adotado foi a adição de um pré-polímero com hidroxilas terminais (M_n = 1000) que

resultou na redução da produção de CO₂ para obter uma porosidade em torno de 75%, além da formação de mais ligações uretano.

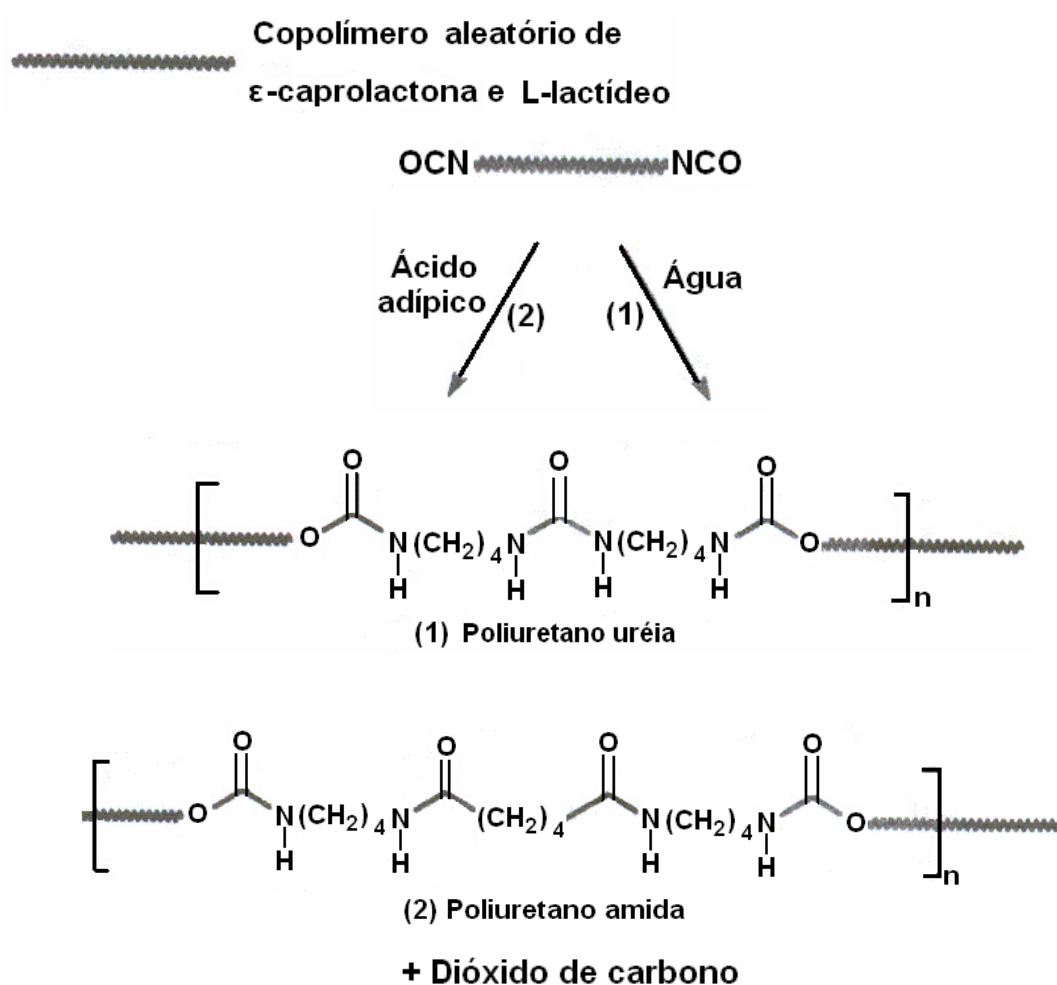


Figura V.4- Formação e fórmulas estruturais de poli (uretano-uréia)'s e poli (uretano-amida)'s.

Fonte: Spaans, 2000

Devido a ser sólido, o ácido adípico é menos reativo do que a água. A reação ocorre lentamente em sua superfície possibilitando a obtenção de misturas de reação mais

homogêneas e, portanto, espumas mais homogêneas. Além disso, a pequena ocorrência de transesterificação com ácidos carboxílicos resulta em segmentos rígidos de tamanho mais uniforme. A utilização de ácido adípico finamente dividido, obtido quando este é submetido a ondas ultrasônicas, deu origem a poros menores e interconectados. O resultado do ensaio de compressão das espumas de poliuretano está apresentado na Figura V.5.

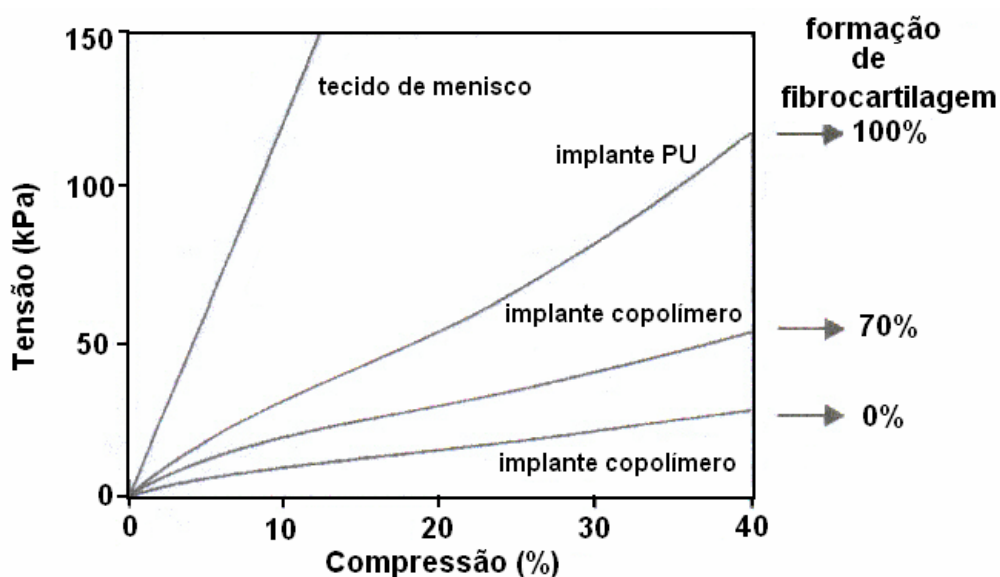


Figura V.5- Tensão em função da compressão do molde. O valor limite para 100% de formação de fibrocartilagem fica em torno de 150kPa.

Fonte: Spaans, 2000

O baixo desempenho da espuma de poliuretano-uréia foi atribuído à mistura de fases, resultante da heterogeneidade de tamanho dos segmentos rígidos. Ao contrário, a espuma de poliuretano-amida com sua morfologia de fases separadas apresentou módulo de compressão compatível com materiais para reconstrução de menisco.

Materiais poliméricos em contato com sangue muitas vezes induzem a formação de trombos. Os poliuretanos (PU's), devido à associação entre suas propriedades físicas e a boa compatibilidade com sangue, são utilizados freqüentemente m aplicações tais como enxertos vasculares, cateteres, tubos em geral e corações artificiais. A maioria dos poliuretanos biomédicos, projetados para entrar em contato com o sangue, deve

possuir boas propriedades hidrolíticas e, por isso, utilizam polióis-poliéteres. As tentativas para aumentar a hemocompatibilidade desses poliuretanos se baseiam na repulsão entre a carga negativa de grupos iônicos inseridos no domínio rígido e as proteínas do sangue. Tal modificação aumenta a absorção de água pelo polímero afetando de maneira negativa as propriedades mecânicas do material.

De acordo com Poussard et al. (2004), a utilização de segmentos macios constituídos de polibutadieno hidroxitelequético (HTPB), que é altamente hidrofóbico, possibilita a obtenção de PUs com propriedades mecânicas mais altas apesar da presença de grupos iônicos para manter a compatibilidade com o sangue. Além disso, a inserção dos grupos iônicos pode se feita pelo modo convencional, com o uso de extensores de cadeia funcionalizados ou, conforme proposto pelos autores, através da enxertia de ácido tioglicólico no HTPB. Ou seja, nesse trabalho foram incorporados grupos carboxilato nos segmentos rígidos ($H-\alpha$) ou nos segmentos macios ($S-\alpha$) de dispersões aquosas de PU's, sendo α o número de grupos iônicos por cadeia. Os testes *in vitro* de contato com o sangue revelaram que na série de PU's $H-\alpha$ houve predominância de deposição de plaquetas. Ao contrário, para o mesmo teor iônico, PU's $S-\alpha$ exibiram uma redução da adesão de plaquetas e demonstraram inclusive melhor desempenho que um PU hemocompatível comercial.

O comportamento para adsorção de fibrinogênio foi similar. No entanto, na série $H-\alpha$ foi observado o aparecimento de um máximo na adsorção de fibrinogênio com o aumento de COO^- . Essa tendência foi relacionada com o antagonismo entre o teor de segmento rígido e o teor iônico no material. Tal como na adesão de plaquetas, o aumento do número de ligações uretano promove a adsorção de fibrinogênio que é limitada pela presença de grupos iônicos. No caso da família $H-\alpha$, o número de ligações uretano aumenta com o teor de grupos iônicos.

Segundo os autores, a principal vantagem do método de enxertia é que a concentração iônica fica independente do teor de segmento rígido e nesse caso pode-se conseguir mais facilmente o controle da hemocompatibilidade através do teor de grupos carboxílicos. Os experimentos de MEV corroboraram com os resultados prévios. A incorporação de grupos carboxílicos no esqueleto do PU reduziu a ativação de plaquetas em contato com a família de PU's $S-\alpha$; elas apresentaram a forma de discóides. Não houve diferença entre as superfícies de PU's não iônicos e da família de PU's $H-\alpha$. Ambos exibiram ativação de plaquetas com pseudópodes. Nesse

trabalho, portanto, foi sugerido que o aumento da hemocompatibilidade em um polímero depende da localização dos grupos iônicos em sua superfície.

CAPÍTULO VI

PARTE EXPERIMENTAL

VI.1- METODOLOGIA

A etapa inicial dos experimentos envolveu a produção de uma dispersão aquosa de poliuretano (PUD), já bastante divulgada em literatura (Delpech, 2000), e que gera filmes transparentes e tenazes. Essa dispersão, doravante denominada PUD-1, foi alterada gradualmente introduzindo-se polióis biodegradáveis dando origem às amostras: PUD-2, PUD-3, PUD-4 e por fim o poliuretano contendo apenas polióis biodegradáveis **PUD-5** adequado para aplicações biomédicas. A fim de se avaliar a possibilidade de aumentar a velocidade de biodegradação de PUD-5 foram feitas modificações em sua fórmula através da introdução de um poliálcool mais hidrofílico dando origem a mais dois materiais: PUD-6 e PUD-7. Tomando-se como base PUD-5, e com a finalidade de aumentar ainda mais suas características de material biocompatível, a etapa de extensão de cadeia foi alterada passando-se a utilizar um extensor de cadeia teoricamente mais biocompatível, com o qual foi gerada a amostra PUD-8.

Em uma segunda etapa, argila do tipo montmorilonita sódica sem tratamento prévio foi inchada e delaminada em água e então misturada com as dispersões aquosas obtidas para produzir as amostras com 5% em massa de argila que foram denominadas: CPUD-1, CPUD-2, CPUD-3, CPUD-4, CPUD-5, CPUD-6 e CPUD-7. Após a evaporação da água ocorreu a formação de um filme elastomérico composto da matriz de poliuretano e da nanocarga de argila dispersa nessa matriz, e por isso essas amostras foram chamadas de nanocompósitos. Para efeito de comparação também foi produzido o nanocompósito CPUD-1-30B que utiliza a montmorilonita previamente modificada (montmorilonita organófila), conforme a estratégia de síntese proposta por Kim et al. (2003) e que embora apresente alguns inconvenientes, assegura uma interação mais forte entre a argila e o polímero. Além disso, com a finalidade de avaliar o teor de argila no compósito foram preparadas as amostras CPUD-1(1%) e CPUD-1(3%) com 1% e 3% de conteúdo de argila respectivamente. Na etapa final do trabalho, substituiu-se a montmorilonita por alguns tipos de bentonita que normalmente são utilizadas para outros fins, inclusive uma bentonita nacional, que foi submetida previamente a um tratamento com carbonato de sódio (ativação), a fim de apresentar as mesmas propriedades de inchamento em meio aquoso que as bentonitas sódicas tradicionais. Nessa etapa avaliou-se o efeito da presença dos outros componentes presentes na bentonita além da montmorilonita e foram produzidas as amostras CPUD-1-Volclay, CPUD-1-Argel e CPUD-1-Bragel.

VI.2- REAGENTES

As tabelas VI.1 a VI.4 mostram características e estruturas químicas dos diversos reagentes, que foram utilizados conforme recebidos, nas várias etapas dos experimentos e, a seguir, as tabelas VI.5 e VI.6 apresentam um resumo das amostras produzidas para os experimentos feitos nesse trabalho.

Tabela VI.1- Estrutura química dos modificadores orgânicos das argilas Cloisite® Na⁺ e Cloisite® 30B utilizadas na preparação dos nanocompósitos

ARGILA	MODIFICADOR
<p>Na⁺-montmorilonita pura Aspecto: pó branco Valor do espaçamento d₀₀₁: 11,7Å Nome comercial: Cloisite® Na⁺ Fornecedor: Southern Clay Products (USA)</p>	Sem modificador
<p>Montmorilonita modificada com sal ternário de amônio Aspecto: pó branco Valor do espaçamento d₀₀₁: 18,5Å Nome comercial: Cloisite® 30B Fornecedor: Southern Clay Products (USA)</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>Onde T é parafina Ânion: Cloreto</p>

Tabela VI.2- Estrutura química dos reagentes utilizados na preparação do pré-polímero

<p>PPG 1000 Polipropileno glicol Aspecto: líquido viscoso transparente Massa molar teórica: 1000 g/mol Nome comercial: Fornecedor: Bayer</p>	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 - \left[\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{CHO)-H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_x$ <p>Onde x=8</p>
<p>PPG 2000 Polipropileno glicol Aspecto: líquido viscoso transparente Massa molar teórica: 2000 g/mol Nome comercial: Fornecedor: Bayer</p>	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 - \left[\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{CHO)-H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_x$ <p>Onde x=17</p>

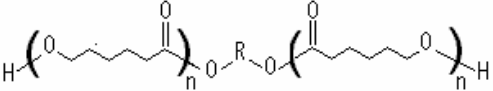
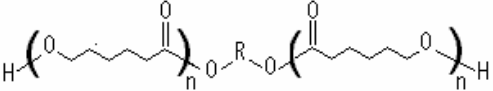
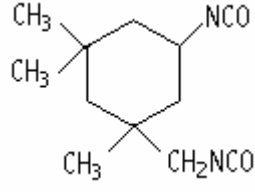
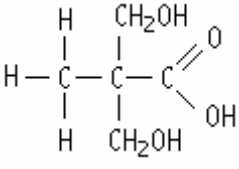
<p>PCL 1000 Policaprolactona diol Aspecto: pastoso Massa molar teórica: 1000 g/mol Nome comercial: Tone™ Polyol 2221 Fornecedor: Union Carbide Corporation</p>	
<p>PCL 2000 Policaprolactona diol Aspecto: sólido Massa molar teórica: 2000 g/mol Nome comercial: Tone™ Polyol 0249 Fornecedor: Union Carbide Corporation</p>	
<p>IPDI Isoforona diisocianato Aspecto: líquido transparente Equivalente: 111,1 Nome comercial: Desmodur I Fornecedor: Bayer</p>	
<p>DMPA Ácido dimetilol propiônico Aspecto: pó branco Equivalente grama: 67 (OH) e 134 (COOH) Fornecedor: Fluka</p>	
<p>Dibutil dilaurato de estanho Aspecto: líquido viscoso amarelado Massa molar: 631,55g/mol Nome comercial: Liocat 118 Fornecedor: Miracema Nuodex</p>	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{OOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]_2$

Tabela VI.3- Estrutura química de reagentes utilizados na etapa de dispersão de pré-polímeros em água

<p>TEA Trietilamina Aspecto: líquido transparente Equivalente: 101 Pureza: 98% Fornecedor: Vetec</p>	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2 - \text{N} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
<p>HZ Hidrazina Aspecto: solução transparente Equivalente: 16 Concentração: 64% (sol aquosa) Fornecedor: Arch Química Brasil Ltda.</p>	$\text{NH}_2 - \text{NH}_2$
<p>BDA Butanodiamina (Putrescina) Aspecto: líquido acima de 30°C Massa molar: 88g/mol Fornecedor: Sigma-Aldrich</p>	

Tabela VI.4- *Composição das bentonitas utilizadas na preparação de nanocompósitos*

Bentonita sódica

Nome comercial: Brasgel FF
Fornecedor: Bentonit União Nordeste S.A
Aspecto: pó creme
Nacionalidade: Brasil
Inchamento: 30mL/2gmin

Análise química típica sobre amostra seca (%em peso):

Anidrido Silícico (SiO₂): 63,40; Óxido de Alumínio (Al₂O₃): 15,70; Óxido de ferro (Fe₂O₃): 6,42; Óxido de Magnésio (MgO): 2,65; Óxido de Cálcio (CaO): 0,71; Óxido de Sódio(Na₂O): 1,46; Óxido de Titânio (TiO₂):.0,65; Óxido de potássio (K₂O):.0,69.

Bentonita sódica

Nome comercial: Volclay
Fornecedor: Bentonit União Nordeste S.A
Aspecto: pó creme

Nacionalidade: EUA
 Inchamento: 30mL/2gmin

Bentonita sódica

Nome comercial: Argel
 Fornecedor: Bentonit União Nordeste S.A
 Aspecto: pó creme
 Nacionalidade: Argentina
 Inchamento: 30mL/2gmin

Tabela VI.5- *Resumo das amostras de poliuretanos puros produzidas*

Notação	Diol	Diisocianato	Neutralizante	Extensor de cadeia
PUD-1	PPG DMPA	IPDI	TEA	HZ
PUD-2	PPG/PCL DMPA	IPDI	TEA	HZ
PUD-3	PPG/PCL DMPA	IPDI	TEA	HZ
PUD-4	PPG/PCL DMPA	IPDI	TEA	HZ
PUD-5	PCL DMPA	IPDI	TEA	HZ
PUD-6	PCL PEG DMPA	IPDI	TEA	HZ
PUD-7	PCL PEG DMPA	IPDI	TEA	HZ

PUD-8	PCL DMPA	IPDI	TEA	BDA
--------------	-------------	------	-----	-----

Tabela VI.6- Síntese das amostras de nanocompósitos produzidas

Notação	matriz	argila	% argila
CPUD-1	PUD-1	Cloisite® Na ⁺	5
CPUD-2	PUD-2	Cloisite® Na ⁺	5
CPUD-3	PUD-3	Cloisite® Na ⁺	5
CPUD-4	PUD-4	Cloisite® Na ⁺	5
CPUD-5	PUD-5	Cloisite® Na ⁺	5
CPUD-6	PUD-6	Cloisite® Na ⁺	5
CPUD-7	PUD-7	Cloisite® Na ⁺	5
CPUD-1 (3%)	PUD-1	Cloisite® Na ⁺	3
CPUD-1 (1%)	PUD-1	Cloisite® Na ⁺	1
CPUD-1-30B	PUD-1	Cloisite® 30B	5
CPUD-1-Bragel	PUD-1	Bragel FF	5
CPUD-1-Argel	PUD-1	Argel	5
CPUD-1-Volclay	PUD-1	Volclay	5

VI.3- SÍNTESES

Resumo

A dispersão de poliuretano foi preparada pelo método convencional no qual, primeiramente, se produz um pré-polímero em cuja cadeia são inseridos grupos hidrofílicos através do DMPA, que após neutralizados com TEA passam a agir como emulsificantes internos e possibilitam a dispersão do poliuretano em água. A reação de extensão de cadeia com diamina é feita imediatamente após a etapa de dispersão a fim de evitar a reação entre grupos NCO e água. Nessa etapa são produzidas ligações uréia que fazem parte dos segmentos rígidos do poliuretano. No caso dos

nanocompósitos na etapa inicial a argila foi inchada e delaminada em água. A formação dos nanocompósitos foi relativamente fácil de se conseguir, pois tanto a argila como o polímero, estavam em meio aquoso. A argila foi então incorporada ao polímero sem a necessidade de pré-tratamento simplesmente misturando-se os dois componentes, exceto no caso da argila Cloisite® 30B, que foi dispersa nos polióis durante a etapa de preparação de pré-polímero. A Figura VI.1 mostra um esquema que representa a dispersão do poliuretano em água.

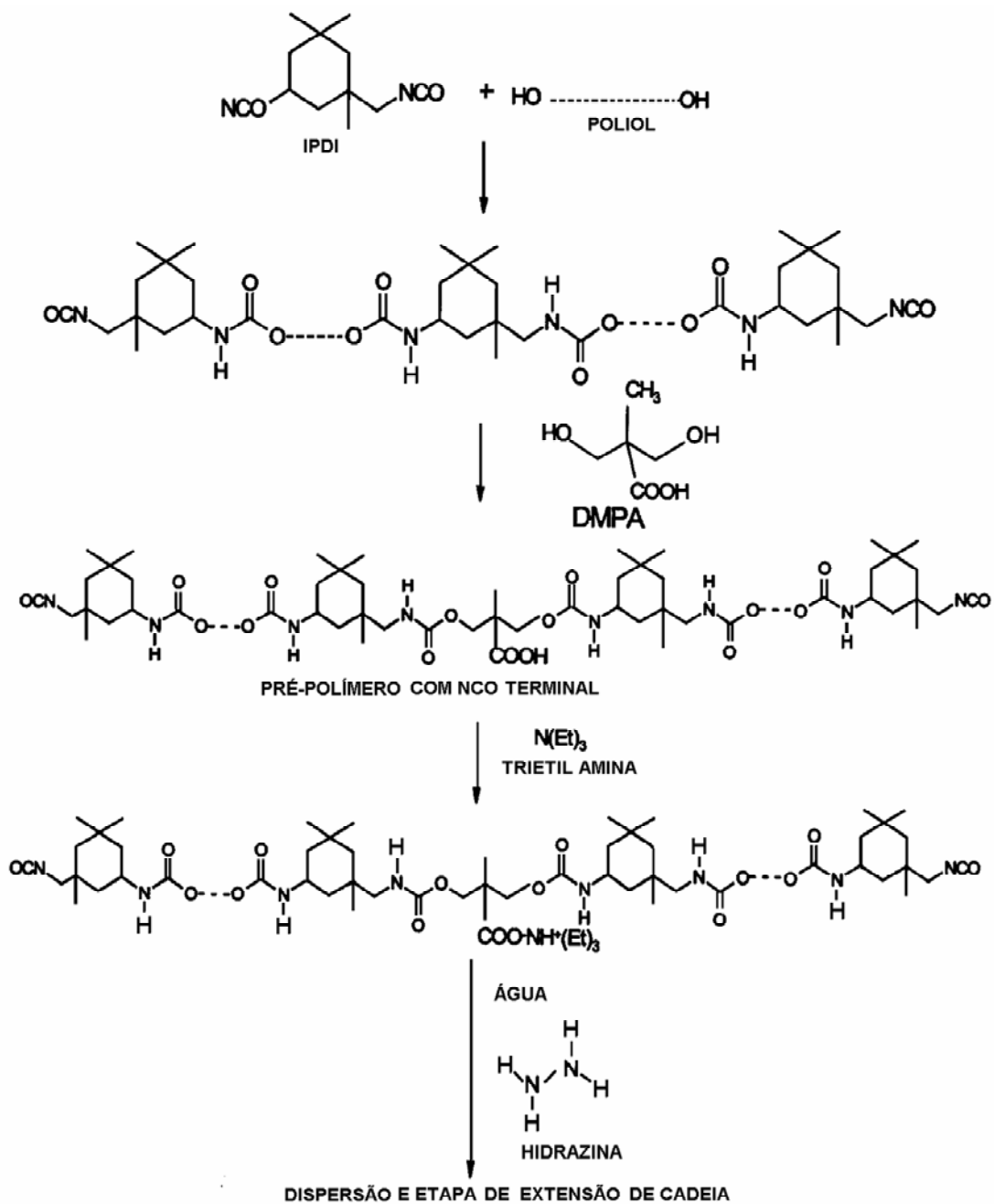


Figura VI.1- Representação do esquema de dispersão do poliuretano em água.

Fonte: Jang, 2002

Preparação do pré-polímero

A síntese ocorreu em um balão do tipo que é mostrado na Figura VI.2 sob agitação e atmosfera inerte de N₂. Foram pesadas diretamente no balão as quantidades suficientes dos polióis. Sobre os mesmos foi adicionado o DMPA. Esses reagentes foram mantidos a uma temperatura de 60°C por cerca de 30 minutos para que todo DMPA fosse dissolvido no meio.

A quantidade de IPDI para uma razão [NCO]/[OH] de 2,29 foi pesada e adicionada sobre os polióis. A temperatura foi mantida em 72-75°C por 2 horas. Em seguida foi feita uma adição do catalisador dibutildilaurato de estanho correspondente a 0,01% em massa sobre a quantidade total de reagentes. A temperatura foi mantida em 72-75°C por mais 1 hora e foi feita uma nova adição de catalisador idêntica à primeira. Novamente a temperatura foi mantida em 72-75°C por 1 hora. Ao final desse tempo, a massa reacional foi resfriada à temperatura de 60-50°C e foi retirada uma amostra para controle da porcentagem de NCO livre. O resultado deve ser o mais próximo possível da porcentagem teórica, a qual se calcula conforme a equação VI.1.

$$\%NCO_T = \frac{(n_{nco} - n_{OH}) \cdot 42100}{m_{pp}}$$

(VI.1)

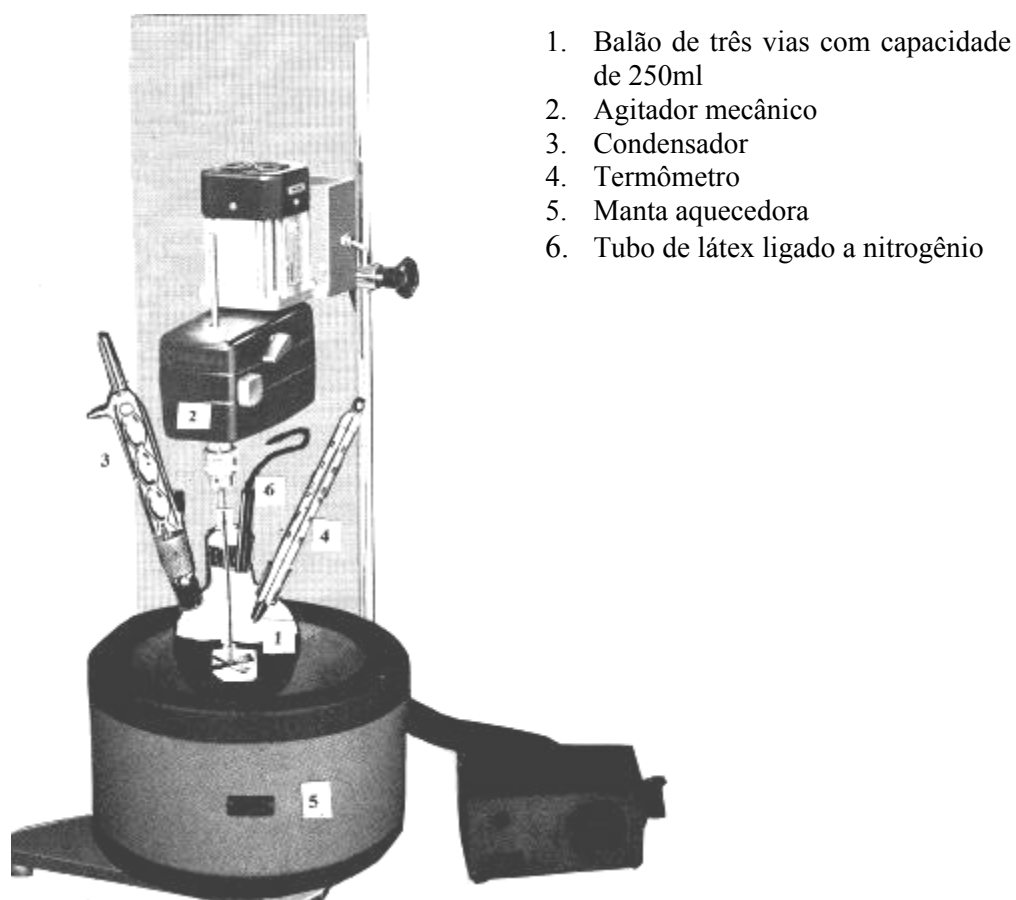
Onde:

% NCO_T = porcentagem teórica calculada de grupos NCO livres.

n_{nco} = número de equivalentes-gramas do diisocianato usado.

n_{OH} = somatório do número de equivalentes-gramas de todos os reagentes hidroxilados usados.

m_{pp} = massa total do pré-polímero.



1. Balão de três vias com capacidade de 250ml
2. Agitador mecânico
3. Condensador
4. Termômetro
5. Manta aquecedora
6. Tubo de látex ligado a nitrogênio

Figura VI.2- Modelo de aparelhagem utilizada para reações de polimerização.

O método usado para determinação da presença da porcentagem de NCO livre é o que segue: em erlenmeyer de 500mL, coloca-se 50 mL da solução de di-n-butilamina* e pesa-se de 8 a 10 g da amostra. A mistura é agitada e aquecida até início da ebulição. Após resfriamento, adiciona-se, com proveta, 100 mL de metanol e gotas de azul de bromofenol. O mesmo procedimento é feito para o ensaio em branco. A titulação é realizada com ácido clorídrico (HCl) 1N. O ponto de viragem é evidenciado pela mudança de coloração de azul para verde e depois para amarelo leitoso e a porcentagem de NCO livre é calculada pela equação VI.2.

$$\%NCO = \frac{(V_{branco} - V_{amostra}) \times f \times 4,202}{\text{peso da amostra}}$$

(VI.2)

- $V_{amostra}$ = volume em mL de HCl 1N consumido na titulação.
- V_{branco} = volume em mL de HCl 1N consumido na titulação de di-n-butilamina pura (sem amostra).
- f = fator de correção da concentração de HCl 1N especificado no frasco do reagente.

*Preparação da solução de di-n-butilamina: 206,8g de di-n-butilamina são dissolvidos em tolueno completa-se o volume para 2 litros com tolueno.

Dispersão do pré-polímero em água

Na etapa de dispersão do pré-polímero em água, primeiramente foi feita a neutralização com trietilamina em 100% dos grupamentos carboxílicos. A quantidade de trietilamina foi calculada de acordo com a equação VI.3.

$$m = n \times 101$$

(VI.3)

m = massa de trietilamina.

n = número de equivalentes-gramas de grupamentos carboxílicos, obtido dividindo-se a massa de DMPA usada no pré-polímero por 134 que é o equivalente grama do DMPA em relação ao grupamento carboxílico.

101 = equivalente grama da trietilamina.

A temperatura da massa reacional foi ajustada em 40°C e a quantidade calculada de trietilamina foi adicionada. A massa reacional foi mantida nesta temperatura sob alta agitação por 40min. Após esse tempo, foi adicionada a quantidade suficiente de água deionizada para obtenção de uma dispersão aquosa com cerca de 25% de concentração em massa.

Reação de extensão de cadeia

Imediatamente após a dispersão do pré-polímero em água foi realizada a reação de extensão de cadeia. Para essa finalidade foram utilizados hidrazina (HZ), que é um extensor de cadeia mais convencional e também butanodiamina (BDA).

Butanodiamina que é mais conhecida como putrescina foi selecionada para acrescentar ao poliuretano características de polímero mais biocompatível. Guan et al. (2004), essa diamina já está presente no corpo humano e, pode desempenhar um papel importante no crescimento e diferenciação de células.

A quantidade dos extensores de cadeia é calculada de acordo com a porcentagem de grupos NCO livres encontrada através da titulação com n-dibutilamina. No caso da hidrazina, a quantidade foi calculada pela equação VI.4.

$$m = \frac{m_{pp}/100 \times NCO_p \times 16/0,64}{42}$$

(VI.4)

m = massa de hidrazina (equivalente= 16g/mol e concentração de 64%)

m_{pp} = massa de pré-polímero.

NCO_p = % de NCO obtido na titulação conforme método descrito.

42 é o equivalente-grama do grupamento NCO.

A solução aquosa do extensor de cadeia foi adicionada lentamente e a exotermia foi controlada de forma que a temperatura nunca ultrapassasse 40°C. A massa reacional foi mantida nesta temperatura por 1 hora e com isso finalizava-se a preparação da dispersão aquosa de poliuretano. O aspecto da dispersão é de um líquido branco com pequeno tamanho de partícula, isto é, não deve ser muito leitoso e deve estar isento de qualquer tipo de depósito sólido. O pH da dispersão aquosa fica em torno de 7,0 a 8,0.

O cálculo para a quantidade de BDA é feito do mesmo modo (equação VI.4). Nesse caso apenas substitui-se o equivalente da hidrazina (solução 64%) pelo equivalente da BDA (44g/mol) sem precisar dividir pela concentração da solução, pois esse é um reagente de concentração próxima de 100%.

Introdução das argilas nas dispersões aquosas de poliuretano para formação de nanocompósitos

O processo de inchamento e delaminação das argilas (exceto Cloisite 30B), em água foi feito de acordo com Yalçin et al. (2002), no qual dispersa-se 5% em massa de argila em água deionizada e agita-se a 60°C intensivamente por 24h. Depois de obtida a dispersão de argila, esta foi adicionada sob agitação sobre a dispersão de poliuretano para que fossem obtidas dispersões de nanocompósitos cujo tamanho de partícula do poliuretano não apresentou aumento significativo em relação à dispersão aquosa sem argila. Vale lembrar que o tamanho de partícula da dispersão aquosa está relacionado, entre outros parâmetros, com a presença de entidades organófilas no meio e que este, por sua vez, está relacionado, não só com a estabilidade da dispersão, como também com a transparência do material obtido. O método proposto é simples e principalmente não envolve qualquer tipo de tratamento prévio da argila.

No caso da argila Cloisite 30 B, previamente modificada e utilizada na obtenção do nanocompósito CPUD-1-30B, a argila (5% sobre a massa de pré-polímero) foi colocada junto com os polióis para que ocorresse a solvatação da mesma pelos polióis. Após a completa dispersão da argila, o diisocianato foi adicionado sobre os polióis e o processo seguiu conforme foi descrito para as dispersão de poliuretano puro.

CPUD-1-30B foi utilizado para se fazer um estudo comparativo do efeito causado pela ocorrência de uma provável ligação química entre os dois grupos $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ e os grupos NCO presentes na matriz de poliuretano e a ausência de uma interação mais efetiva entre o poliuretano e a argila, como é o caso do processo de obtenção de nanocompósitos proposto nesse trabalho.

Formação de filmes a partir das dispersões de poliuretano puro e nanocompósitos

Para obtenção dos filmes, as dispersões aquosas de poliuretano puro e nanocompósitos foram vazadas em moldes de silicone. Para produção desses moldes no laboratório, foi

utilizado silicone 8004* e catalisador 503* na proporção de 90g:5,0g para produção de um molde as medidas 8cmx6cmx1cm (*Casa da Resina -Belo Horizonte: 31-34226799). As amostras foram deixadas a temperatura ambiente por uma semana e com o filme já formado foram colocadas em estufa a 60°C por 24h para a pós-cura. A seguir são apresentadas na Tabela VI.7 as formulações que deram origem as amostras utilizadas nesse trabalho.

Tabela VI.7- Formulações utilizadas para obtenção de pré-polímeros (teor de DMPA em todas as amostras foi de 43%)

Amostr a	PPG 1000	PPG 2000	PCL 1000	PCL 2000	PEG 1500	NCO _T %	NCO _P %
PUD-1	29%	28%				7,59	7,97
PUD-2	22%	21%	7%	7%		7,70	7,88
PUD-3	14,5%	14,5%	14%	14%		7,73	7,55
PUD-4	7%	7%	22%	21%		7,77	7,36
PUD-5			29%	28%		7,80	7,58
PUD-6			29%	25%	3%	7,88	7,50
PUD-7			29%	21%	7%	7,98	7,20

Composições em porcentagem do número de equivalentes do reagente sobre o total de número de equivalentes dos reagentes hidroxilados.

Relação [NCO]/[OH] em todas as amostras = 2,29.

NCO_T= % de grupos NCO livres calculada pela equação VI.1.

NCO_P= % de grupos NCO livres calculada pela equação VI.2 após titulação da amostra.

VI.4- CARACTERIZAÇÃO

Medidas de absorção de água

As medidas de absorção de água pelos filmes de polímeros puros e nanocompósitos, foram realizadas à temperatura ambiente. Após a pesagem de pequenas amostras de filmes secos (m_d), os filmes foram imersos em água destilada por 24h e novamente pesados obtendo-se m_s . A quantidade de água absorvida foi então calculada usando-se a seguinte equação:

$$Q = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100 \quad (\text{VI.5})$$

Experimentos de hidrólise

Amostras de filmes (0,3-0,5g) foram colocadas em pequenos recipientes contendo cerca de 10mL de soluções e mantidos em banho-maria à temperatura constante de 37°C. Foram usadas solução tampão pH 7,4 e solução de NaOH 3% em massa. A solução tampão pH 7,4 foi preparada com 8,0g de NaCl, 0,2g de KCl, 1,44g de Na₂HPO₄ e 0,24g de K₂HPO₄ em 1L de água destilada. A degradação em pH 7,4 foi observada por 90 dias ao passo que a degradação na solução de NaOH (degradação acelerada) foi observada por 24h. As amostras dos filmes foram removidas em intervalos de tempo pré-determinados, lavadas várias vezes com água destilada, e secas em estufa por 24h a 60°C.

A massa remanescente dos filmes de polímero e nanocompósito foi avaliada através da perda de massa de acordo com a seguinte equação:

$$massa \text{ remanescente} = 100 - \frac{(m_i - m_f) \times 100\%}{m_i} \quad (\text{VI.6})$$

onde m_i e m_f são o peso inicial e o peso no tempo t após a degradação respectivamente. m_f foi obtido após a secagem dos filmes a 60°C por 24h. Os valores plotados nos gráficos correspondem à média de três amostras para cada experimento e o desvio-padrão foi menor que 5%.

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os experimentos de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foram realizados em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000. Os espectros dos filmes foram obtidos usando-se a técnica ATR (Reflexão Total Atenuada). Nesses casos, as amostras foram pressionadas contra um cristal de ZnSe. No caso dos pré-polímeros e reagentes líquidos, os espectros foram coletados diretamente por transmissão do feixe. Todos os espectros foram obtidos a partir de 32 varreduras com uma resolução de 4cm⁻¹. A Tabela VI.8 apresenta as principais bandas absorções na região do infravermelho características de poliuretanos e nanocompósitos.

Tabela VI.8- Principais bandas de absorção na região do infravermelho características de poliuretanos e nanocompósitos

Fontes: Limeñana, 2005; Pattanayak, 2005

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3446	ν N-H (livre)
3330	ν N-H (ligado)
3000-2840	ν C-H
2270	ν N=C=O
1729	ν C=O (éster e uretano livre)
1707	ν C=O (éster e uretano ligado)

1700-1690	ν C=O (uréia livre)
1675-1660	ν C=O (uréia desordenada ligada)
1640	ν C=O (uréia ordenada ligada)
1610-1550	ν sim COO ⁻
1520	ν C-N + δ N-H
1470-1430	δ assim CH ₃
1475-1450	δ CH ₂
1450-1400	ν sim (COO ⁻)
1395-1365	δ sim CH ₃
1243	ν assim N-CO-O + ν (C-O-C)
1163	ν (C-O-C)
1078	ν sim N-CO-O + ν (C-O-C)
954	ν C-O-C
1038	ν Si-O
524	ν Si-O-Al
462	δ Si-O-Si

ν : estiramento, δ : dobramento, sim: simétrico, assim: assimétrico; uréia ordenada ligada: C=O de uréia ligada a ambos grupos N-H vizinhos da própria uréia; uréia desordenada ligada: C=O de uréia ligada somente a um grupo N-H vizinho de um grupo uréia ou uretano.

Difração de raios-X (XRD)

A difração de raios-X foi realizada em difratômetro de raios-X modelo PW 3710 (Philips) com alvo de cobre ($\lambda = 1,54\text{Å}$) e equipado com filtro de Ni. Foram feitas varreduras a partir de $2\theta = 3,5050$ até $9,9950$ com uma taxa de $0,01^\circ \text{ min}^{-1}$.

Espalhamento de luz em baixo ângulo (SAXS)

Espectros de SAXS foram coletados usando a linha SAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Brasil). Condições de análise: comprimento de onda = $1,608\text{Å}$, tempo de coleta = 900s; os espectros foram corrigidos quanto ao background (espectro parasita) e a não homogeneidade do detector.

Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) foi realizada em uma termobalança modelo Shimadzu TGA-50 em atmosfera de nitrogênio com vazão de $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram utilizados pequenos pedaços dos filmes com cerca de 10mg. O aquecimento foi efetuado a uma razão de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a partir da temperatura ambiente até 900°C .

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial foram realizados utilizando-se um equipamento Shimadzu DSC-50 sob atmosfera de hélio, com vazão de $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Pequenas amostras, com as mesmas características daquelas usadas para os ensaios de TG, foram pesadas em um cadinho de alumínio, o qual foi tampado. As amostras foram submetidas a um primeiro aquecimento até 100°C (razão de aquecimento = $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) para eliminação de eventuais voláteis residuais: Em seguida as amostras foram resfriadas até uma temperatura de aproximadamente -100°C . A partir dessa temperatura então, as amostras foram aquecidas até 200°C , usando-se a mesma razão de aquecimento.

Propriedades Mecânicas

Uma máquina de tensão universal (EMIC-DL3000) foi usada para medir a resistência à tração e alongamento na ruptura de acordo com a norma ASTM D638. Para cada amostra foi reportado um valor médio, com desvio padrão menor que 5%, a partir de 3 medidas obtidas com uma velocidade de $0,1\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$.

Viabilidade e proliferação de células (Ensaio de redução do sal de tetrazólio)

A quantificação da viabilidade da célula foi alcançada usando o ensaio mitocondrial de MTT (Dias, 2006). Amostras de filmes foram dispostas em um prato de poliestireno e cobertas com um meio de cultura composto de RPMI (Sigma-Aldrich), 10mL de antibiótico e antimicótico 1/100 "PSA", 1,5mL de gentamicina ($200\mu\text{mol}$) e 26,7mL de bicarbonato de sódio 7,5%. Osteoblastos derivados de calvária de ratos neonatos foram usados para observar a aderência e proliferação de células. A análise quantitativa foi feita com um espectrofotômetro (ELX 800-Universal-TEK-Instrument-INC-USA) utilizando comprimento de onda de 595nm.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais obtidos foi investigada por microscopia eletrônica de varredura após recobrimento dos filmes com ouro. Os experimentos foram realizados em um equipamento JEOL, modelo JSM-5410 e foi feita a fratura criogênica das amostras.

VI.5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

VI.5.1- Degradação hidrolítica

De acordo com Loh et al. (2006), o processo de degradação hidrolítica de um poliéster envolve três estágios. O período inicial de incubação, no qual ocorre absorção de água. O período de indução, em que ocorre quebra da cadeia do polímero via ligações ésteres, porém não se observa perda de massa. Finalmente um terceiro estágio no qual ocorre a

erosão do polímero. Neste último estágio, as entidades solúveis em água, tais como oligômeros e blocos de PEG se dissolvem na solução tampão ocorrendo então a perda de massa do filme. Neste estudo, o período de incubação de polímeros puros e nanocompósitos foram observados através dos experimentos de inchamento em água. A Figura VI.3 apresenta os resultados desses experimentos para os polímeros puros.

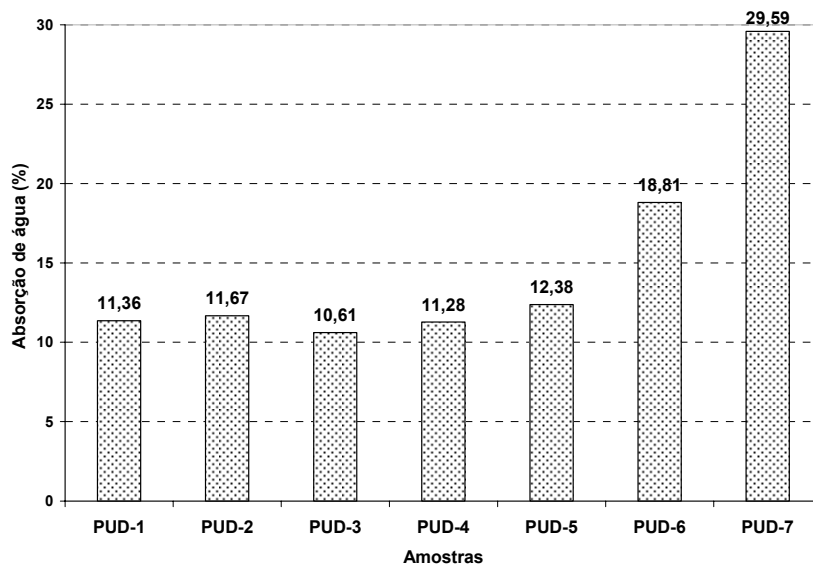


Figura VI.3- Absorção de água em polímeros puros. (desvio padrão (p) < 5%)

Conforme pode ser observado, a quantidade de água absorvida pelos polímeros produzidos com PPG e PCL não mostrou diferença significativa. A absorção de água aumentou a partir da introdução de PEG na cadeia do poliuretano. Esse resultado indicou que o teor de PEG, por tornar o polímero mais hidrofílico, é o principal fator que controla a absorção de água.

Para a verificação do período de indução, os filmes de poliuretano puro e nanocompósitos foram submetidos à hidrólise em solução tampão pH 7,4 pelo período de 90 dias. Loh et al. (2006) observaram, através de experimentos de FTIR que envolveram filmes originais com filmes de poli(éster-éter-uretano) degradados, o aparecimento de uma banda adicional em 1632cm^{-1} , correspondente ao estiramento de grupos carboxila do ácido carboxílico resultante da quebra hidrolítica de ligações éster. A Figura VI.4 mostra as curvas de degradação hidrolítica nessas condições para amostras de polímeros puros.

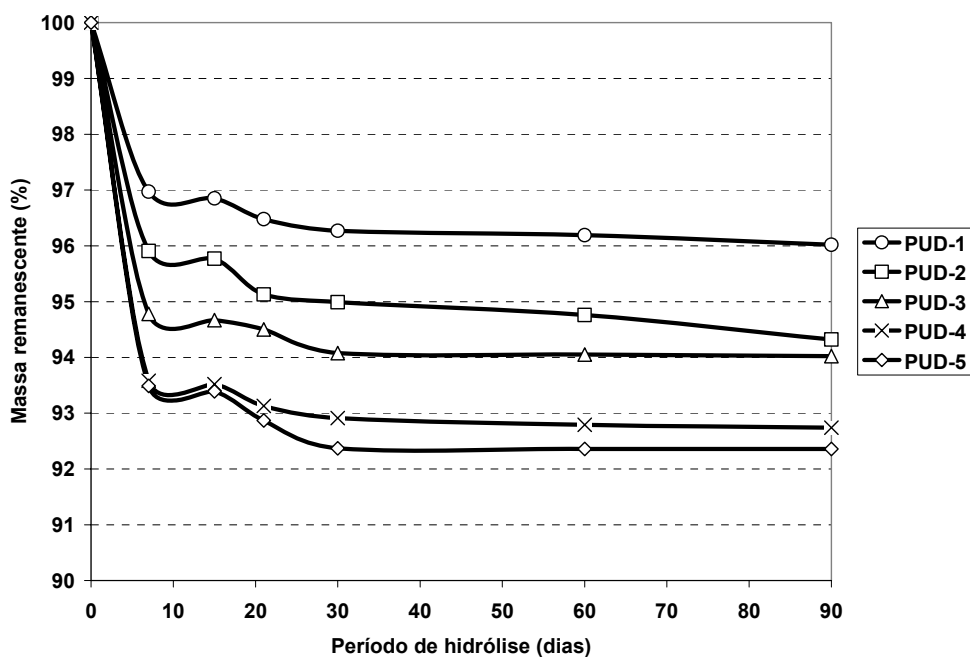


Figura VI.4- Massa remanescente (%) de filmes de poliuretano puro (PPG-PCL) após degradação em pH 7,4. ($p < 5\%$)

O efeito da introdução de PEG na composição do poliuretano pode ser apreciado na Figura VI.5.

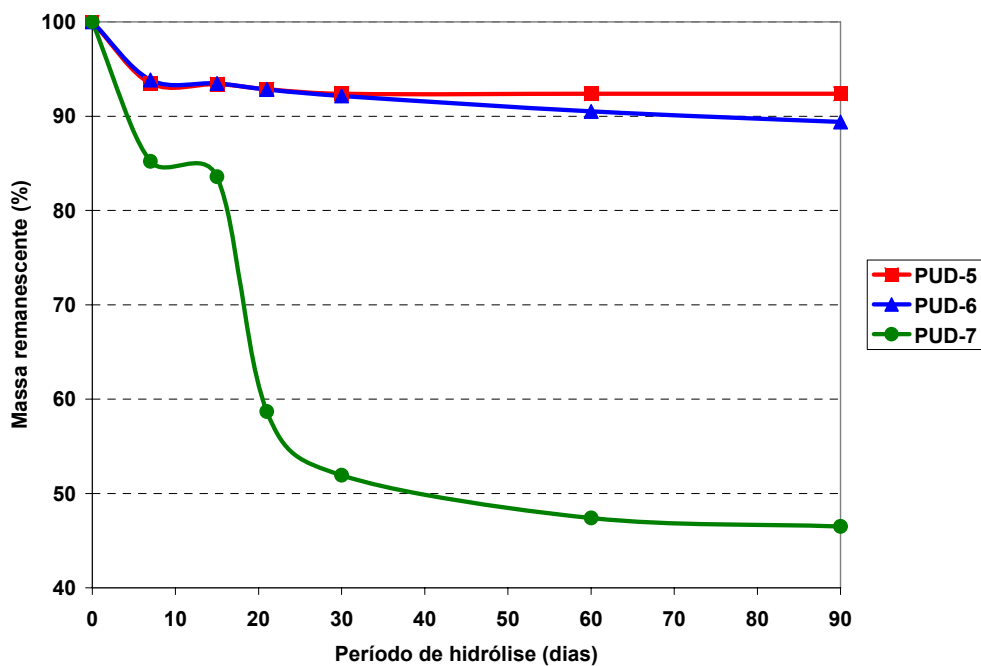


Figura VI.5- Massa remanescente (%) de filmes de poliuretano puro (PCL-PEG) após degradação hidrolítica em pH 7,4. ($p < 5\%$)

Os resultados demonstraram que para polímeros mais hidrofílicos, como é o caso de PUD-7 (Figura VI.5), fica mais evidente que o período de indução ocorre juntamente com a erosão, ou seja, a perda de massa pode ser observada desde o início da degradação. Neste caso, a habilidade do polímero para absorver água desempenhou um papel importante na velocidade de degradação.

A velocidade de degradação de poliuretanos baseados em PCL é muito lenta e isso traz dificuldades experimentais. Segundo Loh et al. (2006), o processo de degradação pode ser acelerado de duas maneiras: pelo aumento da temperatura do meio de degradação ou pela adição de excesso de íons hidroxila no meio de degradação. Este último foi o procedimento adotado. Para observação da erosão dos polímeros, o processo de degradação dos poliuretanos puros e nanocompósitos foi acelerado, submetendo-se os filmes à hidrólise alcalina em uma solução de NaOH de concentração 3% em massa. A Figura VI.6 mostra o comportamento de poliuretanos puros em um processo de degradação acelerado.

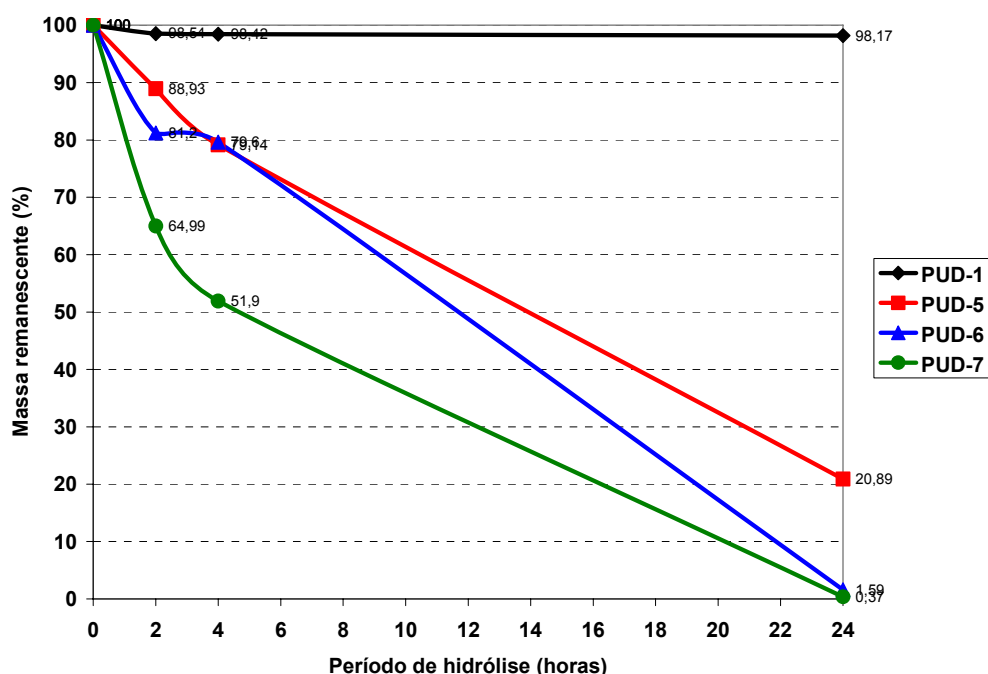


Figura VI.6- Massa remanescente (%) de filmes de poliuretano puro baseados em: PPG (PUD-1), PCL (PUD-5) e PCL-PEG (PUD-6 e PUD-7), após degradação em solução alcalina. ($p < 5\%$)

Pode-se observar que os polímeros produzidos com PCL-PEG apresentaram praticamente 100% de perda de massa. Isso quer dizer que eles se degradaram em produtos solúveis em água. A introdução de PEG no segmento macio do poliuretano, conforme já havia sido observado para PUD-7 em condições fisiológicas, é capaz de aumentar de maneira significativa a velocidade de biodegradação. Por outro lado, a figura mostra a estabilidade hidrolítica de PUD-1 (poliéter-uretano), ressaltando a pouca susceptibilidade das ligações éter à hidrólise. A etapa de erosão desses polímeros (mesma massa inicial) também pode ser comparada pelas fotografias mostradas na Figura VI.7.



Figura VI.7- *Aspecto de filmes de poliuretano puro após 24h de hidrólise em solução NaOH (3%). Da esquerda para a direita: PUD-1, PUD-5, PUD-7.*

Os experimentos de inchamento em água feitos com nanocompósitos mostraram que a presença da argila hidrofílica na matriz do poliuretano induziu uma maior absorção de água pelo polímero. Neste caso o papel que a presença de uma entidade inorgânica teria no aumento do caminho de difusão da água foi minimizado pelo aumento do caráter hidrofílico que foi o fator dominante. Os gráficos apresentados na Figura VI.8 mostram claramente essa tendência. Em relação a esta mesma figura observa-se que não houve um aumento linear dos valores correspondentes à absorção de água das amostras de nanocompósitos. Este resultado pode ser atribuído a aspectos morfológicos como a incompatibilidade entre os segmentos macios que formam o domínio macio das amostras de poli (éter-éster-uretanos) (PUD-2, PUD-3 e PUD-4), que podem ter alterado o perfil de biodegradação destas amostras.

Para enfatizar ainda mais o papel desempenhado pela argila nesse experimento a Figura VI.9 mostra como a absorção de água por CPUD-1 diminuiu com a redução do teor de argila hidrofílica. O mesmo experimento foi conduzido com CPUD-1-30B, isto é, com a argila organófila, e o resultado oposto que pode ser observado também na Figura VI.9 confirma a hidrofília da argila como fator responsável pelo comportamento apresentado pelos nanocompósitos em relação à absorção de água.

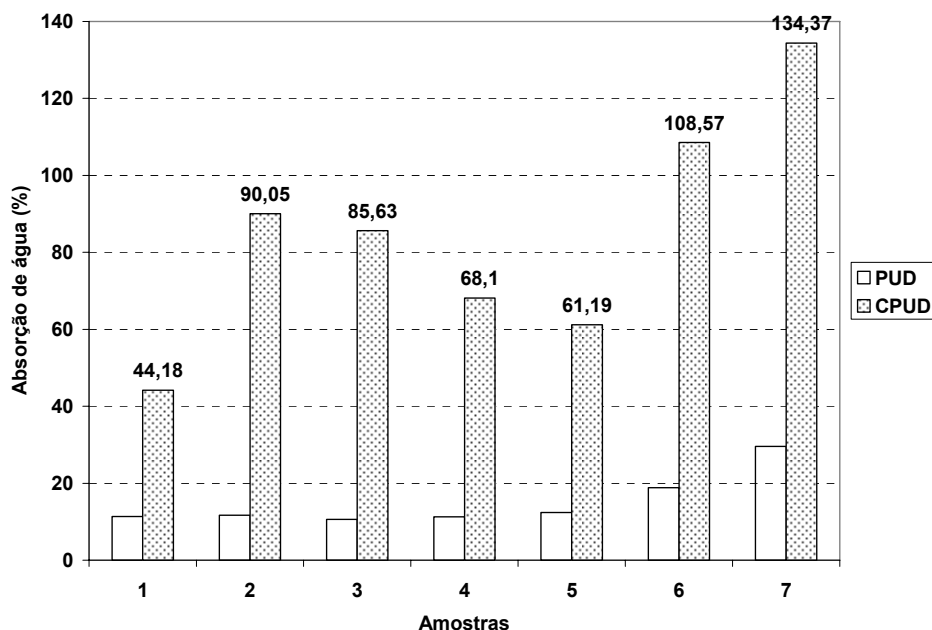


Figura VI.8- Comparação entre absorção de água em polímeros puros e nanocompósitos. ($p < 5\%$)

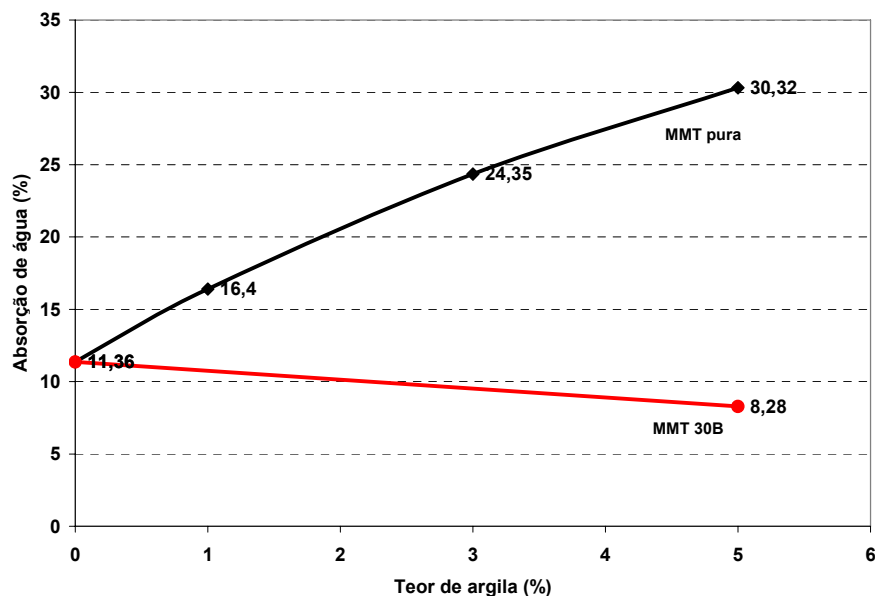


Figura VI.9- Absorção de água para os nanocompósitos CPUD-1, CPUD-1(3%), CPUD-1 (1%) e CPUD-1-30B. ($p < 5\%$)

O comportamento apresentado pelos nanocompósitos para a absorção de água se refletiu apenas parcialmente nos experimentos de degradação hidrolítica em solução tampão pH 7,4, inclusive invertendo essa tendência para nanocompósitos obtidos a partir de poliuretanos mais hidrofílicos, conforme mostra a Figura VI.10.

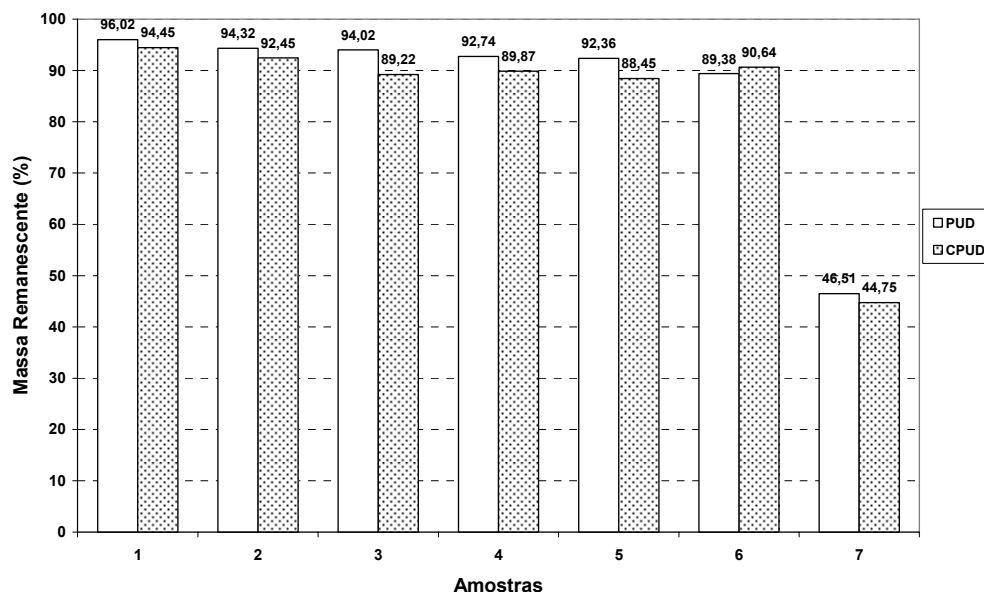


Figura VI.10- Massa remanescente (%) de filmes de poliuretano puro e nanocompósito após degradação em pH 7,4, por 90 dias. ($p < 5\%$)

De modo geral o desempenho dos nanocompósitos em termos do processo global de degradação hidrolítica depende da competição entre o efeito de reforço do poliuretano pela argila e o efeito do aumento do caráter hidrofílico do poliuretano adicionado pela argila e é justamente esse tipo de comportamento que parece estar demonstrado na Figura VI.10.

A Figura VI.11 mostra a evolução da perda de massa dos nanocompósitos (etapa de erosão). Em relação aos polímeros puros, pode-se observar que a perda de massa dos nanocompósitos foi maior após 4 horas de hidrólise. A reação de biodegradação é afetada pelo grau de cristalinidade do polímero. Na maioria dos polímeros semi-cristalinos biodegradáveis, a biodegradação acontece primeiro na região amorfa, para depois ocorrer na região cristalina. Nesse caso seria razoável atribuir o aumento da velocidade de biodegradação dos nanocompósitos nesse período à quebra de ligações de hidrogênio devido à presença da argila, conforme foi indicado nos experimentos de FTIR.

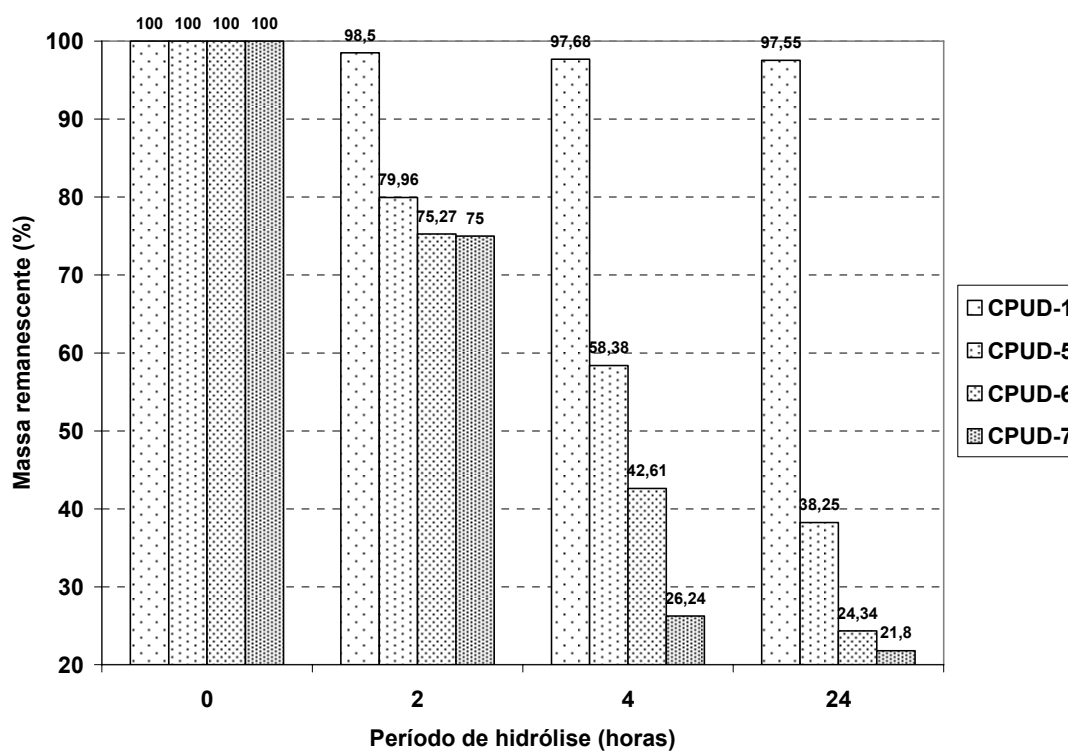


Figura VI.11- Massa remanescente (%) de filmes de nanocompósitos (PPG-PCL-PEG) após degradação em solução alcalina por 24 horas. ($p < 5\%$)

Após 24 horas de hidrólise a argila parece ter exercido seu papel de barreira e os nanocompósitos apresentam uma massa residual significativamente maior que os polímeros puros. Conforme pode ser percebido pela Figura VI.12, após 7 dias em solução alcalina, somente PUD-1 e seu nanocompósito conseguem manter a integridade devido a estabilidade hidrolítica da ligação éter.

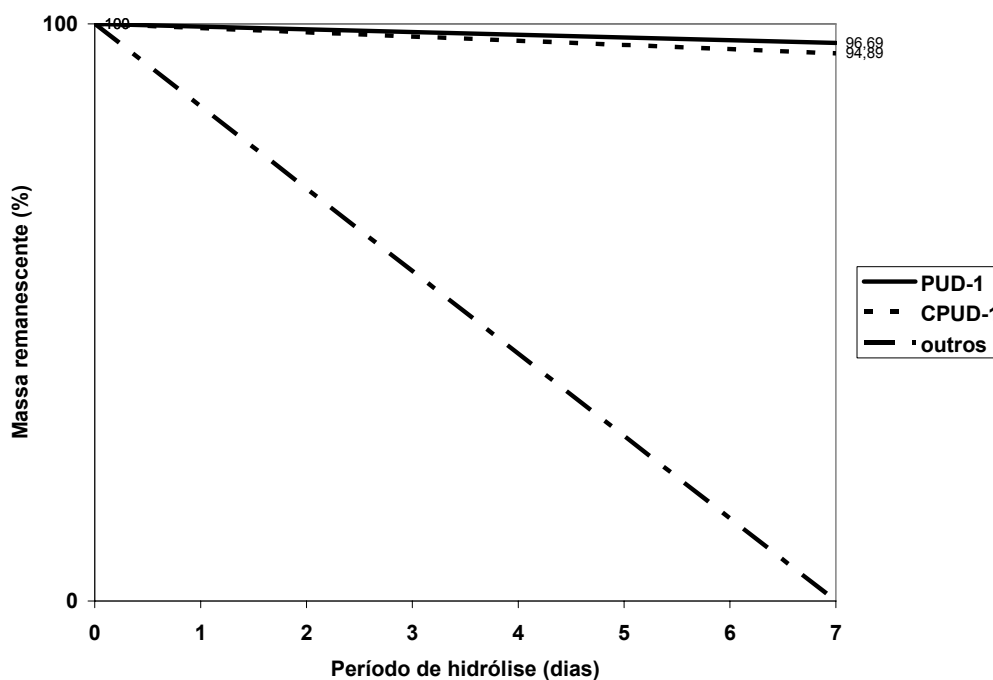


Figura VI.12- Massa remanescente (%) de filmes de PU puro e nanocompósitos (PPG-PCL-PEG) após degradação em solução alcalina por 7 dias. ($p < 5\%$)

Existe muita controvérsia quanto ao efeito da presença da argila na velocidade de biodegradação de nanocompósitos poliméricos. Lee et al. (2002) observaram a redução da biodegradabilidade para seus nanocompósitos poliéster/argila em relação ao poliéster puro (os autores trabalharam com Cloisite 30-B). No entanto, no referido trabalho, foi mencionado resultado contrário no qual nanocompósitos PCL/argila mostraram maior biodegradabilidade em relação ao polímero puro. Foi atribuído à argila o papel de catalisador da velocidade de biodegradação da PCL sem esclarecer, contudo, o mecanismo de ação da argila.

Resultados similares apareceram na revisão feita por Pandey et al. (2005) sobre degradabilidade de nanocompósitos poliméricos. Foram citados nanocompósitos preparados a partir de poli(ácido láctico) (PLA) no qual a PCL foi utilizada como agente compatibilizante entre o polímero e a argila. O aumento da biodegradação destes nanocompósitos em relação ao polímero puro foi mostrado pela apresentação da Figura VI.13. O fator responsável por esse comportamento nesse caso foi atribuído à presença de grupos hidroxila nas arestas da argila.

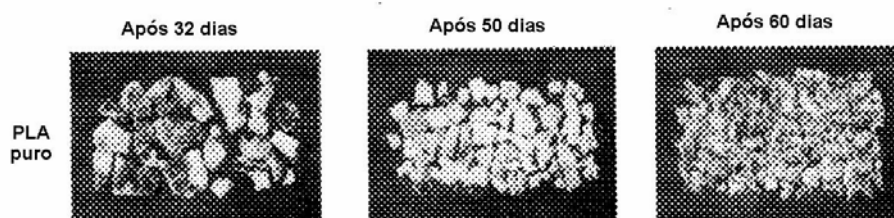


Figura VI.13- *Fotografias reais da evolução de biodegradabilidade (compostagem) de PLA puro e nanocompósito.*

Como conclusão para os experimentos de hidrólise temos que a variação do teor de PEG hidrofílico adicionado ao segmento macio de poliuretanos permite o controle da taxa de biodegradação do poliuretano. O comportamento dos nanocompósitos sugeriu a possibilidade de se controlar a taxa de biodegradação de polímeros também através da adição de argila. Além disso, a montmorilonita (MMT) é um material inerte que sob forma de nanopartículas pode ser absorvida pela circulação sanguínea (Ray, 2005). Portanto esses nanocompósitos estariam habilitados a serem utilizados como polímeros biomédicos.

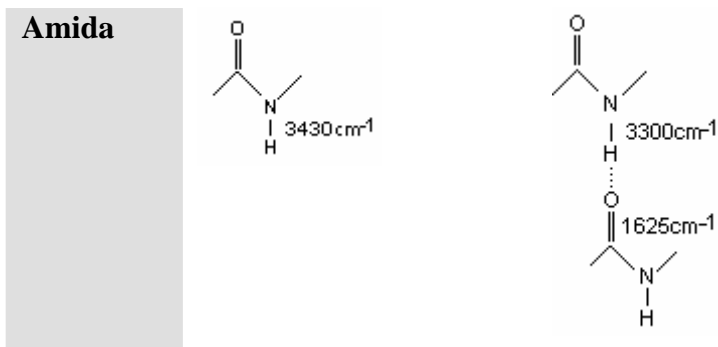
VI.5.2- Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Geralmente considera-se que os poliuretanos segmentados exibem uma separação de microfases devido à incompatibilidade entre o segmento rígido e o segmento macio. Tais poliuretanos são capazes de formar ligações de hidrogênio nas quais o doador de prótons é grupo N-H da ligação uretano, ao passo que os grupos receptores podem incluir tanto a carbonila e o átomo de oxigênio adjacente da própria ligação uretano como a carbonila da ligação éster, quando o segmento macio for um poliéster, ou o átomo de oxigênio da ligação éter, quando o segmento macio for um poliéter. A presença das ligações de hidrogênio se manifesta pelo deslocamento das bandas de absorção do estiramento dos grupos N-H e C=O para frequências mais baixas que aquelas observadas quando estes grupos não estão associados através de ligações de hidrogênio (Tabela VI.9). Neste estudo, essas ligações de hidrogênio foram relacionadas com a morfologia do poliuretano de separação ou mistura de fases e no caso dos nanocompósitos para se avaliar as possíveis alterações causadas pela presença da argila na morfologia do polímero puro.

Tabela VI.9- Deslocamento das bandas de absorção de FTIR devido à ligação de hidrogênio

Fonte: Schuur, 2006

Uretano	Livre	Com ligação de hidrogênio
Uréia		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>bidentada</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>monodentada</p> </div> </div>



A Figura VI.14 apresenta o espectro de FTIR de poli(éter-uretano) referente à amostra de PUD-1 no qual foram assinaladas as principais bandas características da formação de poliuretanos. No espectro da Figura VI.14 as bandas foram identificadas de acordo com Chattopadhyay et al. (2006) conforme aparece na Tabela VI.10.

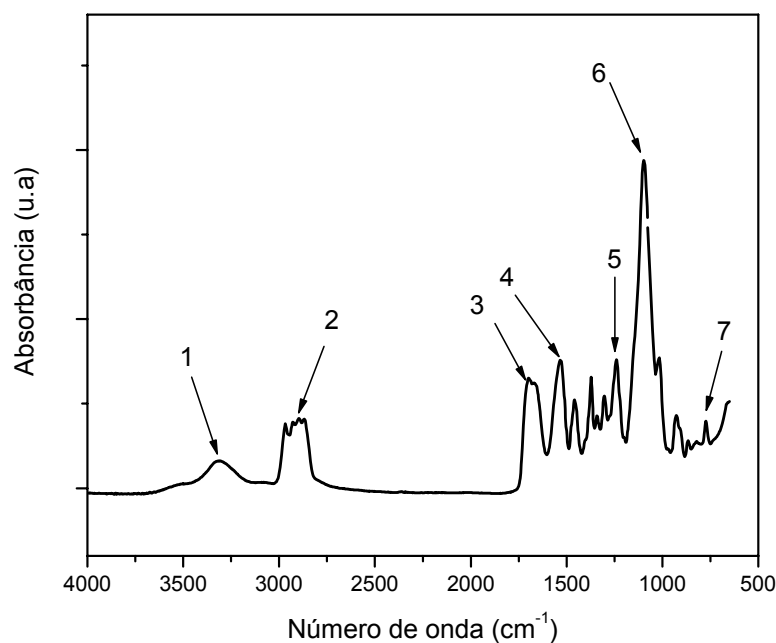


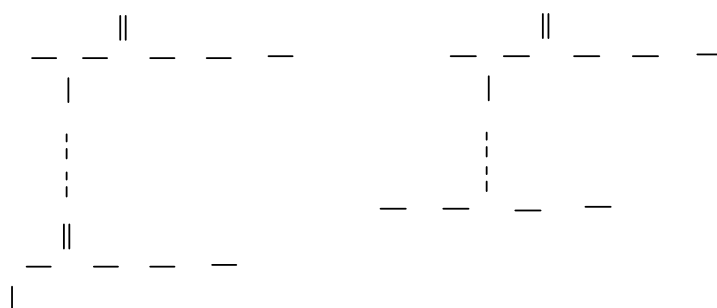
Figura VI.14- FTIR de amostra de poli(éter-uretano) (PUD-1) com principais bandas de absorção ressaltadas.

Tabela VI.10- Principais bandas identificadas no espectro de FTIR para amostra de poli(éter-uretano) (PUD-1)

Banda	Frequência	Associada com:
1	3309cm^{-1}	$3150\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ (estiramento NH)
2	2896cm^{-1}	$2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ (estiramento CH)
3	1698cm^{-1}	$1600\text{-}1760\text{cm}^{-1}$ (amida I : estiramento C=O)

4	1528cm ⁻¹	1540cm ⁻¹ (amida II : $\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C-N}} + \nu_{\text{C-C}}$)
5	1236cm ⁻¹	1226-1292cm ⁻¹ (amida III : ν_{CN})
6	1098cm ⁻¹	1105cm ⁻¹ (estiramento C-O-C do éter)
7	772cm ⁻¹	766cm ⁻¹ (amida IV)

A ausência da absorvância em torno de 2267cm⁻¹ mostrou a inexistência de grupos NCO livre (não reagidos). A banda correspondente ao estiramento de grupos N-H livre próximo a 3500cm⁻¹ não foi observada, a não ser por um pequeno ombro. Esse fato indica a presença de ligações de hidrogênio em praticamente todos os grupos N-H. Estas ligações de hidrogênio podem ser aquelas formadas pelos grupos N-H das ligações uretano ou uréia e as ligações éter do segmento macio (mistura de fases) ou aquelas formadas pelos grupos N-H das ligações uretano ou uréia e grupos carbonila dos próprios segmentos uretano ou uréia (segregação de fases). No caso de sistemas de dispersões aquosas de poliuretano nos quais o DMPA foi incorporado, ainda existe a possibilidade desse tipo de ligação de hidrogênio ocorrer com os grupos carboxílicos do DMPA (Wen, 1999). O esquema abaixo onde X representa O ou N-H, ilustra esses dois tipos de ligações de hidrogênio.



produz separação de fases produz mistura de fases

Segundo Wen et al. (1999), a deconvolução da banda de estiramento do grupo N-H dá origem a três bandas. A primeira banda localizada na região de 3550cm⁻¹ é atribuída ao estiramento de grupos N-H livre. A banda central em torno de 3430cm⁻¹ é atribuída ao estiramento N-H afetado por ligações de hidrogênio entre segmento rígido e macio. Finalmente a banda a uma frequência mais baixa (cerca de 3300cm⁻¹) é atribuída ao estiramento do grupo N-H afetado por ligações de hidrogênio entre segmentos rígidos. De acordo com esses autores, as ligações de hidrogênio entre segmentos rígidos agem como ligações cruzadas físicas que dificultam a movimentação da cadeia do polímero e acentuam a separação de fases entre segmento rígido e segmento macio.

As curvas de deconvolução da banda de estiramento do grupo N-H para a amostra de PUD-1 aparecem na Figura VI.15. A banda de N-H deu origem a uma banda em 3311cm⁻¹ (N-H ligado) e outra em 3513cm⁻¹ (N-H livre). Através do cálculo da área dessas bandas chegou-se ao valor de 84,2% de grupos N-H ligado e 15,8% de grupos N-H livre.

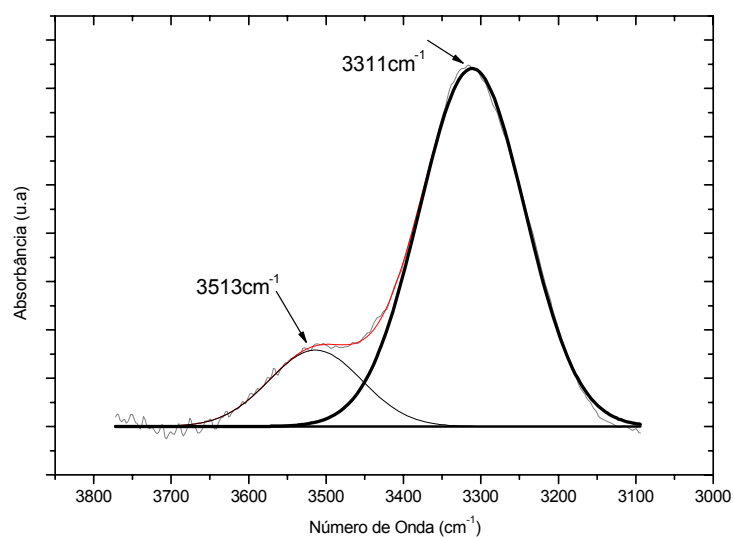


Figura VI.15- *Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento N-H para amostra de PUD-1.*

A análise do espectro de FTIR na região da carbonila (Figura VI.16) para poli(éter-uretanos) possibilita distinguir entre as duas opções de ligações de hidrogênio do grupo N-H. Seymour et al. (1970), em um dos primeiros estudos envolvendo ligações de hidrogênio em poliuretanos segmentados, reportou a possibilidade da banda da carbonila da ligação uretano de poli(éter-uretanos) se dividir em duas. A banda em 1725cm^{-1} atribuída ao grupo C=O livre e, se C=O participa de ligação de hidrogênio, uma segunda banda em frequência mais baixa ($\sim 1700\text{cm}^{-1}$). Segundo Miller et al. (1985), geralmente considera-se que os segmentos rígidos com ligação de hidrogênio inter-uretano (N-H...O=C), ficam localizados no interior dos domínios rígidos, ao passo que os segmentos rígidos que possuem grupos C=O livre se encontram misturados na fase macia ou na interface.

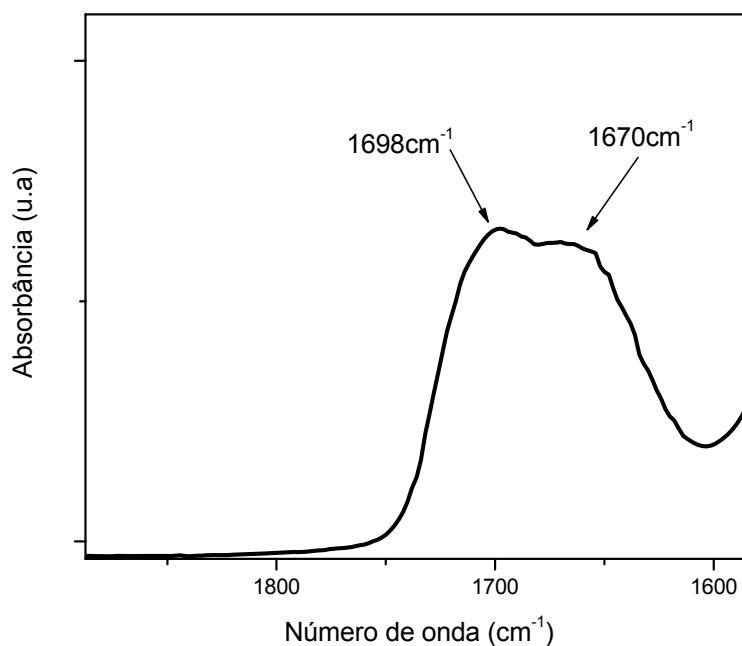


Figura VI.16- FTIR de amostra de poli(éter-uretano) (PUD-1) na região de estiramento de CO.

Autores como Miller (1985), Tien (2001) e Pattanayak (2005), caracterizaram a carbonila livre do grupo uretano de poli(éter-uretano) entre 1730 e 1725cm^{-1} e a carbonila com ligação de hidrogênio entre 1710 e 1700cm^{-1} . No espectro da Figura VI.16 essas bandas não ficaram definidas. As bandas observadas indicam que há sobreposição de bandas características de grupos carbonila de uretano e de uréia (Tabela VI.9). A partir da análise de FTIR de PUD-1 ficou demonstrado a formação de uréia durante a síntese do polímero que pode então ser caracterizado como poli(éter-uretano-uréia).

A fim de se analisar melhor essa região foi feita a deconvolução da banda na região da carbonila para a amostra PUD-1. Essa deconvolução deu origem a quatro curvas conforme está mostrado na Figura VI.17. De acordo com Wen et al. (1999), a banda correspondente aos grupos carbonila derivados do DMPA com ligação de hidrogênio, absorvem em 1470cm^{-1} e por isso não foram considerados nesta deconvolução. A Tabela VI.11 apresenta os parâmetros retirados a partir das curvas desta figura.

Tabela VI.11- Parâmetros retirados a partir das curvas obtidas com a deconvolução da banda na região da carbonila (CO) referente à amostra PUD-1

Banda (cm^{-1})	Área sob a curva
1635 (uréia ligada)	1,52812
1662 (uréia livre)	10,72301
1699 (uretano ligado)	9,49908

1720 (uretano livre)

3,07284

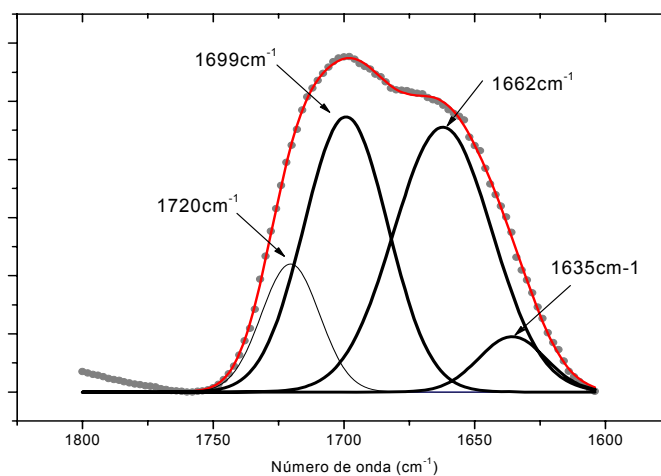


Figura VI.17- *Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento da carbonila (CO) para amostra de PUD-1.*

A razão $A_{\text{HCO}}/A_{\text{FCO}}$ (área sob a banda de carbonila ligada/área sob a banda de carbonila livre), serve como índice do grau com que o grupo carbonila participa das ligações de hidrogênio e quando comparado com outros sistemas dá uma idéia do grau de separação de fases. Diversos autores Seymour (1970), Wang (1983), Tien (2001) e Pattanayak (2005-b) definiram essa razão para os grupos carbonila do uretano como “R”. No caso de PUD-1, o índice que foi utilizado se refere às carbonilas do grupo uréia. Desse modo ficou definido R' como $A_{\text{HCO}}/A_{\text{FCO}}$ área sob a banda de carbonila ligada/área sob a banda de carbonila livre somente dos grupos uréia. Esse procedimento foi adotado para que se pudesse fazer a comparação com amostras cujos segmentos macios são compostos de poli(éster-uretano) e que, de outra, forma não seria possível, conforme será discutido adiante. Então, para a amostra de PUD-1 encontrou-se o valor de 0,14 para R' . Os valores das áreas mostrados na Tabela VI.11 sugerem que a maioria das carbonilas dos grupos uretano que formam o domínio rígido encontram-se ligadas através de ligações de hidrogênio inter-uretano o que caracteriza uma morfologia de separação de fases. Ao contrário, a maioria dos grupos uréia encontra-se livres, provavelmente dissolvidos no domínio macio, o que caracteriza uma morfologia de mistura de fases.

Os espectros FTIR de PUD-1 e seu compósito CPUD-1 são mostrados na Figura VI.18. O fato dos espectros serem praticamente semelhantes com exceção das bandas devido à presença da ligação Si-O, indica que não foram formadas novas ligações químicas no nanocompósito.

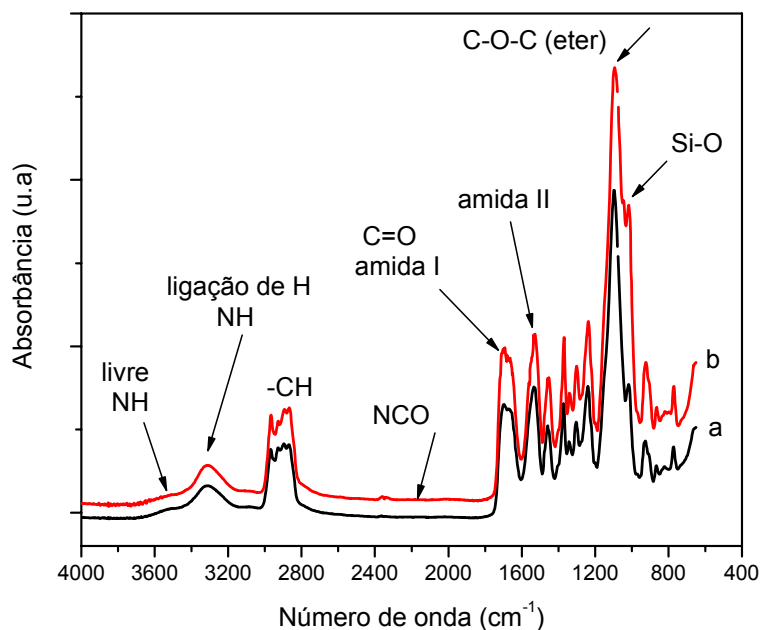


Figura VI.18- FTIR de amostra de poliuretano puro PUD-1 (a) e nanocompósito CPUD-1 (b).

A Figura VI.19 mostra as curvas de deconvolução das bandas de absorção de estiramento do grupo N-H referente à amostra de CPUD-1. Pode-se observar que, assim como em PUD-1, a banda principal do grupo N-H em CPUD-1 absorve na faixa de frequência dos grupos N-H com ligação de hidrogênio. Além disso, utilizando a área das curvas conforme foi feito em PUD-1, chegou-se aos valores de 76% dos grupos N-H com ligação de hidrogênio e 24% desses mesmos grupos livres. Com esse resultado foi concluído que, no caso de CPUD-1, a presença da argila dificultou um pouco a formação de ligações de hidrogênio pelos grupos N-H, portanto, alterou a morfologia do poliuretano, embora não de maneira acentuada.

Este resultado está de acordo com Pattanayak et al. (2005). Estes autores utilizaram a razão entre a área sob a banda N-H com ligação de hidrogênio e a área do grupo C-H, utilizada como padrão interno (A_{N-H}/A_{C-H}), para concluir que, no poli(éter-uretano), a presença da argila (Cloisite® Na⁺) impedia a ligação de hidrogênio entre os segmentos rígidos.

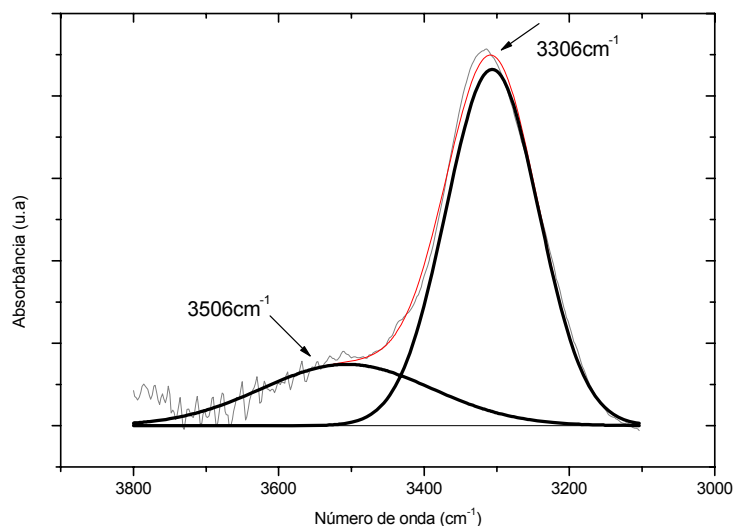


Figura VI.19- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento N-H para amostra de CPUD-1.

A Figura VI.20 apresenta os espectros de absorção na região de estiramento da carbonila para PUD-1 e CPUD-1.

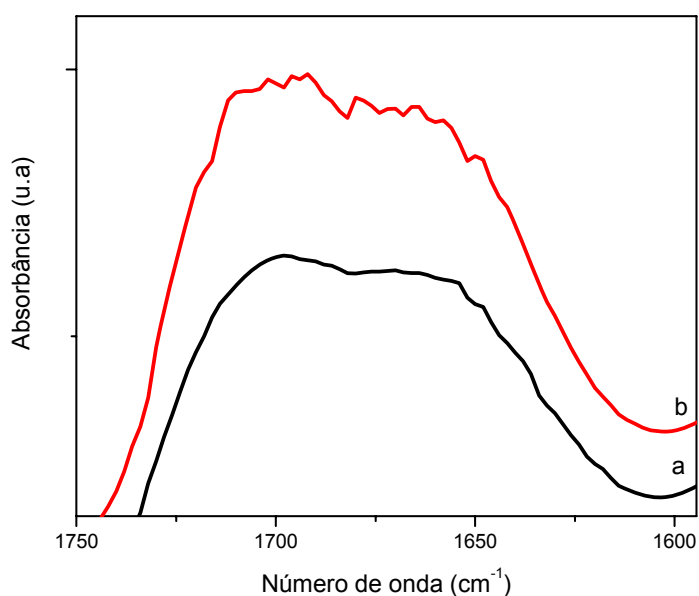


Figura VI.20- FTIR de amostra de poliuretano puro (PUD-1) (a) e nanocompósito (CPUD-1) (b) na região de estiramento de CO.

Assim como no polímero puro, as bandas de absorção do nanocompósito nessa região parecem ser uma composição de bandas sobrepostas e, dessa forma, a divisão da banda da carbonila, cuja ocorrência, em geral, caracteriza mistura de fases, também não é evidente para CPUD-1 e sugeriu que se fizesse a deconvolução dessas bandas, cujo resultado aparece na Figura VI.21. A Tabela VI.12 apresenta os parâmetros retirados a partir das curvas desta figura.

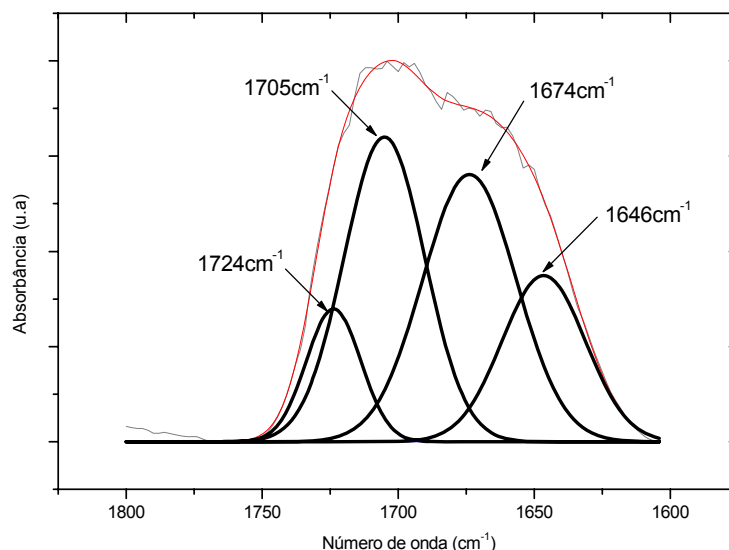


Figura VI.21- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento CO para amostra de CPUD-1.

Tabela VI.12- Parâmetros retirados a partir das curvas obtidas com a deconvolução da banda na região da carbonila (CO) referente à amostra CPUD-1

Banda (cm ⁻¹)	Área sob a curva
1646 (uréia ligada)	6,71007
1674 (uréia livre)	12,11358
1705 (uretano ligado)	11,89089
1724 (uretano livre)	3,51847

O valor de R' (0,55) para CPUD-1 é maior que aquele do polímero puro. Este resultado indica que podem estar ocorrendo ligações de hidrogênio com oxigênios presentes na estrutura da argila e desse modo o valor de R' real, que representa o índice de ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos ficaria abaixo daquele valor referente ao polímero puro.

Finalmente, a Figura VI.22 ressalta a diferença entre PUD-1 e CPUD-1 na região correspondente a absorção das ligações éter, isto é, em torno de 1100cm⁻¹. Para o nanocompósito, pode-se observar o alargamento da banda nessa região resultado da sobreposição das absorções muito próximas de C-O-C (éter) e Si-O (argila).

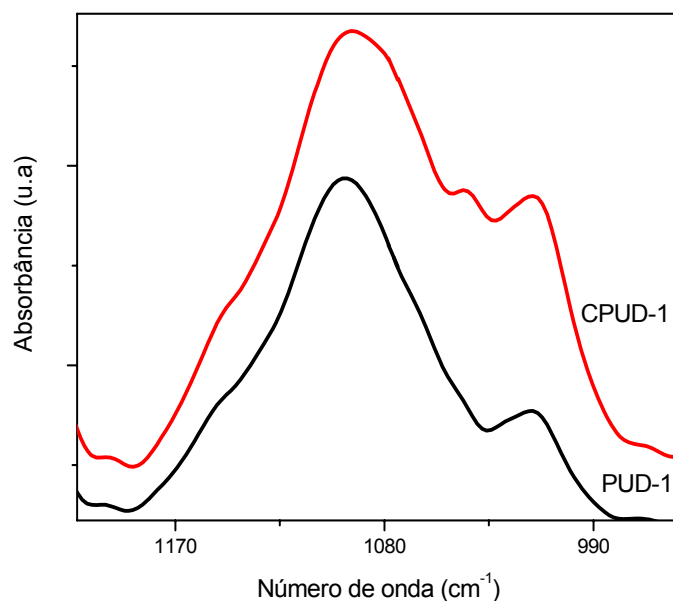


Figura VI.22- FTIR de amostra de poliuretano puro (PUD-1) e nanocompósito (CPUD-1) na região de absorção de ligação C-O-C e Si-O.

A seguir foram feitas as análises de FTIR para as amostras PUD-5 e CPUD-5, cujos segmentos macios são baseados em poliésteres ao contrário de PUD-1/CPUD-1, cujos segmentos macios são baseados em poliéteres. A Figura VI.23 apresenta os espectros de FTIR comparativos entre PUD-1 e PUD-5 destacando as regiões de absorção abordadas.

Figura VI.23 mostra claramente a banda de absorção dos grupos N-H com ligação de hidrogênio em 3314cm^{-1} para PUD-5, mas não o ombro à esquerda desta absorção (N-H livre) conforme aparece em PUD-1. Como não há diferença no teor de segmentos rígidos para as duas amostras, esse resultado sugere que foram formadas mais ligações de hidrogênio em PUD-5 do que em PUD-1. De acordo com essa figura PUD-5 teria realmente uma maior concentração de grupos N-H envolvidos com ligação de hidrogênio do que PUD-1. Prosseguiu-se então para a deconvolução da banda nessa região conforme feito anteriormente para as amostras de PUD-1 e CPUD-1. (Figura VI.24).

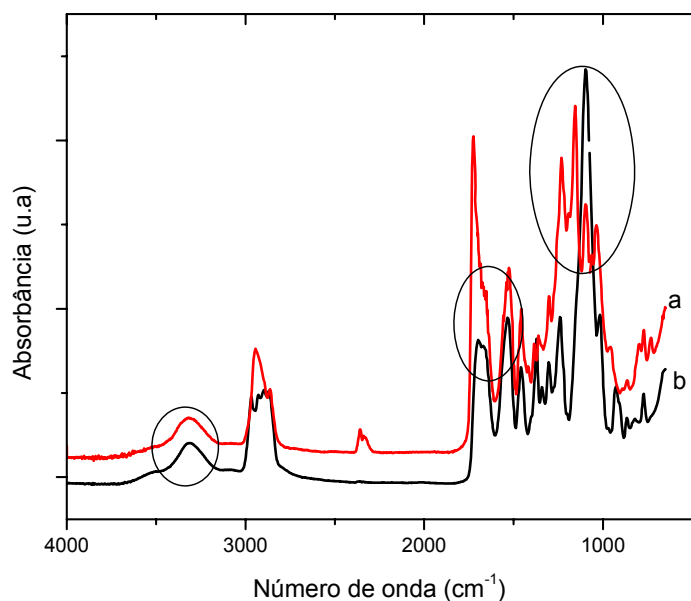


Figura VI.23- FTIR comparativo entre amostra de PUD-5 (a) (poliéster) e PUD-1 (b) (poliéter).

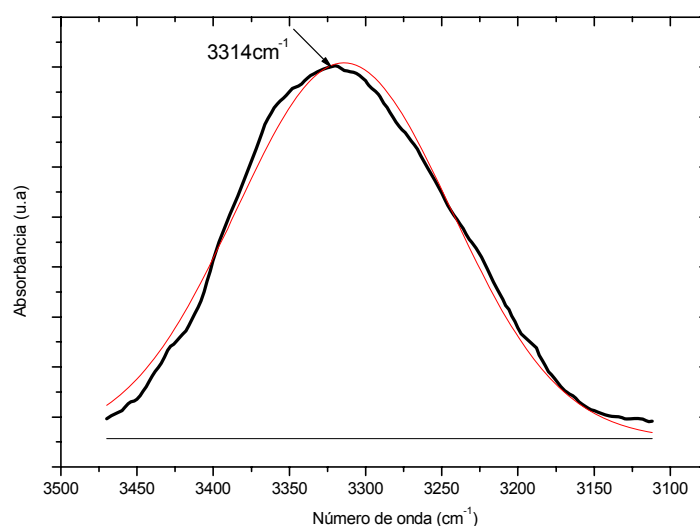


Figura VI.24- Curva de deconvolução da banda na região de estiramento N-H para amostra de PUD-5.

Conforme pode ser observado, ao contrário de PUD-1, não se percebe a banda referente aos grupos N-H livres, o que obviamente indica que 100% dos grupos N-H estão ligados. Para PUD-5, o discernimento da distribuição das ligações de hidrogênio dos grupos N-H entre os dois possíveis receptores, a carbonila da ligação uretano ou a carbonila do éster através de FTIR fica mais subjetivo. A forte absorção dos grupos éster na região da carbonila dificulta o estudo das ligações de hidrogênio em poli(éster-uretanos) nesta região.

O aparecimento da banda de absorção do grupo carbonila em 1733cm^{-1} na amostra de PUD-5 pode ser apreciado na Figura VI.25 e, segundo autores como Gorna (2002), Guan (2004) e Fernández (2006), é atribuída à presença de grupos carbonila do éster. O ombro ao lado dessa banda em uma frequência mais baixa já está na faixa de absorção de grupos uréia com ligações de hidrogênio. Em referência utilizada por Seymour et al. (1970), foi concluído que as ligações de hidrogênio inter-uretano ocorrem com mais frequência em poli(éter-uretanos) do que em poli(éster-uretanos). Porém, devem ser consideradas particularidades de cada sistema e por isso, com o objetivo de se investigar a morfologia do sistema de PUD-5 (Figura VI.26) foi feito o mesmo tratamento de dados feito anteriormente para PUD-1. Devido à absorção da carbonila do éster, foram consideradas somente as carbonilas dos grupos uréia. No caso de PU-1 essa aproximação não seria necessária, mas foi feita para efeito de comparação com PUD-5.

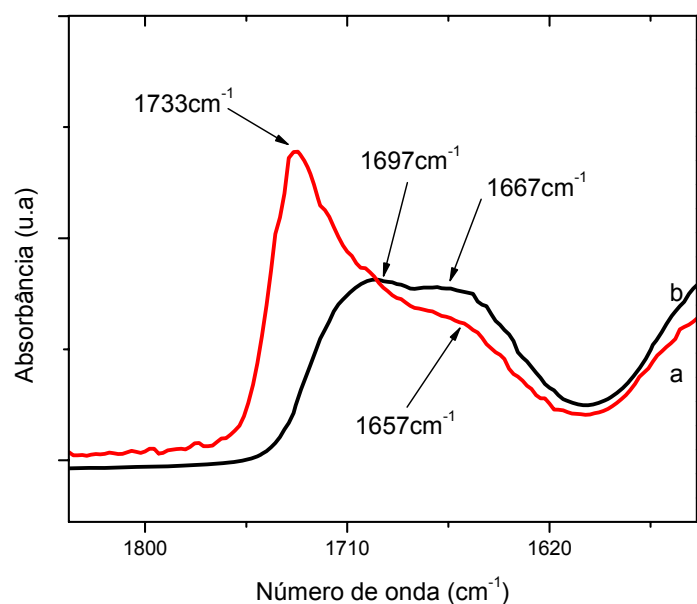


Figura VI.25- FTIR de amostra de poli(éster-uretano) (PUD-5) (a) e poli(éter-uretano) (PUD-1) (b) na região de estiramento da carbonila (CO).

A deconvolução das bandas que aparecem na região da carbonila da amostra de PUD-5 (Figura VI.26), demonstra que o perfil da formação das ligações de hidrogênio no poli(éster-uretano) (PUD-5) é o mesmo daquele referente ao poli(éter-uretano) (PUD-1). A Tabela VI.13 apresenta os parâmetros retirados a partir das curvas desta Figura.

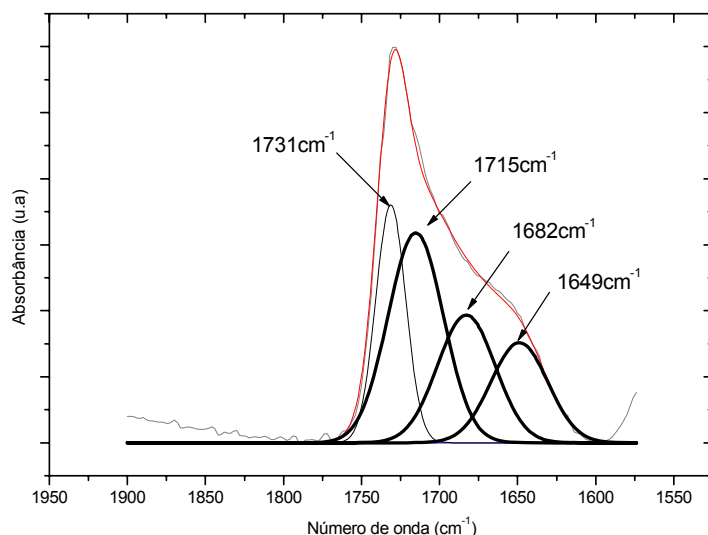


Figura VI.26- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento da carbonila (CO) para amostra de PUD-5.

Tabela VI.13- Parâmetros retirados a partir das curvas obtidas com a deconvolução da banda na região da carbonila (CO) referente à amostra PUD-5

Banda (cm ⁻¹)	Área sob a curva
1649 (uréia ligada)	1,38816
1682 (uréia livre)	1,79113
1715 (uretano ligado)	2,82542
1731 (éster/uretano livre)	1,7345

A razão $A_{\text{HCO}}/A_{\text{FCO}}$ para as carbonilas dos grupos uréia é 0,77. Para efeito de comparação considerou-se também para PUD-1 somente as carbonilas do grupo uréia, e foi encontrado o valor de 0,55 para esta mesma razão. Este resultado significa que, no caso do poli(éster-uretano), houve uma maior participação das carbonilas dos segmentos rígidos na formação de ligações de hidrogênio em PUD-5 do que em PUD-1. A partir desta observação pode-se sugerir que a segregação de fases em PUD-5 é mais acentuada do que em PUD-1.

De modo geral, a segregação de fases é mais pronunciada em poli(éster-uretanos) do que em poli(ésteres-uretanos) porque a estrutura do éter é menos polar e interage menos com os segmentos mais polares de uretano e uréia. Crawford et al. (1998), por exemplo, ao estudarem as alterações morfológicas em poli(éster-uretanos) e poli(éster-uretanos) submetidos a tratamento de deformação induzida, atribuíram a redução mais acentuada da resistência à abrasão em poli(éster-uretanos) à menor segregação entre

os domínios rígido e macio que existe nos elastômeros de poliuretano derivados de poliésteres. No caso de PUD-1 e PUD-5, no entanto, os resultados obtidos demonstraram a existência de vários outros fatores que contribuem para a morfologia dos poliuretanos e que não são levados em conta quando se faz uma consideração geral (estrutura química dos segmentos rígidos e macios, possibilidade de cristalização dos segmentos macios e processo de obtenção do poliuretano, entre outras).

A Figura VI.27, referente às amostras de poli(éter-éster-uretano), mostra como a absorção na região do grupo carbonila evolui para o aspecto da banda de absorção região de PUD-5 à medida em que o segmento macio derivado de poliéter em PUD-1 foi gradualmente substituído por poliéster até chegar na composição de PUD-5 (100% de poliéster).

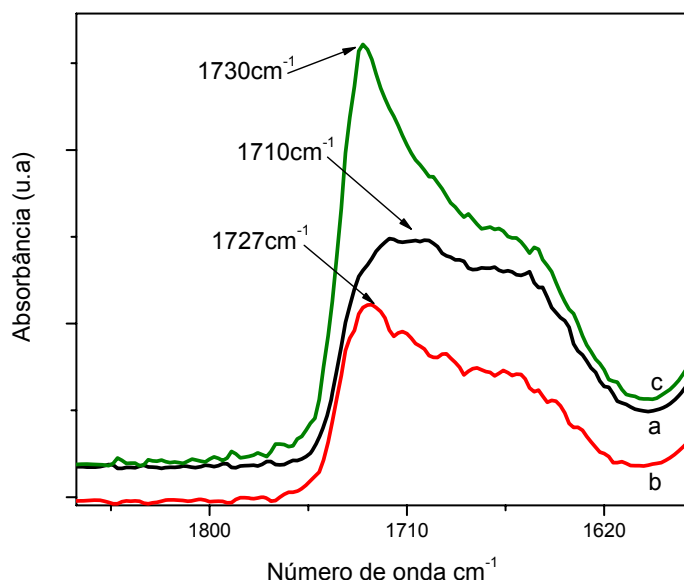


Figura VI.27- FTIR na região da carbonila relativo às amostras de poli(éter-éster-uretano), cujo teor de poliéster no segmento macio segue a ordem: PUD-4(c)>PUD-3(b)>PUD-2(a).

A Figura VI.28 mostra detalhes da banda em 1102cm^{-1} que é a absorção mais característica dos éteres alifáticos e é devida à deformação axial assimétrica da ligação C-O-C, que ocorre entre 1150 e 1085cm^{-1} , (Silverstein, 2000). Os espectros nessa região estão de acordo com Gorna et al. (2002) que reportou que, a banda nessa região de absorção em poli(éster-uretanos) (PUD-5) é fraca e mais intensa em poli(éter-uretanos) (PUD-1).

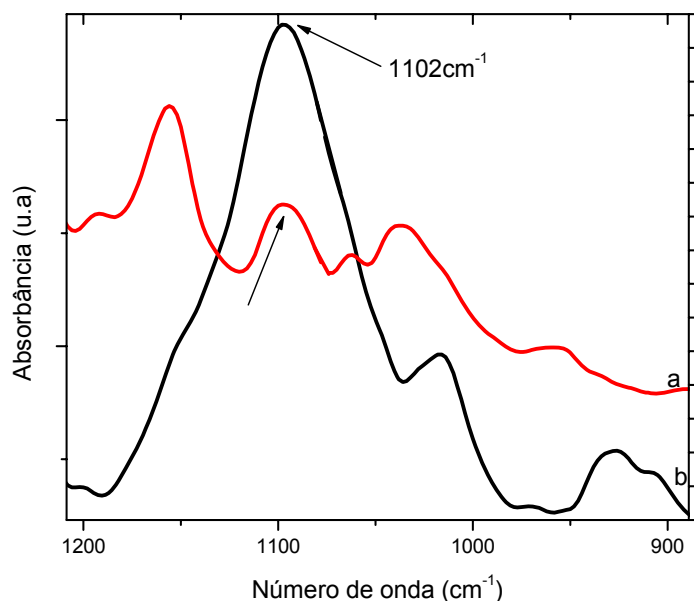


Figura VI.28- FTIR de amostra de poli(éster-uretano) (PUD-5) (a) e poli(éter-uretano) (PUD-1) (b) na região de estiramento de CO e COC.

A Figura VI.29 apresenta os espectros FTIR associados com PUD-5 e CPUD-5 que, da mesma forma que os espectros de PUD-1 e CPUD-1, são bastante similares. A Figura VI.30 mostra as curvas de deconvolução das bandas de absorção de estiramento do grupo N-H referente à amostra de CPUD-5. Pode-se observar que, também em CPUD-5 a banda principal do grupo N-H absorve na faixa de frequência dos grupos N-H com ligação de hidrogênio. Os grupos N-H livre no espectro obtido para CPUD-5 aparecem na forma de um ombro pouco acentuado à esquerda da banda principal de absorção de N-H. Utilizando a área sob as curvas, conforme foi feito em CPUD-1, chegou-se aos valores de 89% dos grupos N-H com ligação de hidrogênio e 11% desses mesmos grupos livres. Da mesma maneira que na amostra de poli(éter-uretano) (PUD-1), a presença da argila dificultou a formação de ligações de hidrogênio. Esse resultado poderia sugerir que a presença da argila causou uma desorganização no sistema.

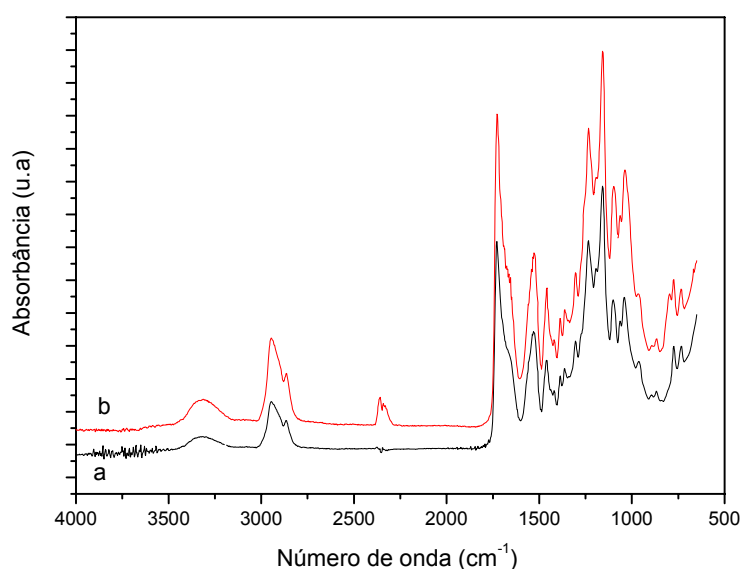


Figura VI.29- FTIR de amostra de poli (éster-uretano) (PUD-5) (a) e o nanocompósito (CPUD-5) (b).

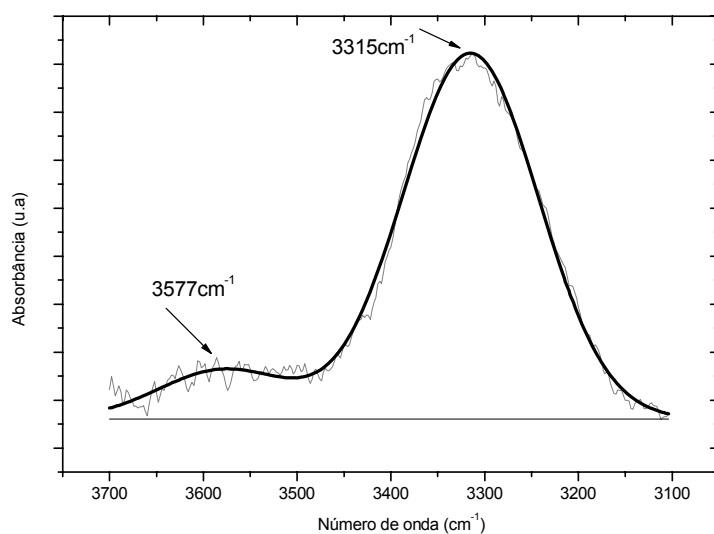


Figura VI.30- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento N-H para amostra de CPUD-5.

A deconvolução das bandas que absorvem na região da carbonila também foi feita para CPUD-5 e está representada na Figura VI.31. A Tabela VI.14 apresenta os parâmetros retirados a partir das curvas desta figura.

Tabela VI.14- Parâmetros retirados a partir das curvas obtidas com a deconvolução da banda na região da carbonila (CO) referente à amostra CPUD-5

Banda (cm ⁻¹)	Área sob a curva
1654 (uréia ligada)	2,42
1688 (uréia livre)	2,73538
1715 (uretano ligado)	3,28996
1731 (uretano livre + éster)	2,99856

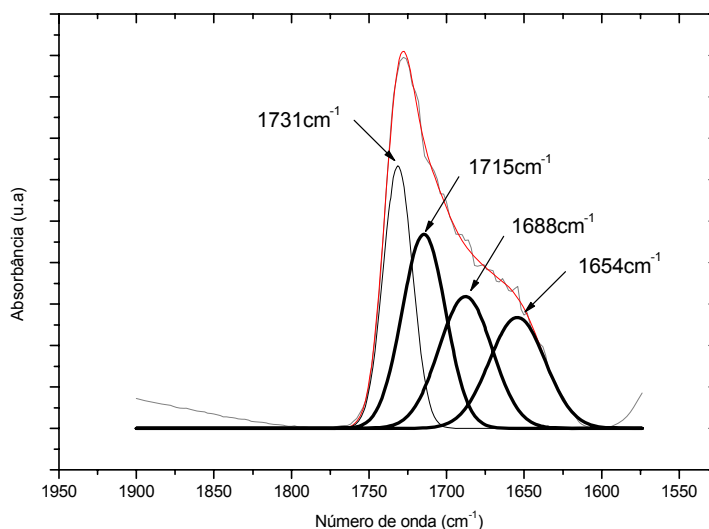


Figura VI.31- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento CO para amostra de CPUD-5.

Em relação a estas curvas, o valor de R' é 0,88 e seguiu a mesma tendência de PUD-1/CPUD-1, isto é, provável interação entre os segmentos rígidos do poliuretano e entidades presentes na estrutura da argila. Esse comportamento altera novamente o valor de R' para um valor acima daquele que deveria ser o valor real.

A amostra PUD-3 foi escolhida para investigar o comportamento de composições intermediárias dos segmentos macios (poli(éter-éster-uretano)). A Figura VI.32 mostra a curva de deconvolução da banda na região de estiramento do grupo N-H.

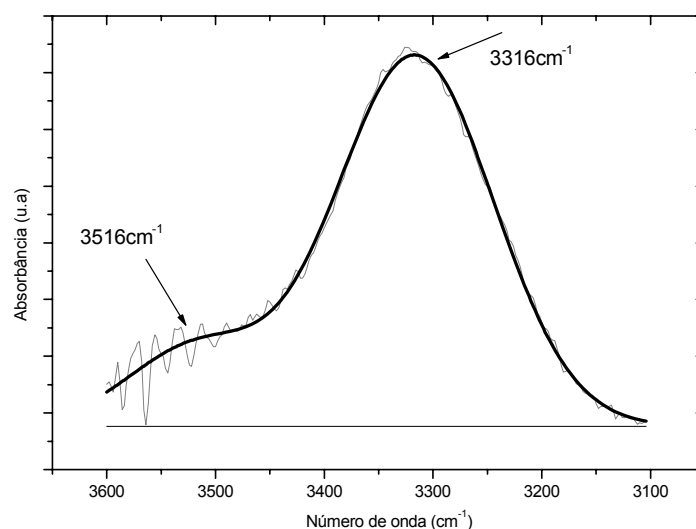


Figura VI.32- Curva de deconvolução da banda na região de estiramento N-H para amostra de PUD-3.

A área sob as curvas resultou nos valores de 85% dos grupos N-H com ligação de hidrogênio e 15% desses mesmos grupos livres, ou seja, valores mais próximos de PUD-1 do que de PUD-5.

A Figura VI.33 mostra o perfil das curvas FTIR das amostras de PUD-1, PUD-3 e PUD-5 na região da carbonila. Esta figura mostra um comportamento intermediário de PUD-3 em relação aos extremos PUD-1 e PUD-5.

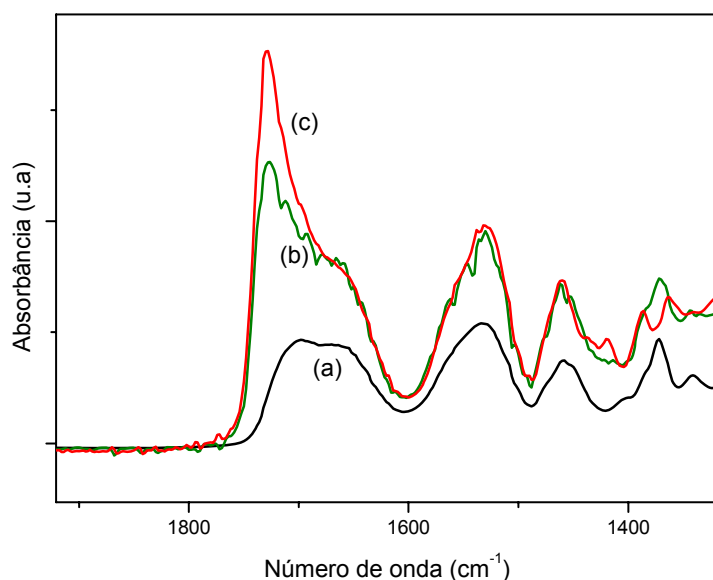


Figura VI.33- FTIR de amostra de poli(éter-uretano) (PUD-1) (a), poli(éter-éster-uretano) (PUD-3) (b) e poli(éster-uretano) (PUD-5) (c) na região de estiramento de CO. A fim de investigar esse comportamento foi feita a deconvolução da banda (Figura VI.34) nessa região para PUD-3, da mesma forma que já havia sido feita para PUD-1 e PUD-5. A Tabela VI.15 reúne os valores extraídos do cálculo das áreas referentes a essas curvas.

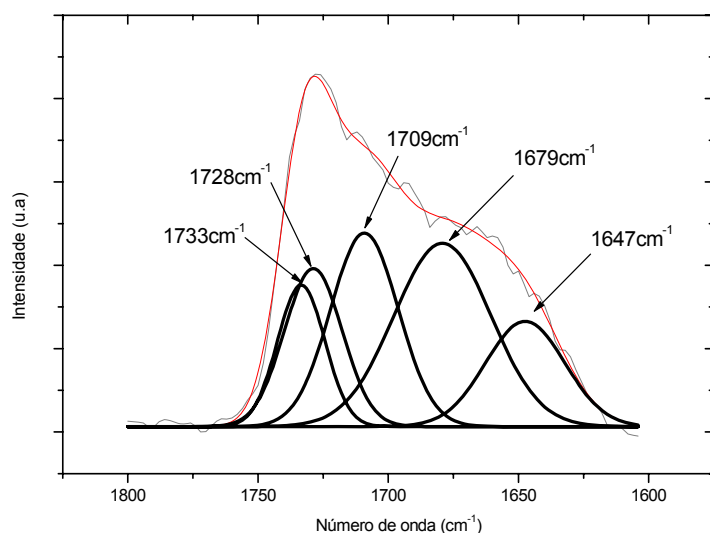


Figura VI.34- Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento CO para amostra de PUD-3.

Tabela VI.15- Parâmetros retirados a partir das curvas obtidas com a deconvolução da banda na região CO referente à amostra PUD-3

Banda (cm^{-1})	Área sob a curva
1647 (uréia ligada)	0,95832
1679 (uréia livre)	2,04969
1709 (uretano ligado)	1,51822
1728 (uretano livre)	1,05635
1733 (éster)	0,77405

Em relação a esta tabela a banda em 1733cm^{-1} já havia sido atribuída a carbonila do éster (Gorna, 2002). O valor de 0,46 encontrado para R' foi intermediário entre PUD-1 e PUD-5. A Figura VI.35 demonstra o efeito da presença da argila na formação de ligações de hidrogênio pelos grupos N-H. O cálculo das áreas sob as curvas resultou em 92% de grupos N-H com ligação de hidrogênio e 8% de grupos N-H livres, indicando um aumento da participação dos grupos N-H nas ligações de hidrogênio derivado da presença das partículas de argila. Esse resultado é oposto aquele encontrado para CPUD-1 e também CPUD-5 que indicou que a presença da argila diminuía a formação de ligações de hidrogênio pelos grupos N-H.

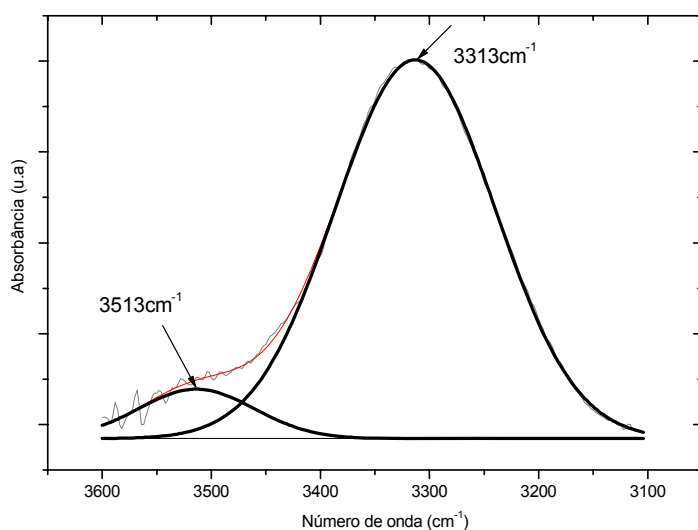


Figura VI.35- Curva de deconvolução da banda na região de estiramento N-H para amostra de CPUD-3.

A deconvolução da banda referente à região da carbonila para a amostra CPUD-3 tenta investigar um pouco mais o papel das partículas da argila na formação das ligações de hidrogênio e pode ser observada na Figura VI.36. A tabela VI.16 mostra os valores das áreas sob as curvas derivadas desta deconvolução.

Tabela VI.16- Parâmetros retirados a partir das curvas obtidas com a deconvolução da banda na região da carbonila (CO) referente à amostra CPUD-3

Banda (cm^{-1})	Área sob a curva
1652 (uréia ligada)	5,10581
1694 (uréia livre)	10,11705
1722 (uretano livre)	4,84649
1734 (éster)	2,23173

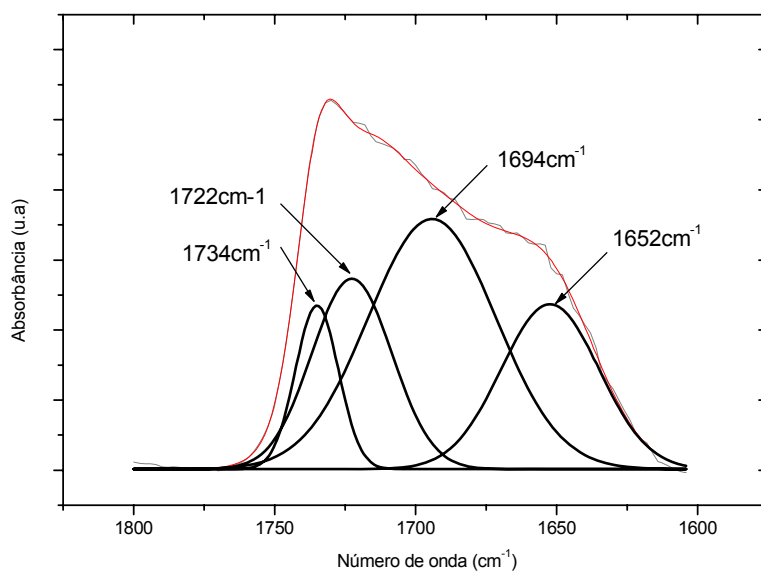


Figura VI.36- *Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento CO para amostra de CPUD-3.*

O valor de R' para a amostra de CPUD-3 foi de 0,50. Esse resultado demonstra que, ao contrário de CPUD-1 e CPUD-5, as partículas de argila não teriam interagido com os segmentos rígidos e nesse caso R' praticamente não teve seu valor alterado para um valor bem acima daquele do polímero puro. Este comportamento pode sugerir que uma possível imiscibilidade entre os segmentos macios que compõem o domínio macio seria o fator dominante na morfologia de PUD-3. As partículas de argila tiveram mais influência no domínio macio, de certa forma facilitando as ligações de hidrogênio dos grupos N-H com os segmentos macios. Esta observação poderia justificar o aumento da participação das ligações de hidrogênio dos grupos N-H provocado pela inserção das partículas de argila.

A Tabela VI.17 foi construída com os valores de R' obtidos a partir da deconvolução das bandas de FTIR na região de CO e com os valores da porcentagem de grupos N-H com ligação de hidrogênio obtidos a partir da deconvolução das bandas de FTIR na região de N-H dos polímeros puros e nanocompósitos discutidos até agora.

Tabela VI.17- Valores de R' e valores da % de grupos N-H com ligação de hidrogênio para amostras de polímeros puros e nanocompósitos

Amostra	Valor de R'	% de N-H ligados
PUD-1	0,14	84
CPUD-1	0,55	76
PUD-5	0,77	100
CPUD-5	0,88	89
PUD-3	0,46	85
CPUD-3	0,50	92

A partir dos valores reunidos nesta tabela pode-se observar que o poli(éter-uretano) (PUD-1) e o poli(éster-uretano) (PUD-5) apresentaram o mesmo tipo de comportamento, ou seja, a presença da argila aumentou o número de ligações de hidrogênio no segmento rígido (valor de R') e diminuiu a porcentagem de grupos N-H com ligação de hidrogênio. Esse resultado indica que parte das ligações de hidrogênio incluídas no valor de R' podem ser ligações entre o segmento rígido e entidades presentes na estrutura da argila. O valor da porcentagem de grupos N-H que participam de ligações de hidrogênio indica que as partículas de argila atuam de maneira a desorganizar o sistema e dificultar a formação de ligações de hidrogênio indicando um possível efeito plastificante.

Ao contrário das outras amostras, no caso de PUD-3 a presença da argila quase não interferiu no valor de R' e a participação dos grupos N-H nas ligações de hidrogênio aumentou para a amostra de CPUD-3. Nesse caso a incompatibilidade entre os segmentos macios que compõe o domínio macio teria uma atuação mais forte na morfologia do poliuretano que a possível formação de ligações de hidrogênio. O aumento da participação dos grupos N-H nas ligações de hidrogênio sugere que as partículas de argila estariam minimizando a incompatibilidade no interior do domínio rígido e facilitando ligações de hidrogênio do tipo segmento rígido-segumento macio. A partir dessas observações pode-se tentar ordenar as amostras investigadas segundo o **aumento da segregação de fases** da seguinte maneira:

PUD-5 > PUD-3 > PUD-1 > CPUD-5 > CPUD-1 > CPUD-3



Nas amostras PUD-6 e PUD-7, nas quais foi introduzido PEG no segmento macio, observou-se através do cálculo dos valores da área sob a banda principal dos grupos N-H (A_{N-H}/A_{C-H}) que a argila, assim como ocorreu com PUD-3, facilitou a participação dos grupos N-H nas ligações de hidrogênio conforme está mostrado na Tabela VI.18. A incompatibilidade entre os segmentos macios que compõe o domínio rígido pode justificar esse comportamento possivelmente com ligações de hidrogênio entre a argila dissolvida nos segmentos de PEG segregados e os grupos N-H dos segmentos rígidos. Em relação ao polímero puro, pode-se sugerir que a incompatibilidade entre os segmentos macios é responsável pelo aumento com o teor de PEG da participação dos grupos N-H nas ligações de hidrogênio. Nesse caso essas ligações de hidrogênio teriam uma participação maior dos segmentos de PEG mais hidrofílicos e seriam do tipo segmento rígido-segumento macio.

Tabela VI.18- Valores* de A_{N-H}/A_{C-H} para amostras de poliuretanos com PEG no segmento macio (polímeros puros e nanocompósitos)

PUD	A_{N-H}/A_{C-H}	CPUD	A_{N-H}/A_{C-H}
PUD-6	0,61	CPUD-6	0,69
PUD-7	0,70	CPUD-7	0,74

* Banda de absorção do grupo C-H ($2900-2800\text{cm}^{-1}$) foi usada como padrão interno.

A partir destas observações pode-se tentar ordenar os polímeros e derivados de PCL e PEG segundo o **aumento da miscibilidade de fases** da seguinte maneira:

CPUD-7 > PUD-7 > CPUD-6 > PUD-6



Muitos autores assim como Pattanayak (2005) e Tien (2001) consideram a utilização de argila reativa de fundamental importância para o bom desempenho de nanocompósitos poliuretano/argila. Na região de absorção dos grupos N-H, o espectro de FTIR relativo à amostra de CPUD-1-30B (não apresentado) não apresentou diferenças relevantes em relação ao espectro da amostra de CPUD-1. Na região do grupo carbonila, no entanto, podem-se notar diferenças conforme está mostrado na Figura VI.37 que apresenta os espectros de FTIR correspondentes às amostras CPUD-1 (MMT pura) e CPUD-1-30B (MMT com modificador hidroxilado) na região da carbonila.

Foi observado que a banda principal nessa região para CPUD-130B é mais acentuada e se aproximou mais da faixa de absorção da carbonila de uretano com ligação de hidrogênio (1700cm^{-1}) enquanto o ombro à direita dessa banda, correspondente à absorção de grupos uréia, se tornou menos evidente. Esse resultado foi atribuído às ligações entre grupos isocianato e as hidroxilas presentes na argila com formação de mais ligações uretano e menos ligações uréia que no caso da argila pura (CPUD-1).

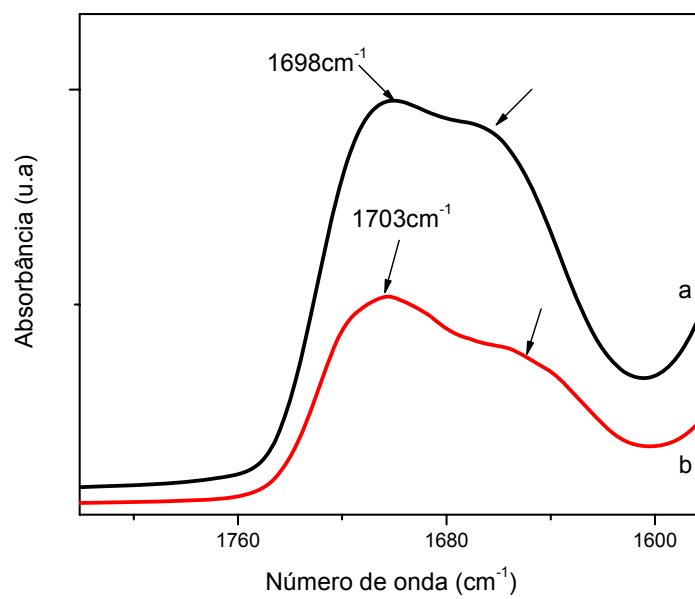


Figura VI.37- FTIR na região da carbonila relativo às amostras de CPUD-1 (a) e CPUD-1-30B (b).

VI.5.3- Difração de raios-X (XRD)

XRD é uma técnica poderosa para se observar o grau de dispersão da argila e também o grau de desordem da estrutura da argila em nanocompósitos de poliuretano dentre outros polímeros. Geralmente reflexões intensas na faixa de $2\theta=3-10^\circ$ indicam um sistema intercalado ordenado com camadas alternadas polímero/silicato. Por outro lado, quando se alcança a esfoliação, isto é, quando camadas individuais de silicato (1nm de espessura) estão dispersas homogêneas na matriz, os difratogramas de XRD não apresentam picos para valores baixos de 2θ devido a perda da identidade estrutural. Experimentos de XRD para nanocompósitos poliméricos envolvem também o acompanhamento da variação do espaçamento basal da argila (d_{001}), calculado através da lei de Bragg, como medida da eficiência da intercalação do polímero entre as camadas da argila. A Figura VI.38 mostra a curva de difração de raios-X na região de baixos ângulos referente a montmorilonita não modificada (Na^+ -MMT).

Na Figura VI.39 estão mostrados os difratogramas XRD obtidos de uma série de amostras de nanocompósitos. As curvas reveladas por esses compósitos são essencialmente as mesmas que aquela do componente inorgânico exceto pelas posições dos picos e também na intensidade desses picos. Essa falta de variação nas características da difração é uma forte evidência que não ocorreu completa delaminação, e, portanto, supõe-se que alguma parte da MMT esteja intercalada com o polímero orgânico. Além disso, essas reflexões intensas dos compósitos se comparadas com a MMT pura indicam que o sistema é composto de camadas alternadas de polímero-MMT. Por outro lado, a transferência das posições do pico correspondente ao espaçamento d_{001} para ângulos 2θ mais baixos pode ser razoavelmente atribuída à expansão basal nos compósitos. De acordo com as análises de raios-X, portanto, pode ser concluído que as distâncias interlamelares podem ser aumentadas utilizando-se o método proposto sem que haja, contudo, delaminação significativa da argila. Ao contrário da separação das camadas devido à hidratação, conforme era esperado, apareceu um fenômeno que poderia ser chamado de reverso da esfoliação (Ellis, 2003) no qual as nanopartículas retornaram ao seu empilhamento original que poderia ser atribuído a uma segregação de fases durante o processo de formação do filme.

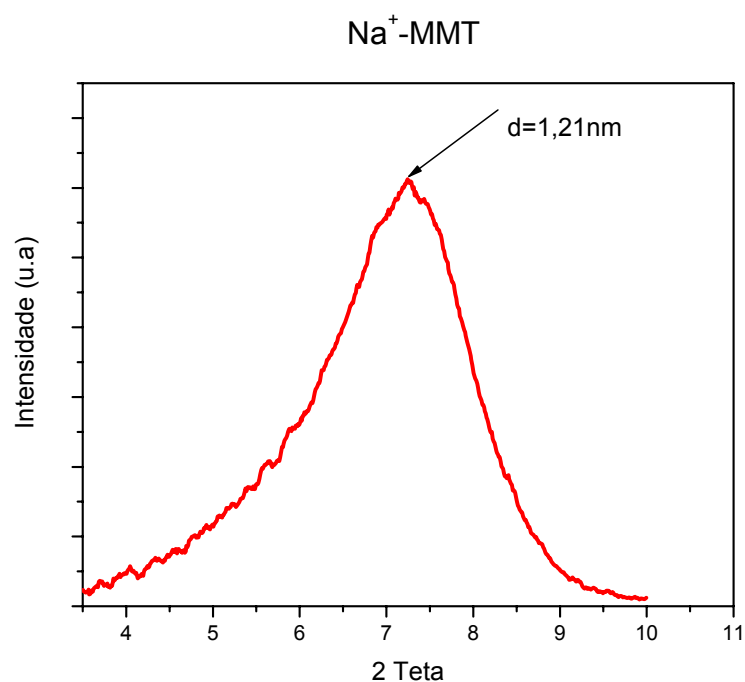


Figura VI.38- Curva de difração de raios-X referente a MMT pura (Cloisite Na⁺).

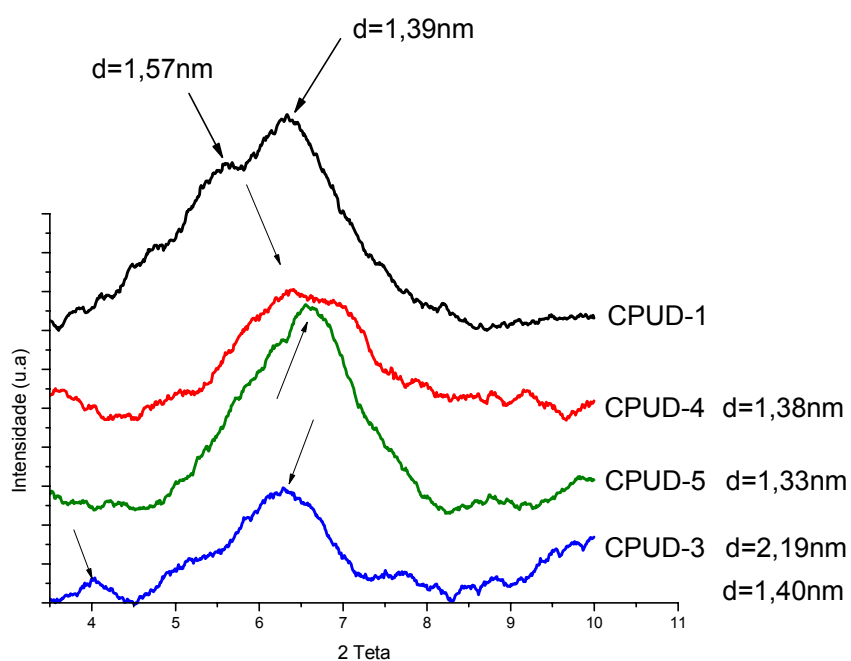


Figura VI.39- Curvas de difração de raios-X para série de nanocompósitos PU/MMT.

A amostra de CPUD-1 mostra dois picos: um pico intenso em $2\theta = 6,34^\circ$ e outro fraco e largo em $2\theta = 5,60^\circ$ que corresponde aos espaçamentos basais de 1,39nm e 1,57nm respectivamente. O último pico é considerado como resultado de uma intercalação mais eficiente. O mesmo tipo de comportamento, ainda mais acentuado, pode ser

observado em relação à amostra de CPUD-3. No caso da amostra de CPUD-4, o pico se apresenta mais largo o que pode indicar que esse sistema é mais desordenado que os outros. Na amostra de CPUD-5 nota-se a existência somente de um pico acentuado mostrando que a argila presente no compósito ainda preserva a ordem da estrutura após a formação do filme embora o espaçamento intercamada tenha aumentado comparado com a argila pura. Esses resultados não puderam ser relacionados com os teores de PPG e PCL presentes nas amostras e foram atribuídos as pequenas variações ocorridas durante a preparação das amostras.

A intensidade do pico diminuiu, isto é, a largura aumentou com a redução do teor de argila. Isso sugere que o empilhamento das camadas se tornou desordenado conforme pode ser visto na Figura VI.40.

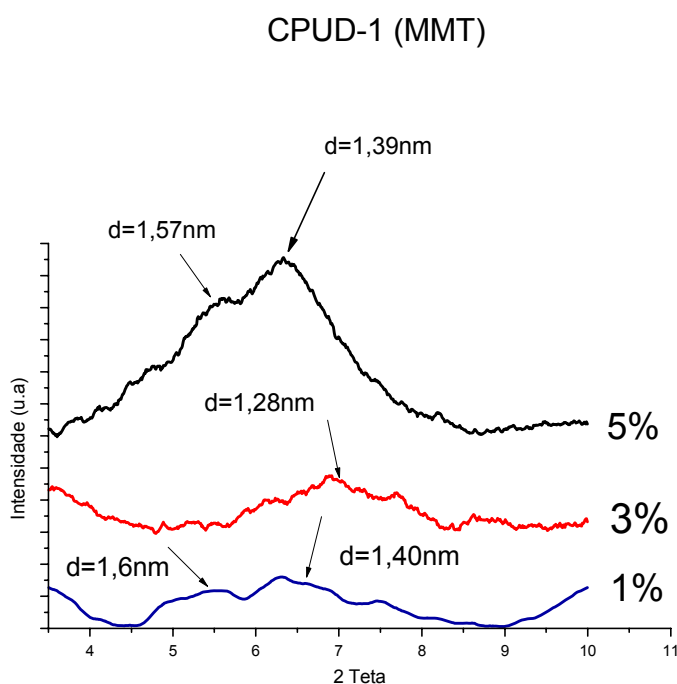


Figura VI.40- Curvas de difração de raios-X para CPUD-1 com 5%, 3%, e 1% de MMT.

De acordo com Ray et al. (2003), a partir dos difratogramas de XRD, pode-se estimar o tamanho do cristalito das camadas de silicato laminado intercaladas para cada nanocompósito, utilizando-se a equação de Scherrer, isto é, D é dado por:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\Theta}$$

(VI.7)

onde k é uma constante (de valor geralmente= 0,9), λ é o comprimento de onda dos raios-X (= 0,154nm), β é a largura do pico XRD (em radianos) e é medido pela largura total na metade do máximo, e θ é a posição do pico de XRD. O valor de D calculado para CPUD-1 com 5%, 3% e 1% está apresentado na Tabela VI.19. Ficou estabelecido que o tamanho do cristalito, isto é, a espessura (d argila \approx D) das camadas empilhadas de silicato dispersas nos nanocompósitos é maior para teores mais altos de argila. Dividindo o valor de D pelo valor de $d_{(001)}$ de cada nanocompósito, pode-se estimar o número de camadas individuais de silicato empilhadas. Esses valores também estão apresentados na Tabela VI.19.

Tabela VI.19- *Parâmetros característicos para os nanocompósitos CPUD-1(5%, 3% e 1%)*

Parâmetros característicos	5%	3%	1%
D₍₀₀₁₎	1,4nm	1,33nm	1,4nm
*D (nm)	3,68nm	4,17nm	3,04nm
*D/d₍₀₀₁₎	2,6	3,1	2,1
Nº de lâminas empilhadas	\approx3	\approx3	\approx2

*Valores estimados a partir de curvas de XRD suavizadas a fim de serem obtidos picos bem delineados.

A boa compatibilidade entre o polímero e o silicato hidrofílico auxilia na obtenção de nanocompósitos esfoliados (Ryu, 2004). Por isso, era esperado um aumento do espaçamento basal em CPUD-7 (polímero mais hidrofílico) em relação ao de CPUD-5. O fato de não ter ocorrido esse aumento, conforme é mostrado na Figura VI.41, foi atribuído ao baixo teor de PEG incorporado que não foi suficiente para aumentar a compatibilidade polímero/ argila a ponto de se obter a esfoliação da argila.

A literatura mostra que a preparação de outros nanocompósitos baseados em polímeros hidrofílicos, como nanocompósitos amido/MMT, pode levar a resultados diferentes (Vanucci, 2005). A Figura VI.42 apresenta o difratograma do nanocompósito obtido. A ausência do pico de difração pode ser atribuída, tanto ao espaçamento muito aumentado, quanto à estrutura desordenada das camadas da argila. Em qualquer dos casos, o desaparecimento do espaçamento intercamada d_{001} no difratograma de XRD pode ser visto como dispersão homogênea de lâminas individuais da argila e obtenção de nanocompósitos esfoliados. Portanto pode ser concluído que o processo proposto neste trabalho não inviabiliza a obtenção de nanocompósitos esfoliados, no entanto a interação entre a argila e o polímero é fundamental para se conseguir tal propósito.

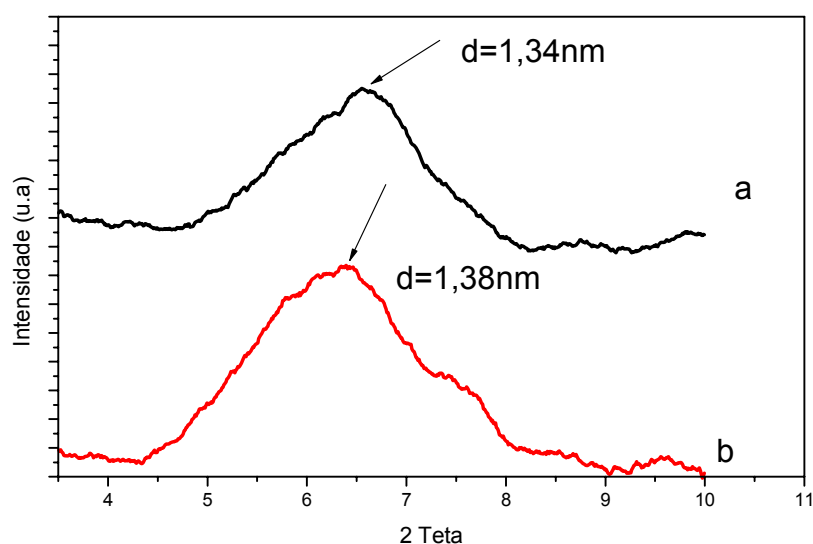


Figura VI.41- Curvas de difração de raios-X para CPUD-5 (a) e CPUD-7 (b).

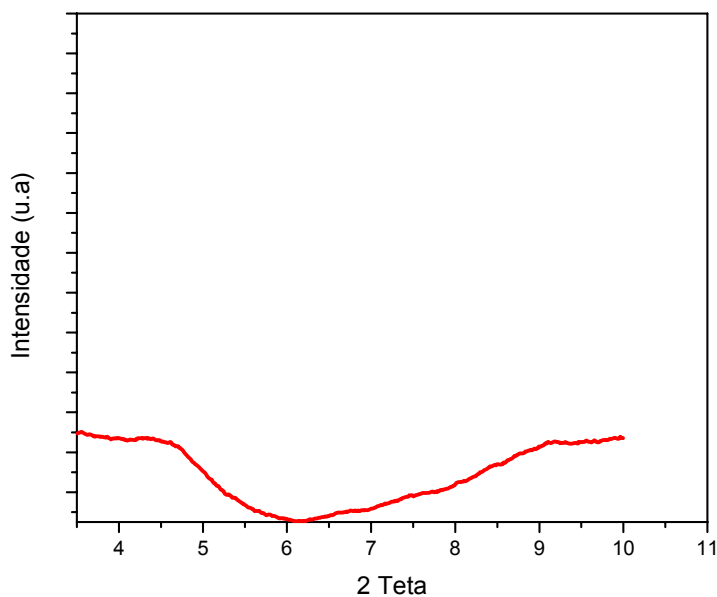


Figura VI.42- Curva de difração de raios-X para nanocompósito amido/MMT (5%).
 Fonte: Vannuci, 2005.

A seguir a Figura VI.43 apresenta os difratogramas do nanocompósito CPUD-1, obtido através do processo proposto (delaminação da argila em água), e CPUD-1 controle que foi obtido pela mistura da dispersão aquosa de PU e a argila sob a forma de pó. De acordo com esses resultados, pode-se concluir que além da interação entre a argila e o polímero, a modificação do espaçamento d da argila nos nanocompósitos depende do método de preparação do nanocompósito.

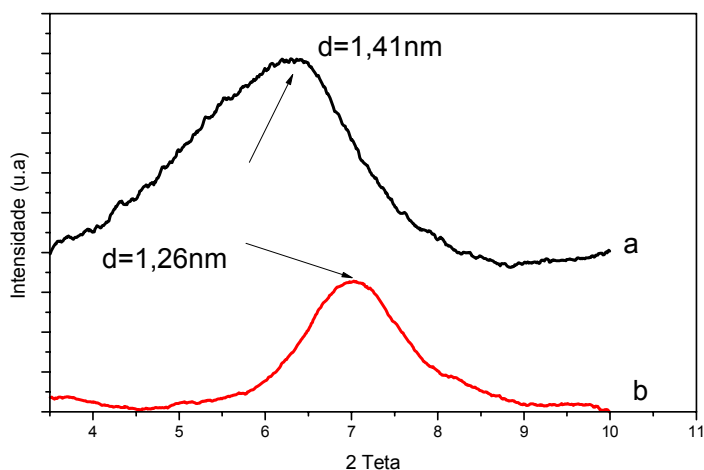


Figura VI.43- Curvas de difração de raios-X para CPUD-1(a) e CPUD-1-controle (b).

A Figura VI.44 apresenta os difratogramas comparativos entre a MMT pura (Cloisite® Na⁺) e a MMT tratada com surfactante hidroxilado (Cloisite® 30-B).

Cadeias de poliuretano enxertadas na superfície da MMT via condensação com grupos OH do surfactante evitam que a MMT sofra reagregação conforme pode ser analisado através da Figura VI.45 que mostra difratogramas comparativos entre CPUD-1 e CPUD-1-30B cuja MMT foi tratada com surfactante hidroxilado.

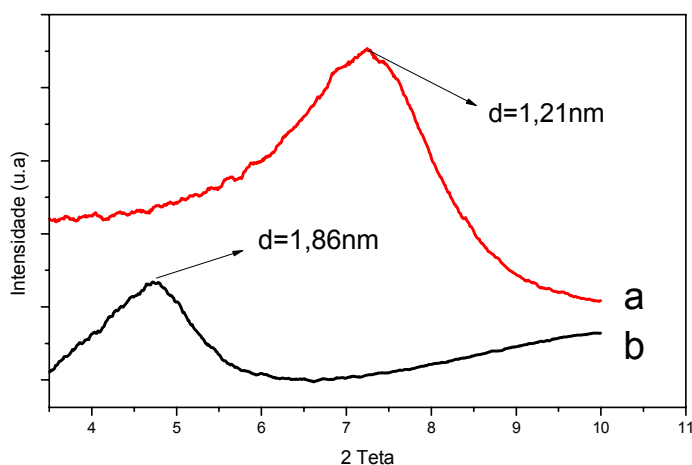


Figura VI.44- Curvas de difração de raios-X para Cloisite® Na⁺ (a) e Cloisite® 30-B (b).

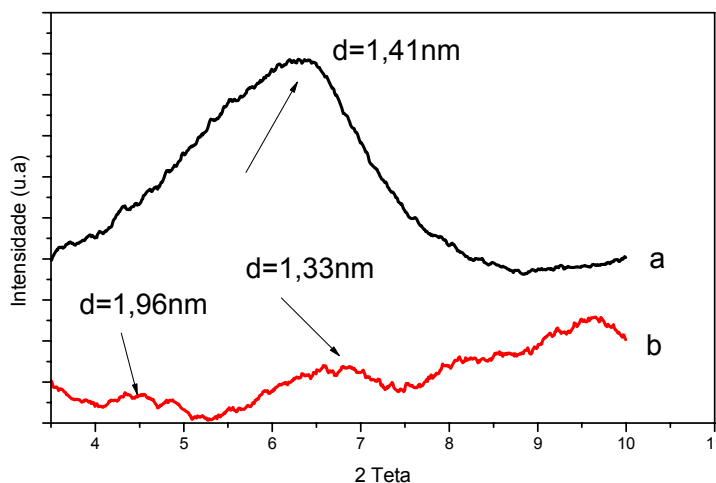


Figura VI.45- Curvas de difração de raios-X para CPUD-1 (a) e CPUD-1-30B (b).

A partir dos resultados acima, ficou claro que o grau de intercalação do Cloisite 30B pelo PU é maior do que aquele da MMT sem tratamento (Cloisite Na⁺). Isso é atribuído a forte interação entre o PU e Cloisite 30B originada da ligação de hidrogênio entre o grupo NCO do isocianato e o grupo hidroxila presente no surfactante inserido na galeria de Cloisite 30B. A interação entre o PU e a MMT

sem tratamento não é tão forte, conforme foi visto pelos resultados acima descritos. Apesar da argila ter sido incorporada sob forma de dispersão aquosa e, nesse caso, suas camadas já se encontrarem separadas por hidratação, pode-se concluir que interações polares fortes do tipo ligação de hidrogênio são críticas para a formação de nanocompósitos intercalados e especialmente esfoliados. A Figura VI.46 mostra as curvas de difração de raios-X referentes a CPUD-1 (MMT) e também de outros compósitos com a mesma matriz nos quais a MMT foi substituída por duas bentonitas de origens diferentes. Pode ser observado que o pico d_{001} dos compósitos que utilizaram bentonita se deslocou para ângulos mais altos em relação a MMT. Esse resultado já era previsível visto que a bentonita possui outros componentes (Figura VI.47) além da própria montmorilonita que não possuem capacidade de intercalação e que agem como microcargas.

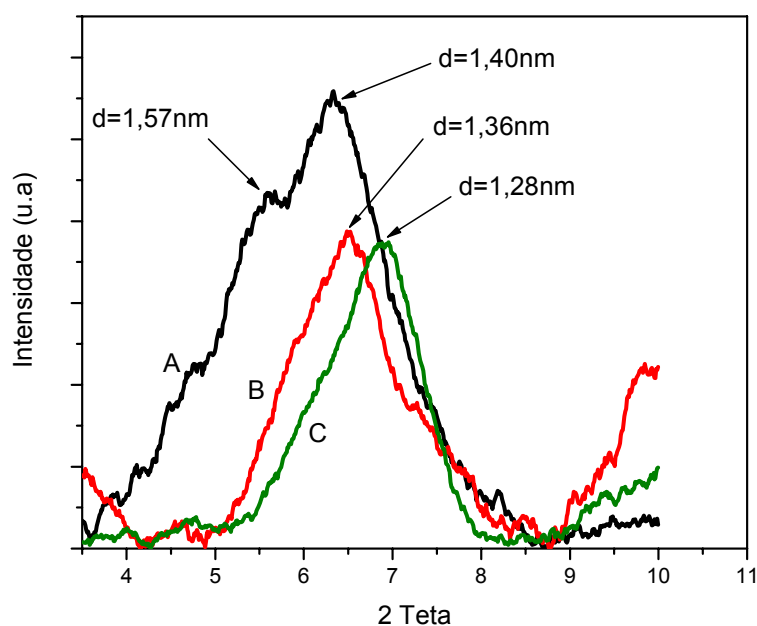


Figura VI.46- Curvas de difração de raios-X referentes a CPUD-1 (MMT) (A), e CPUD-1 (Bentonita Bragel) (B) e CPUD-1 (Bentonita Argel) (C).

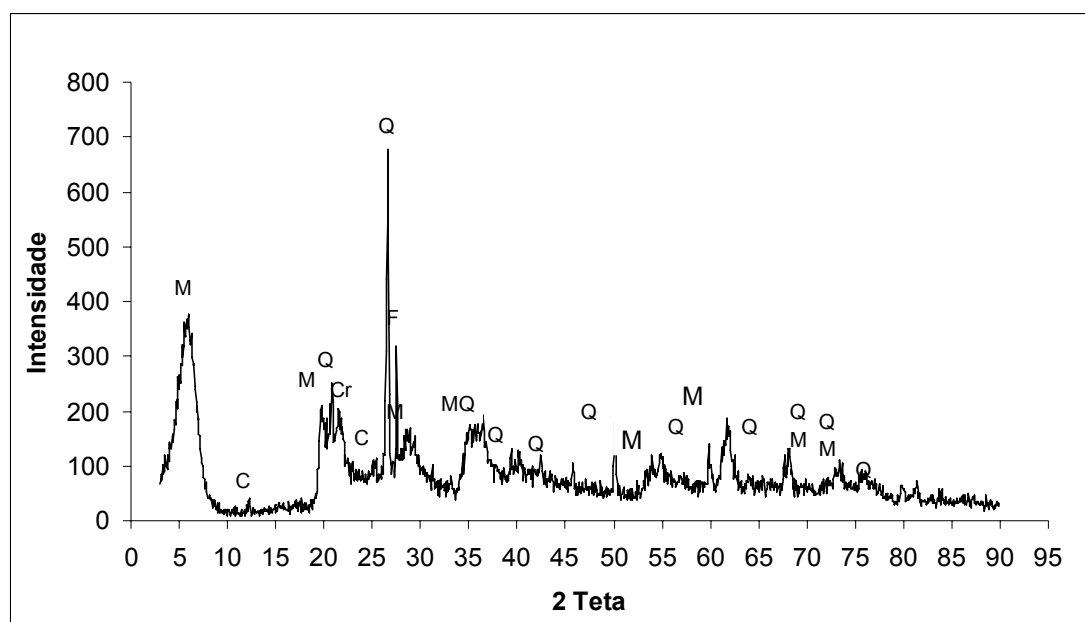


Figura VI.47- Difratoograma referente a bentonita sódica Bragel (M= motmorilonita; Q= quartzo; Cr= cristobalita; F= feldspato; C= caulim). *Resultado da fluorescência: alto: Si, O, Al; médio: Mg, Fe; baixo: Na; traços: Cu, Co, Cr, Ti, Ca, K, S, P.

A Figura VI.48 mostra a curva de difração para CPUD-1 que utilizou a bentonita Volclay. Nesse caso, o pico de difração do plano (001) se apresentou mais acentuado, indicando uma estrutura mais ordenada das camadas do silicato. Além disso, é observado um pequeno pico em $2\theta = 8,5^\circ$ e que os cálculos sugerem ser uma reflexão do plano (002).

A fim de se verificar o estado de dispersão da argila na matriz de PU, foi feito o tratamento de dados que utiliza a equação de Scherrer (VI.7) para os nanocompósitos CPUD-1 que utilizaram as bentonitas como componente inorgânico. Esses resultados estão apresentados na Tabela VI.20 e revelaram que, de fato, os nanocompósitos produzidos com as bentonitas demonstraram uma delaminação das camadas de silicato mais ineficiente porém a diferença entre essas bentonitas e a MMT pura não foi tão significativa a ponto de invalidar a substituição da MMT pura por bentonita que é um material de custo bem menor (López, 2005).

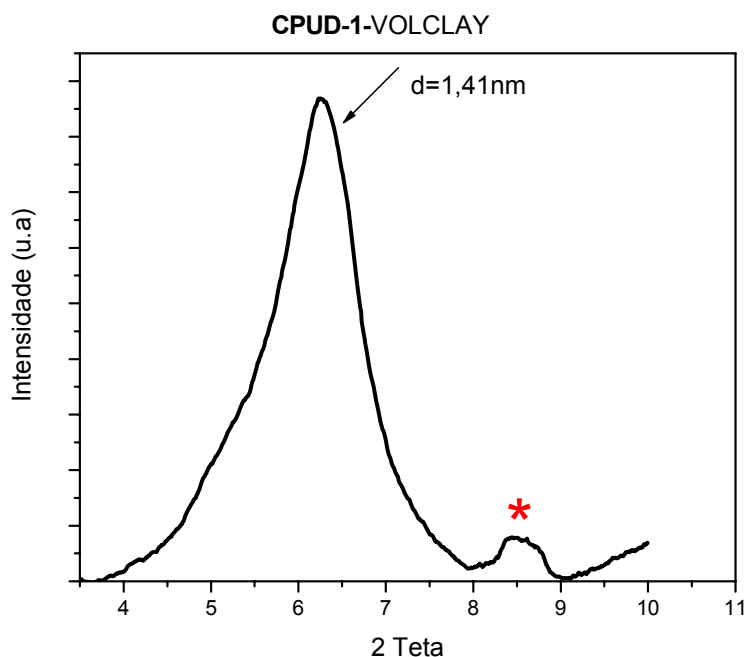


Figura VI.48- Curva de difração de raios-X para CPUD-1 (Volclay).

Tabela VI.20- Parâmetros característicos para os nanocompósitos CPUD-1 (MMT, Bragel, Argel e Volclay)

Parâmetros característicos	MMT	Bragel	Argel	Volclay
$d_{(001)}$	1,40nm	1,36nm	1,28nm	1,41nm
D (nm)	3,68nm	6,20nm	6,20nm	7,17nm
$D/d_{(001)}$	2,6	4,5	4,8	5
Nº de lâminas empilhadas	≈3	≈5	≈5	≈5

As Figura VI.49 e VI.50 são referentes ao experimento de tratamento da bentonita Bragel FF. Para tal tratamento foi escolhido o composto tris(hidroximetil)aminometano cuja estrutura conta com 3 grupos hidroxila e um grupo amina. Esse tipo de composto pode ser caracterizado como um agente de inchamento reativo. Esse agente de inchamento reativo tem duas funções: o grupo amino é convertido para a forma ônio para que, através de intercalação, os íons possam substituir os íons metálicos presentes na galeria dos silicatos. Já os grupos funcionais hidroxila teriam a possibilidade de formar algumas ligações de

hidrogênio com o segmento rígido do poliuretano aumentando a interação do mesmo com a argila e, com isso, minimizando a reagregação das camadas de silicato durante a formação do filme.

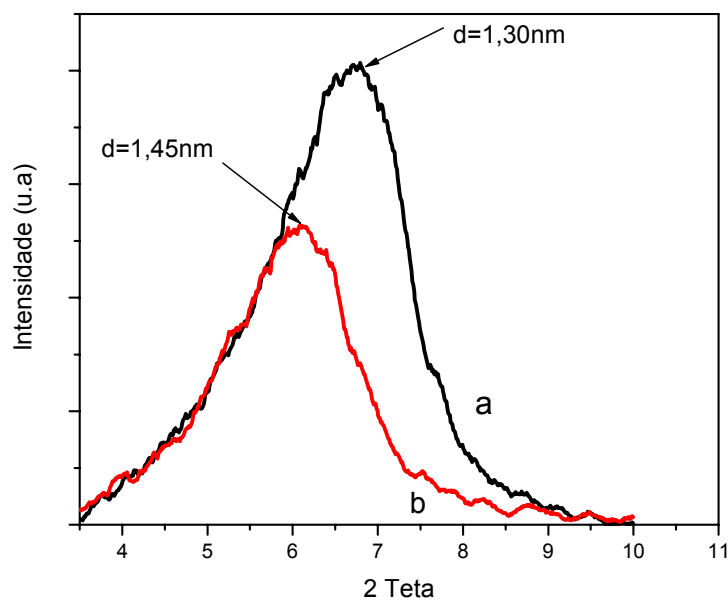


Figura VI.49- Curvas de difração de raios-X para bentonita sem tratamento (a) e bentonita tratada (b).

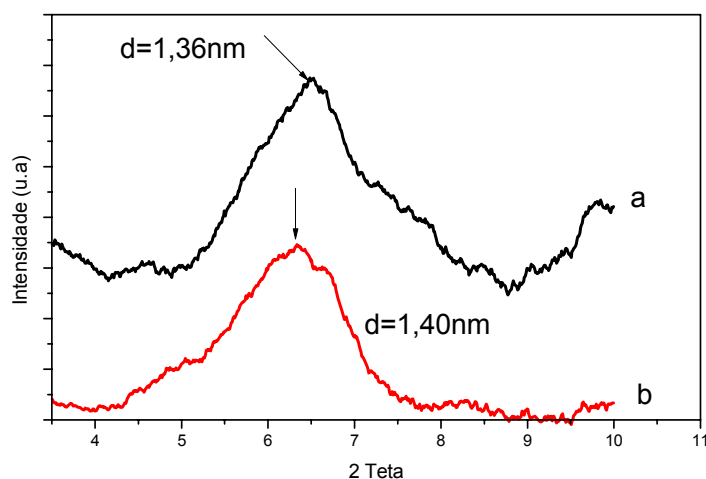


Figura VI.50- Curvas de difração de raios-X para CPUD-1 com: bentonita sem tratamento (a) e bentonita tratada (b).

Os experimentos de XRD também foram utilizados para se observar possíveis alterações na cristalinidade dos poliuretanos devido à presença da argila. As Figuras VI.51 e VI.52 mostram os difratogramas referentes a PUD-1/CPUD-1 e PUD-5/CPUD-5 respectivamente. Percebe-se que a entrada da argila provocou

alterações nas curvas de polímero puro tais como aparecimento do pequeno pico em $2\theta = 6,23^\circ$ e também desaparecimento do pico em torno de 40° . A primeira alteração é referente ao pico da montmorilonita intercalada com polímero, conforme já discutido anteriormente. A segunda alteração pode ser atribuída à destruição de regiões com algum grau de cristalinidade polímero.

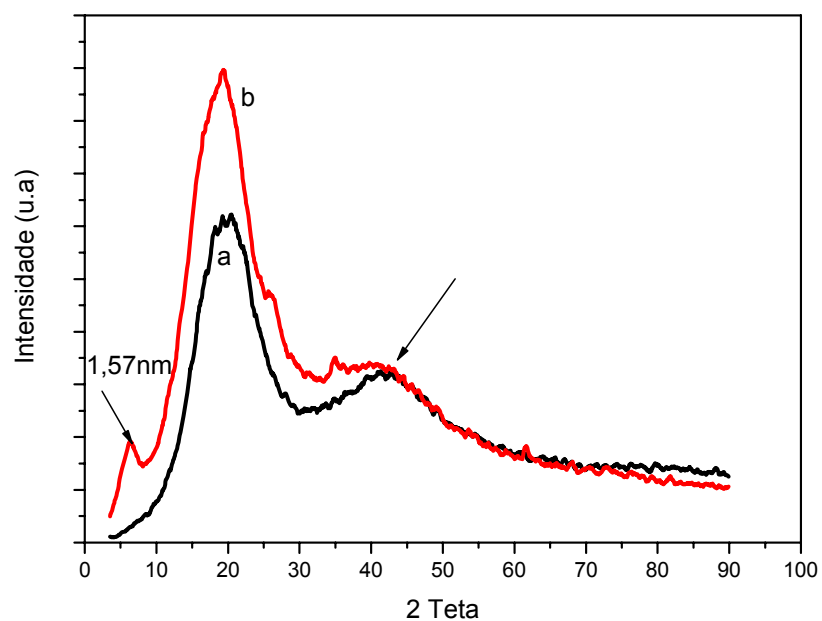


Figura VI. 51- Curvas de difração de raios-X para PUD-1 (PPG) (a) e CPUD-1 (b).

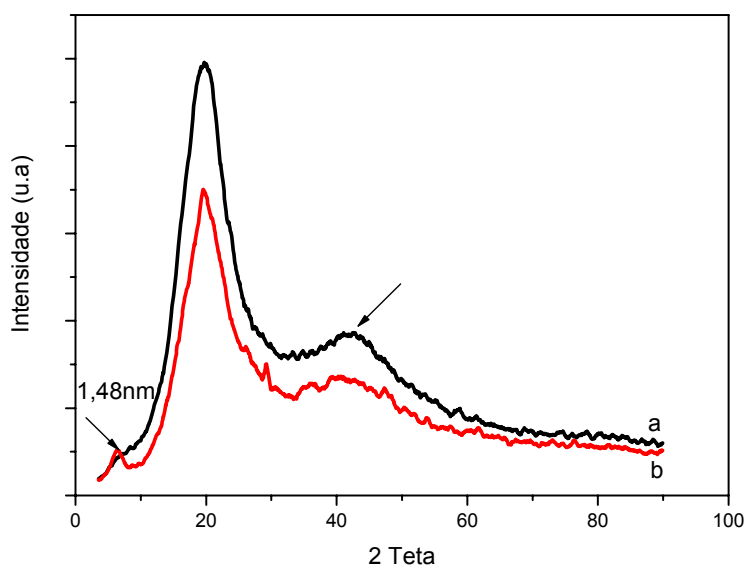


Figura VI. 52- Curvas de difração de raios-X para PUD-5 (PCL) (a), CPUD-5.(b).

A Figura VI.53 apresenta as curvas de difração de poliuretanos com segmentos macios derivados de PPG, PCL e PCL-PPG. De acordo com essa Figura, o poliuretano que utilizou PPG possui um pico principal menos proeminente em relação aos outros polímeros. Essa observação pode ser atribuída ao caráter reconhecidamente cristalino da PCL. Além disso, pode-se observar também que a entrada do PEG não altera a cristalinidade da PCL.

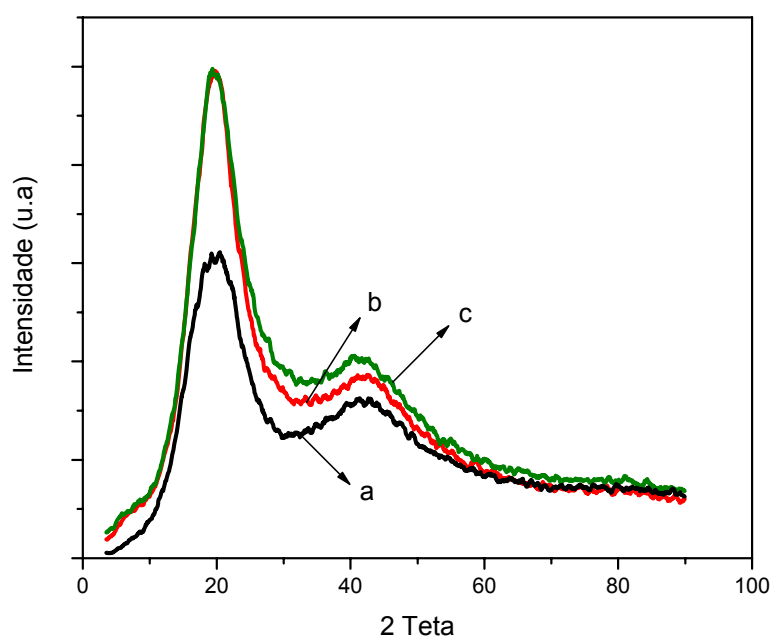


Figura VI. 53- Curvas de difração de raios-X para PUD-1 (PPG) (a), PUD-5 (PCL) (b) e PUD-7 (c) (PCL+PEG).

A Figura VI.54 demonstra, através das curvas de difração de CPUD-1 e CPUD-5, como a presença da argila interfere na cristalinidade da matriz de poliuretano da mesma maneira nos dois tipos de segmentos macios, ou seja, PPG e PCL.

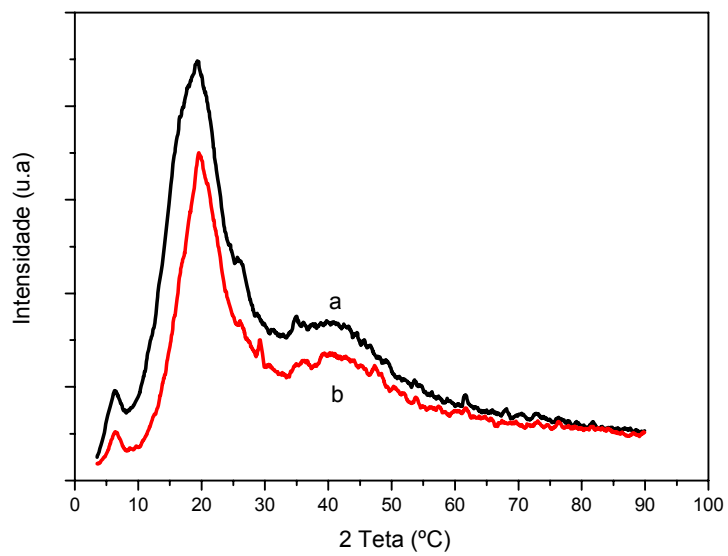


Figura VI. 54- *Curvas de difração de raios-X para CPUD-1 (a) e CPUD-5 (b).*

VI.5.4- Espalhamento de raios-X em baixo ângulo(SAXS)

O espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS) é uma das mais úteis técnicas de caracterização para se estudar a morfologia de nanocompósitos poliméricos, copolímeros em bloco e polímeros segmentados. SAXS aplicada a nanocompósitos formados pela incorporação de nanoargilas em polímeros tem provido uma série de informações relacionadas com as mudanças na morfologia das fases em função da composição e química dos sistemas.

Uma segunda fase de dimensões coloidais em uma matriz de densidade eletrônica constante apresenta espalhamento de raios-X de baixo ângulo se existir diferenças na densidade eletrônica entre as fases. SAXS, como técnica analítica, envolve medir a intensidade dos feixes espalhados em função do ângulo definido pela direção do feixe de raios-X incidente.

As curvas características de espalhamento, obtidas de sistemas poliméricos, podem ser descritas pelo formalismo proposto por Beaucage que assume a existência de um número de níveis estruturais relacionados e unificados por uma equação, onde a intensidade do feixe espalhado obedeceria a seguinte relação:

$$I(q) = G \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + B \left[\frac{\{erf(qR_g / \sqrt{6})\}^3}{q} \right]^P \quad (VI.8)$$

Onde, $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta)$, λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X e θ é a metade do ângulo de espalhamento. O primeiro termo refere-se à região de Guinier (valores de $q \leq 2p/R_g$), com dois parâmetros ajustáveis: G = pré-fator Guinier e o raio de giração R_g . O segundo termo descreve o comportamento do espalhamento de acordo com a lei de potência do expoente de Porod (P) (para $q > 2p/R_g$).

Para se determinar a exata posição dos picos de espalhamento SAXS e revelar picos obscurecidos pelo background, um procedimento matemático foi usado para filtrar os dados de espalhamento relacionados com a difração de Bragg dentro de um background devido ao espalhamento tipo Guinier. Este procedimento matemático envolveu ajustar, à curva experimental, uma combinação de fatores ligados a um

decaimento exponencial (espalhamento de Guinier) e uma função Gaussiana (capaz de identificar os picos de difração de Bragg).

Os dados de espalhamento de raios-X de baixo ângulo em função do vetor espalhamento (q) para as amostras PUD-1 a PUD-5, que diferem na composição do segmento macio, estão mostrados na Figura VI.55.

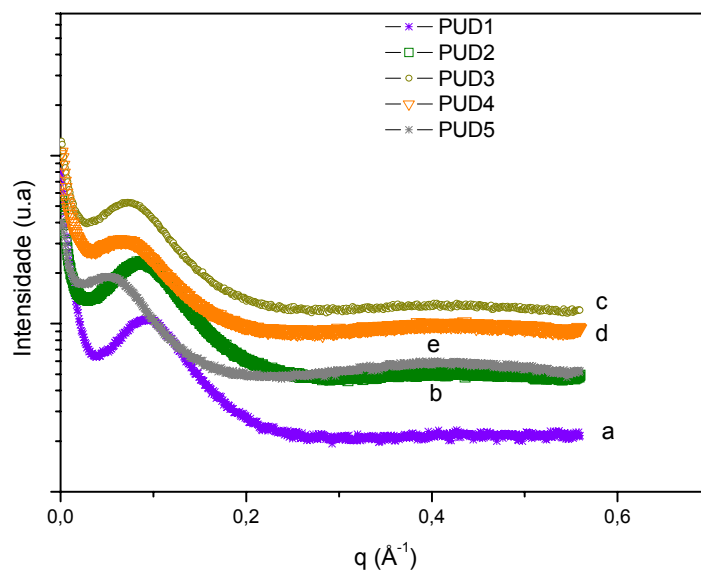


Figura VI.55- Curvas de SAXS para amostras de PUD-1 (a), PUD-2 (b), PUD-3 (c), PUD-4 (d) e PUD-5 (e).

Normalmente a presença de picos de espalhamento revelados por experimentos de SAXS é interpretada como consequência da presença de microfases distintas com densidades eletrônicas diferentes e mais definidas (Oréfice, 2005). Portanto, os dados da Figura VI.55 indicam que as amostras caracterizadas apresentam estruturas de microfases bem definidas.

A posição de picos de espalhamento SAXS pode ser relacionada com a distância repetitiva interdomínio (L), definida como a distância média entre dois domínios rígidos, através da aplicação da equação de Bragg:

$$L = \frac{2\pi}{q_{max}}, \quad (\text{VI.9})$$

Onde, q_{max} é o valor de q no máximo do pico de espalhamento.

Na Figura VI.55, percebe-se que q_{\max} (eixo X) tende a se deslocar para valores mais baixos à medida que o teor de poliéster no segmento macio dos poliuretanos aumenta. Valores mais baixos de q_{\max} significam maiores distâncias entre os domínios rígidos (L). Nesse caso a amostra de poli(éter-uretano) (PUD-1) apresenta menor distância entre os domínios e a amostra de poli(éster-uretano) (PUD-5) apresenta a maior distância entre os domínios. Cadeias de poliuretano com maior mobilidade aliado à incompatibilidade das fases pode favorecer a separação entre as mesmas e, conseqüentemente o estiramento da cadeia (valores altos de L). Valores de L para os diferentes poliuretanos e também os nanocompósitos estão apresentados na Figura VI.56.

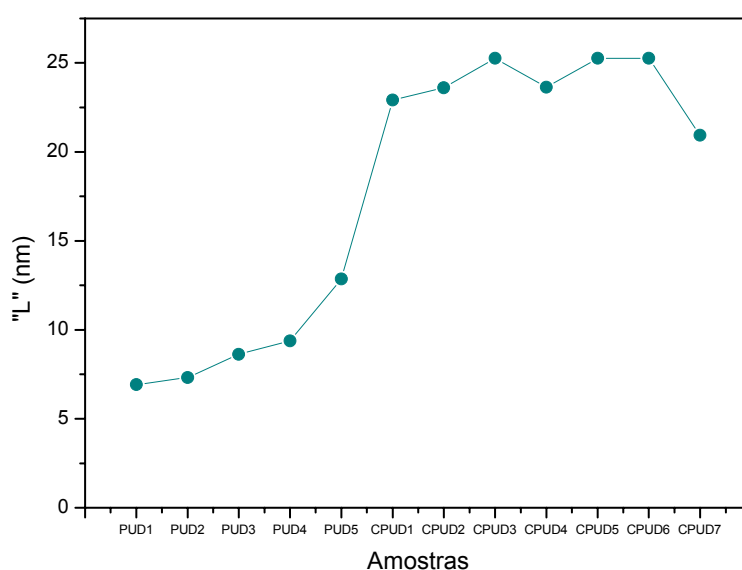


Figura VI.56- Efeito da composição do segmento macio na distância repetitiva interdomínio (L) obtida através de dados de SAXS.

Para os polímeros puros, pode-se observar através desta figura que existe uma tendência de aumento do valor de L à medida que cresce o teor de poliéster no segmento macio (menor para PUD-1 e maior para PUD-5) (exceção para PUD-3). O valor de L diz respeito à distância entre as fases. Num caso hipotético, poderíamos ter tão grande tendência à separação de fases que uma das fases se consolidaria de forma mais densa, podendo gerar um maior L.

A Figura VI.57 apresenta os dados de espalhamento de raios-X de baixo ângulo em função do vetor espalhamento (q) para as amostras dos nanocompósitos de CPUD-1 a CPUD-7. Foi possível observar, através da subtração do espalhamento geral de Guinier, picos de espalhamento com valores "L" em torno de 25nm para os nanocompósitos (Figura VI.56). Tais elevados valores de distância entre os centros

espalhadores são característicos de nanopartículas de argila esfoliadas. Assim, pode-se dizer que os resultados de SAXS, acrescidos daqueles de XRD, mostram que parte da argila introduzida nos PUD's foi esfoliada.

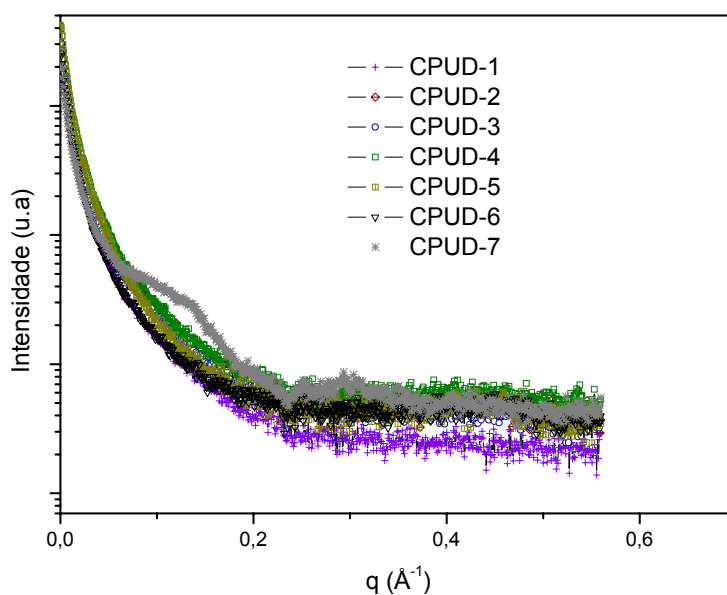


Figura VI.57- Curvas de SAXS para amostras de CPUD-1 a CPUD-7.

A comparação entre os perfis de SAXS dos poliuretanos puros e nanocompósitos (Figuras VI.58-VI.60) revela que a presença das partículas de argila tornou os picos de espalhamento menos intensos e amplos. A redução na intensidade do pico de espalhamento significa que as microfases formadas tem menor diferença de densidade eletrônica e, portanto, interfaces mais difusas.

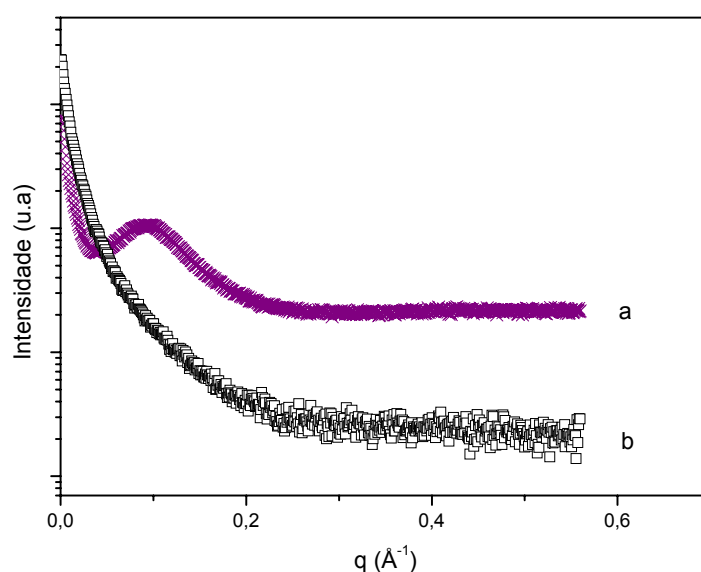


Figura VI.58- Curvas de SAXS para amostras de PUD-1 (a) e CPUD-1 (b).

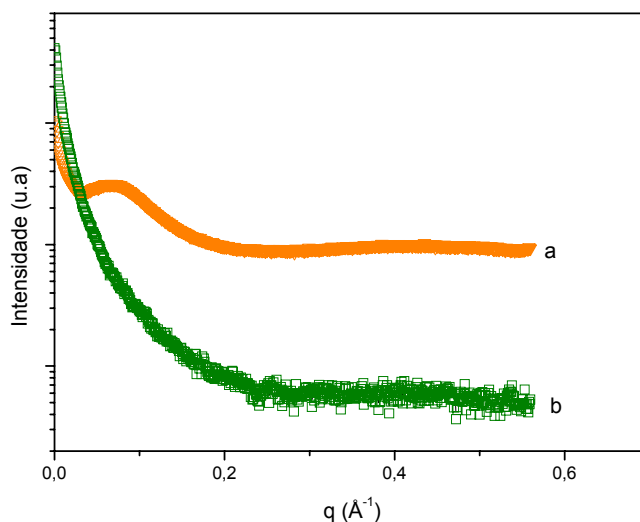


Figura VI.59- Curvas de SAXS para amostras de PUD-4 (a) e CPUD-4 (b).

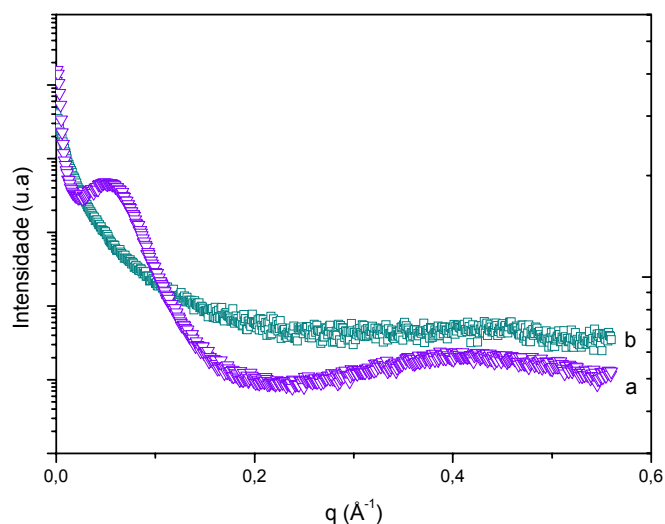


Figura VI.60- Curvas de SAXS para amostras de PUD-5 (a) e CPUD-5 (b).

Os dados de SAXS também foram explorados obtendo-se valores do expoente de Porod (P) que são extraídos da inclinação do gráfico $\log I \times \log q$. Os valores de P podem ser relacionados com as dimensões fractais (Df) dos corpos que promovem o espalhamento. Df é uma medida da compactação ou forma do objeto fractal, ou seja, está relacionada com a forma das fases presentes no material e obedece a relação: $1 < Df < 3$. Valores baixos de P (entre 1 e 3) são típicos de estruturas massa fractal que podem ser descritas como agregados não compactos com baixa densidade e superfícies menos definidas. A integral (I) (integral da intensidade nos valores de q) pode avaliar o grau de separação de fases presentes em uma estrutura. Baixos

valores de I são relacionados com estruturas cuja separação de fases é menos definida.

A Figura VI.61 mostra o comportamento da dimensão fractal (D_f) e da integral (I) para as amostras de polímero puro. De acordo com esta Figura, a integral é menor para o poli(éter-uretano) (PUD-1) (menor grau de separação de fases) e maior para o poli(éster-uretano) (PUD-5) (maior grau de separação de fases). No entanto cabem algumas considerações tais como: A diferença no valor da integral para essas duas amostras não é tão grande como poderia fazer supor a diferença de R' (índice utilizado para medir a separação de fases nos experimentos de FTIR) entre PUD-1 (0,14) e PUD-5 (0,77). Vale a pena lembrar que foi feita uma aproximação para o cálculo de R' na qual foram consideradas somente as carbonilas dos grupos uréia. Se fossem consideradas também as carbonilas dos grupos uretano, esse índice teria sido bem maior para PUD-1 (0,8) e um pouco maior para PUD-5, refletindo uma morfologia compatível com os valores apresentados pela integral da Figura VI.61, ou seja, uma maior tendência à separação de fases na amostra de PUD-5 em relação a PUD-1, porém não muito acentuada.

A outra consideração que pode ser feita envolve o valor da integral da amostra de PUD-3. Observa-se que este parâmetro passa por um máximo em PUD-3 cujos segmentos macios são derivados de uma composição intermediária que envolve tanto poliéster como poliéter. Conforme foi indicado através dos resultados de FTIR e também por aqueles de DSC, amostras cujos segmentos macios são derivados dos dois tipos de polióis apresentam uma imiscibilidade entre os dois tipos de segmentos macios que podem estar deslocando o valor da integral para um valor acima do que seria aquele que poderia traduzir a separação de fases entre os segmentos rígidos e macios desta amostra.

Em relação à D_f , observa-se que os valores são baixos para todas as amostras de polímeros puros revelando uma interface difusa entre as fases.

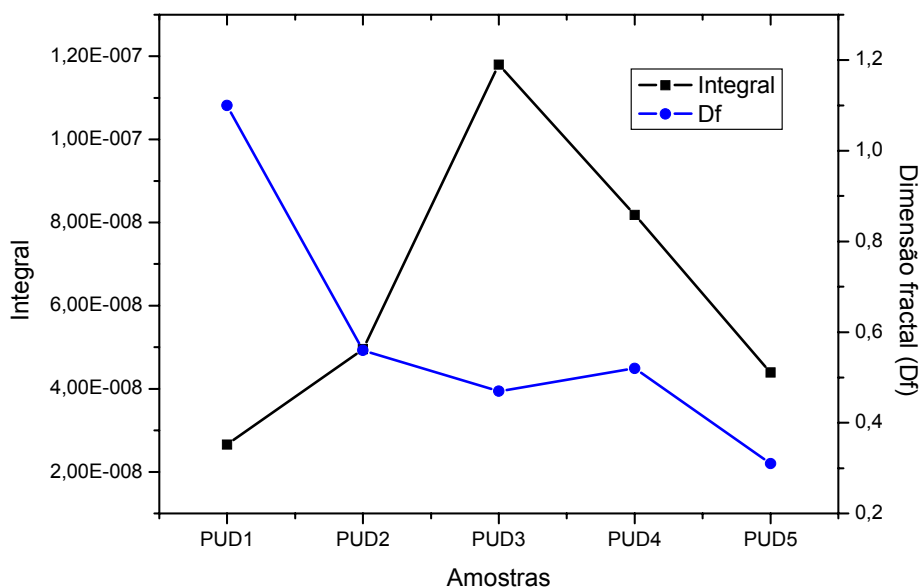


Figura VI.61- Efeito da composição do segmento macio nos parâmetros estruturais derivados dos dados de SAXS.

A Figura VI.62 avalia a presença da argila sobre os parâmetros Df e I e mostra que os valores de Df, devido à presença dos agregados da argila, são maiores para os nanocompósitos (interface abrupta) do que para os polímeros puros (interface difusa). Já os valores para a integral demonstram que a presença da argila reduziu a separação de fases provavelmente por dificultar a formação de ligações de hidrogênio do tipo intersegmentos rígidos.

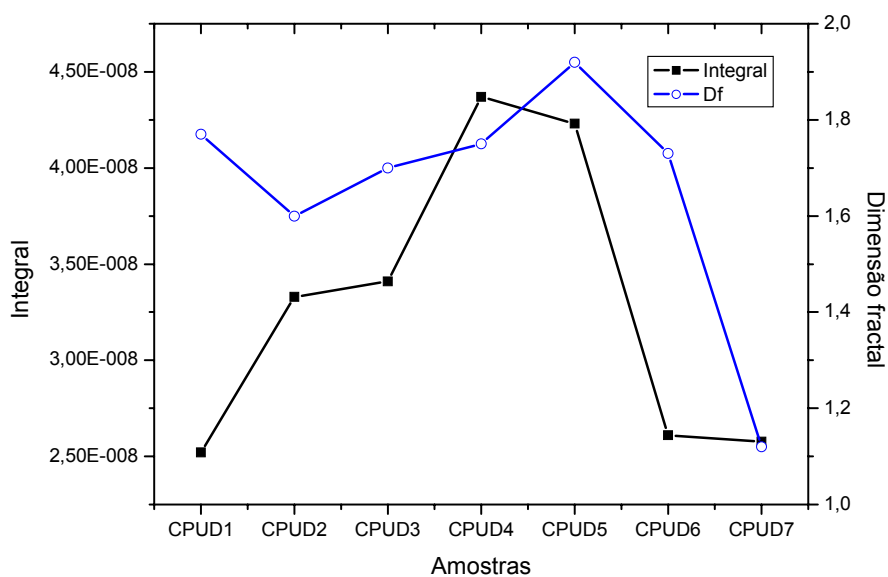


Figura VI.62- Efeito da presença da argila nos parâmetros estruturais derivados dos dados de SAXS.

A Figura VI.63 é referente à avaliação da morfologia de separação de fases, de acordo com a integral I para as amostras de polímero puro e nanocompósitos.

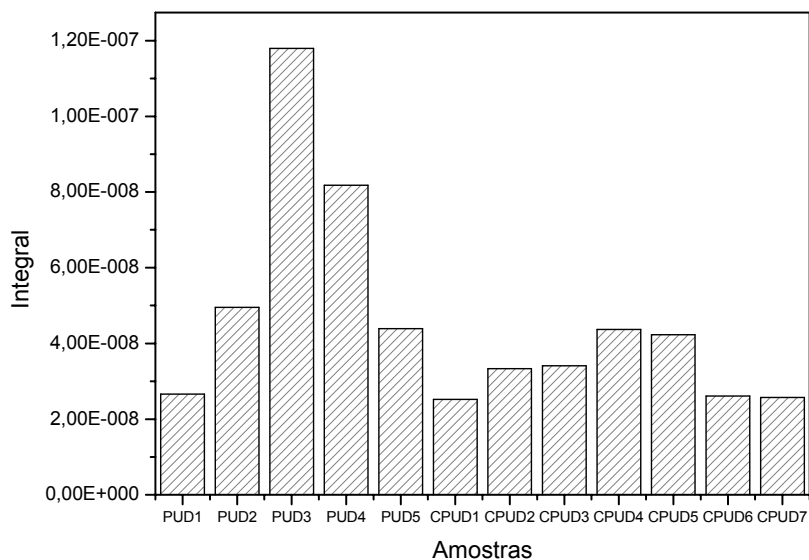


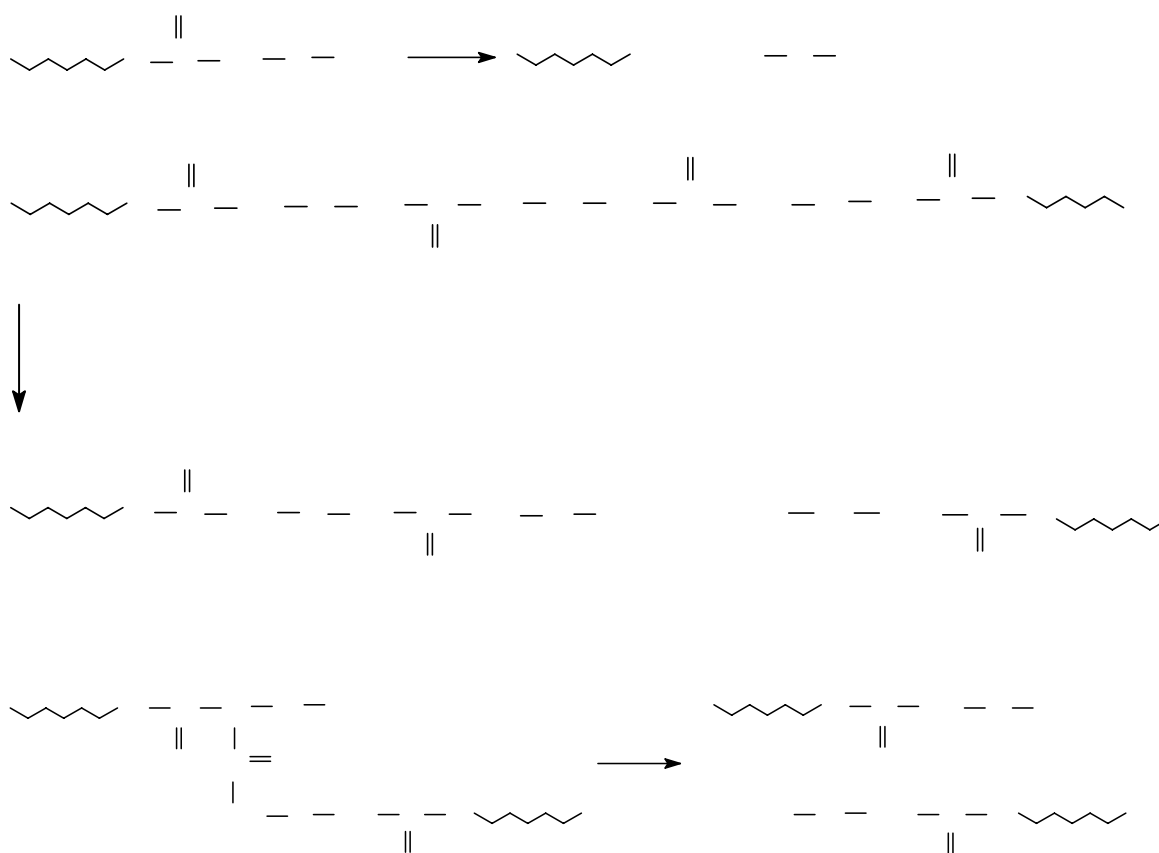
Figura VI.63- Comparação da ocorrência de separação de microfases entre as amostras de polímero puro e nanocompósitos.

De acordo com a Figura VI.63 PUD-5 teria uma tendência um pouco maior à separação de fases do que PUD-1. Já os poliuretanos com os dois tipos de segmentos macios (poliéter e poliéster) em seus domínios macios, tendem a apresentar maiores valores de I provavelmente devido à incompatibilidade entre os segmentos macios. Os nanocompósitos seguem a mesma tendência, porém, os valores mais baixos de I demonstram que a presença da argila dificultou a segregação de fases, conforme foi sugerido nos experimentos de FTIR, apesar dos valores do índice que mede a separação de fases que não foram compatíveis com essa teoria. Conforme foi sugerido nos experimentos de FTIR, provavelmente ocorreram interações entre a matriz de poliuretano e a argila hidrofílica que alteraram o valor desse índice.

VI.5.5- Análise térmica

Termogravimetria (TG)

Termogravimetria (TG) é um método adequado para avaliar as propriedades térmicas de elastômeros de poliuretano. Segundo Coutinho et al. (2000), poliuretanos e poli(uretano-uréias) não possuem estabilidade térmica muito alta, especialmente acima da temperatura de amolecimento. De acordo com os autores, o mecanismo de degradação térmica desse tipo de polímero é altamente complexo devido à grande variedade de produtos formados. De modo geral, o processo se inicia em 250°C e apresenta um perfil bimodal com o primeiro modo relacionado com os segmentos rígidos que possuem a mais baixa energia de ligação. Gupta et al. (2003) descreveram os produtos da degradação em altas temperaturas das ligações de uretano, uréia e alofanato, que compõem o segmento rígido, conforme o esquema abaixo:



A temperatura inicial de degradação (T_{onset}) foi definida como a temperatura inicial de degradação, correspondente à interseção da tangente traçada no ponto de inflexão da etapa de decomposição com a linha horizontal zero da curva TG (Coutinho, 2000). A curva de TG apresentada na Figura VI.64 representa a degradação de poli(éter-uretano) (PUD-1). Através da derivada da curva de perda de massa (DTG), pode-se observar melhor o comportamento de degradação dessa amostra. O primeiro estágio da degradação ocorre em 258°C e deve estar relacionado com os segmentos rígidos. Na etapa seguinte, provavelmente associada com a degradação dos segmentos macios, ocorre a maior taxa de perda de massa em 372°C.

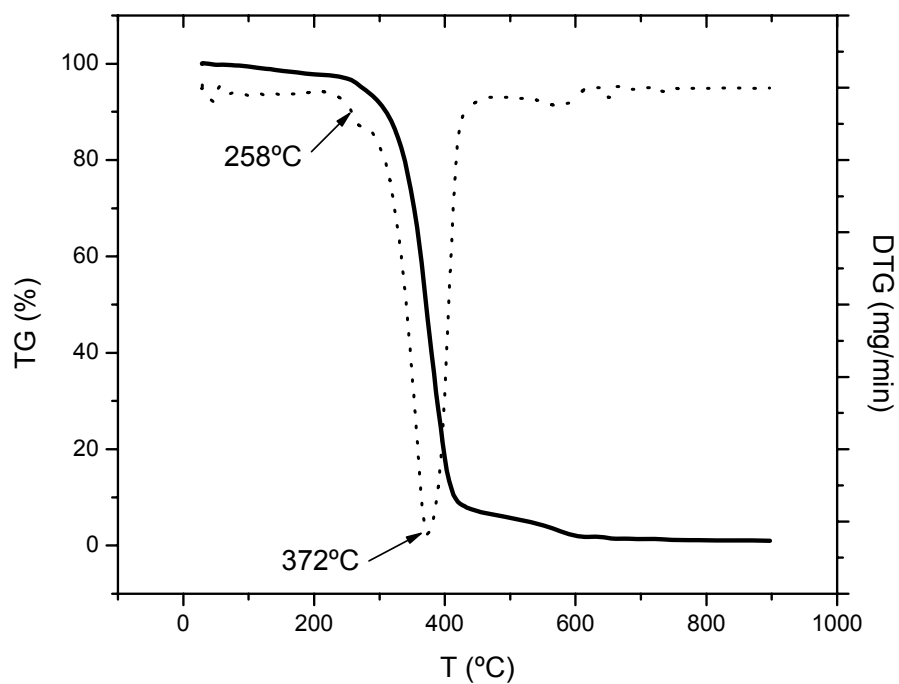


Figura VI.64- *Curvas TG e DTG relativas a amostra de poli (éter-uretano) (PUD-1).*

A Figura VI.65 demonstra que a substituição do poliéter (PUD-1) pelo poliéster (PUD-5) no segmento macio produziu poliuretanos com o mesmo perfil de degradação térmica.

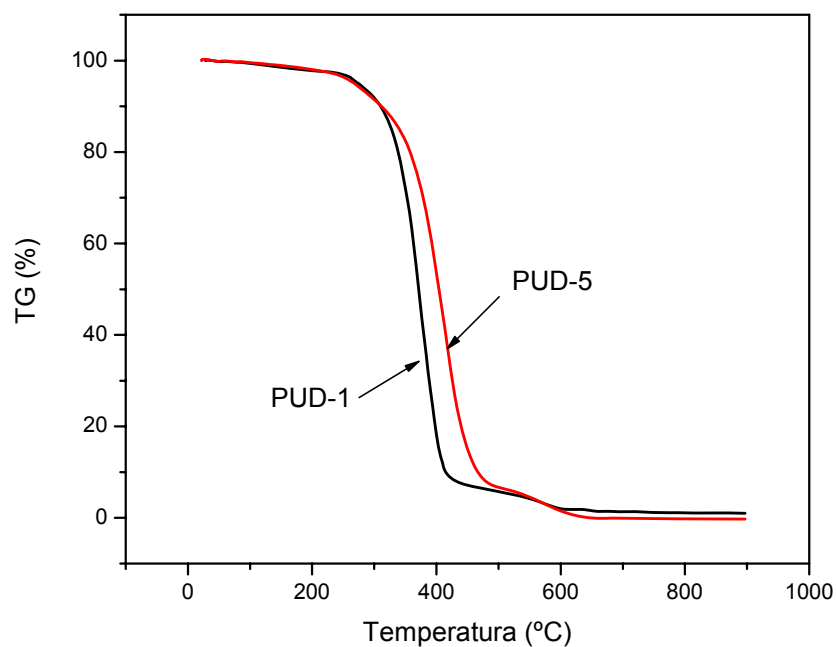


Figura VI.65- *Curvas TG relativas as amostras de PUD-1 e PUD-5.*

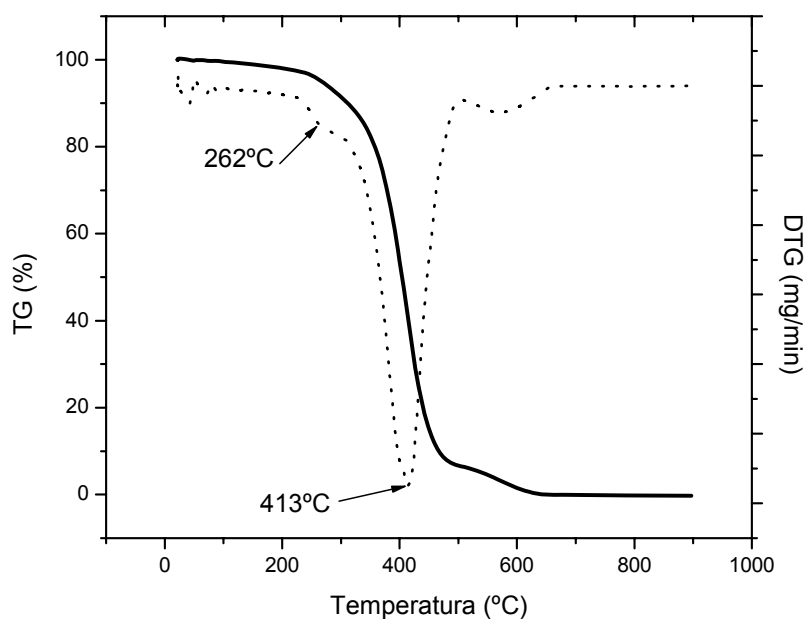


Figura VI.66- Curvas TG e DTG relativas a amostra de poli (éster-uretano) (PUD-5).

Um aumento substancial em relação a PUD-1 na temperatura que marca a perda máxima de massa para PUD-5 pode ser observado na Figura VI.66. Esse deslocamento da temperatura para um valor mais alto pode ser atribuído a maior estabilidade térmica de poli(éster-uretanos) do que poli(éter-uretanos) (Pattanayak, 2005-b). Além disso, a capacidade dos segmentos de PCL se cristalizarem também justifica o aumento da estabilidade térmica apresentado. Esse aumento pode ser observado melhor através da Figura VI.67.

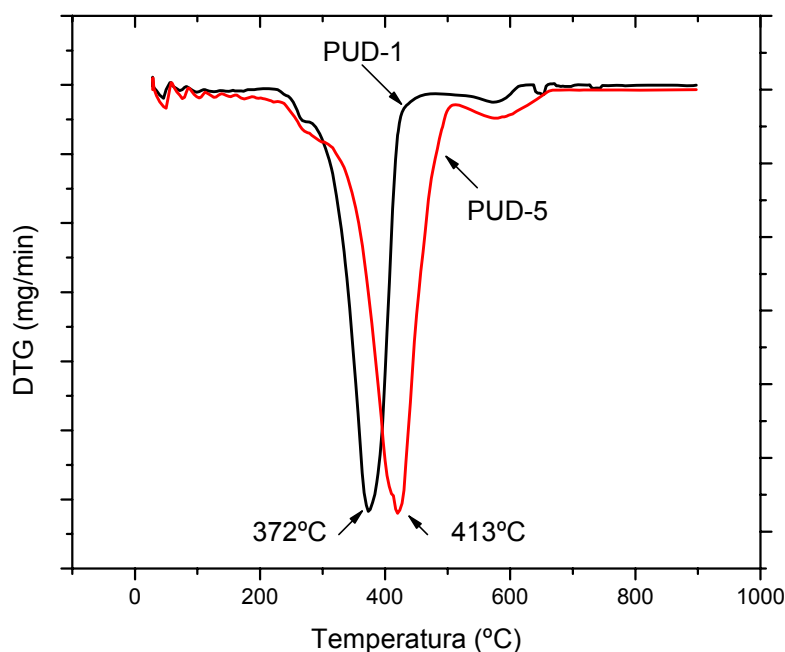


Figura VI.67- Curvas DTG relativas as amostras de PUD-1 e PUD-5.

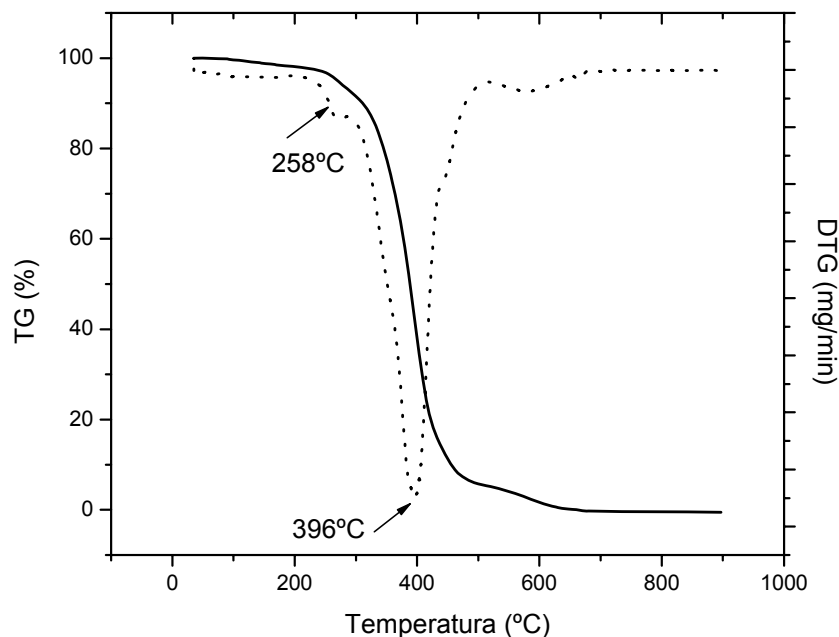


Figura VI.68- Curvas TG e DTG relativas a amostra de poli(éter-éster-uretano) PUD-3.

A Figura VI.68, referente à amostra de poli(éter-éster-uretano) (PUD-3), indica um valor intermediário para a temperatura na qual a taxa de perda de massa é máxima e demonstrou o aumento de estabilidade térmica em relação ao poli(éter-uretano) causado pela presença do poliéster no segmento macio. Na Figura VI.69, referente à amostra de PUD-7, que corresponde à adição de um pequeno percentual de PEG no segmento macio do poli(éster-uretano), pode-se observar que a temperatura na qual a taxa de perda de massa é máxima tende a se aproximar daquela de PUD-1 (poliéter).

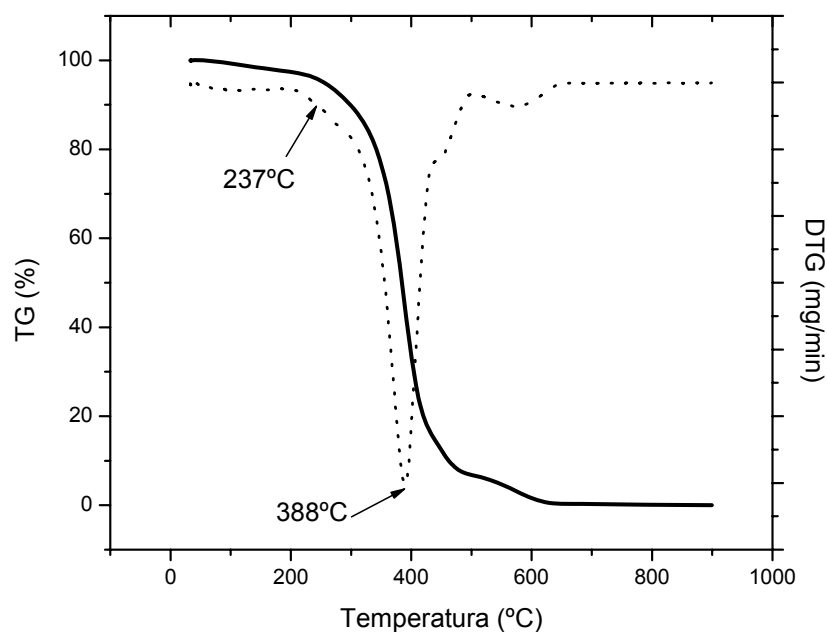


Figura VI.69- *Curvas TG e DTG relativas a amostra de poli(éster-éter-uretano) PUD-7.*

A Figura VI.70 referente ao nanocompósito obtido a partir de PUD-1 (CPUD-1), mostra que houve um pequeno aumento de cerca de 8°C na temperatura na qual a taxa de perda de massa é máxima. A Figura VI.71 compara o desempenho da estabilidade térmica de PUD-1 e CPUD-1. As curvas mostram que a temperatura de início da degradação não sofreu alteração devido à presença da argila. Somente quando já ocorreu cerca de 70% de perda de massa o nanocompósito passa a apresentar um pequeno ganho em termos de estabilidade térmica provavelmente associado com as cadeias de polímero intercaladas na argila. A Figura VI.71 também demonstra que o teor de resíduo de degradação é muito próximo do teor de argila incorporada na matriz PUD-1 (5%), lembrando que a argila também perde massa durante o aquecimento devido a remoção de grupos OH de sua estrutura.

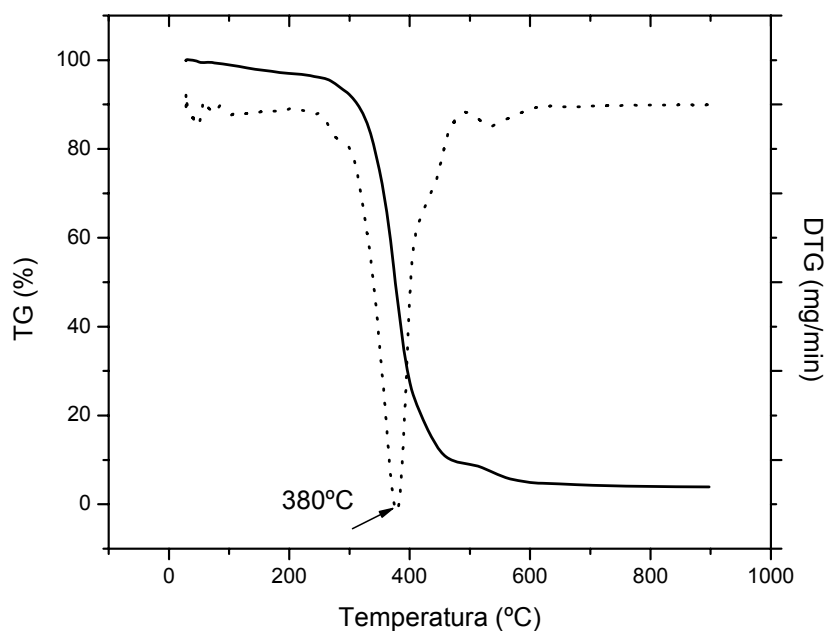


Figura VI.70- *Curvas TG e DTG relativas a amostra de CPUD-1.*

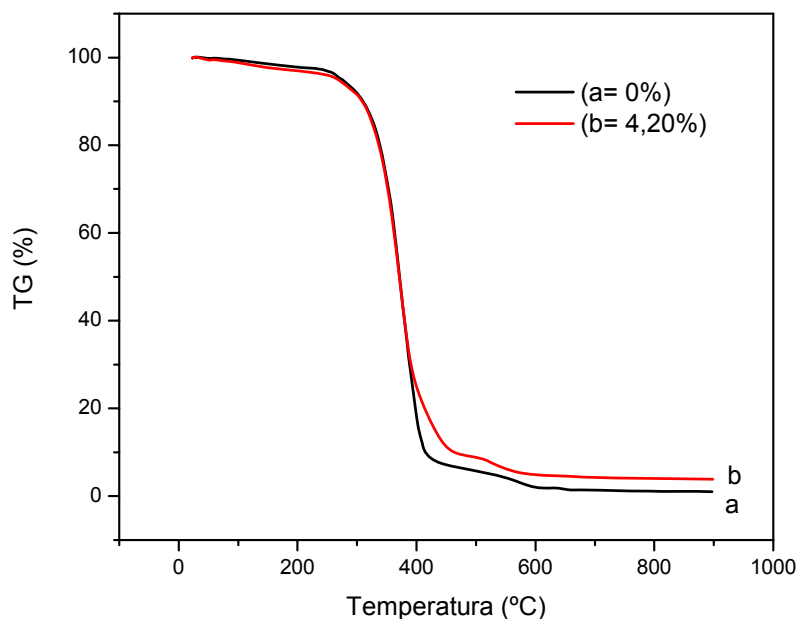


Figura VI.71 Curvas TG relativas às amostras de PUD-1 (a) e o nanocompósito CPUD-1 (b).

A Figura VI.72 apresenta as curvas de TG e DTG para CPUD-130B, que é o nanocompósito derivado de PUD-1 que utilizou a argila organofílica modificada com surfactante hidroxilado, portanto uma argila reativa. Esse tipo de argila, cuja interação com a matriz polimérica é feita através de ligação química, não teve o efeito esperado de blindagem efetiva contra a degradação térmica. Ao contrário da argila pura, que promoveu um aumento discreto da temperatura de degradação de PUD-1, a Figura VI.73 mostra que a argila reativa não foi capaz de aumentar a temperatura de degradação de PUD-1. Esse resultado pode estar relacionado com a instabilidade térmica do surfactante contido na argila. Nesse caso pode-se concluir que o processo utilizado para produzir CPUD-1, que promoveu a distribuição homogênea das nanopartículas, alcançou melhor desempenho na degradação térmica que o processo convencional que utiliza argila reativa.

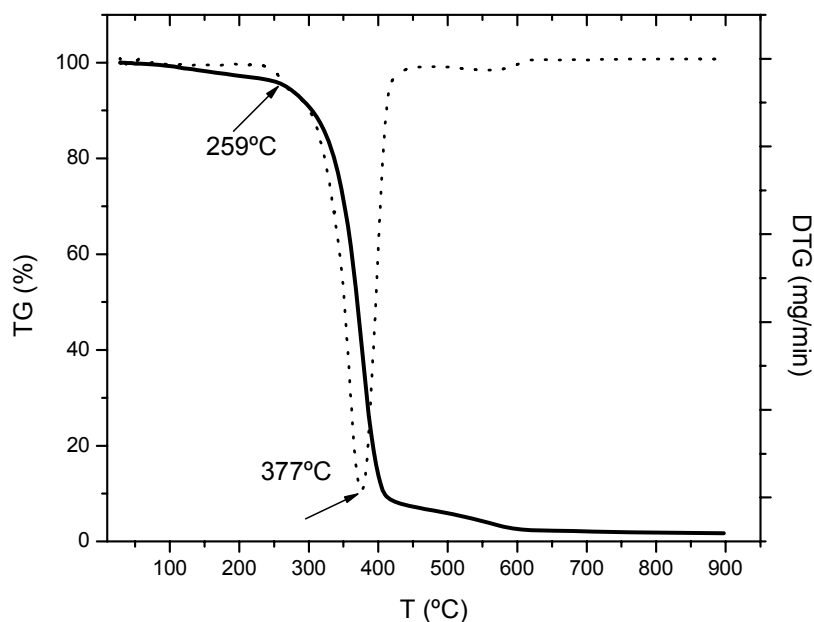


Figura VI.72- *Curvas TG e DTG relativas a amostra CPUD-1 30-B.*

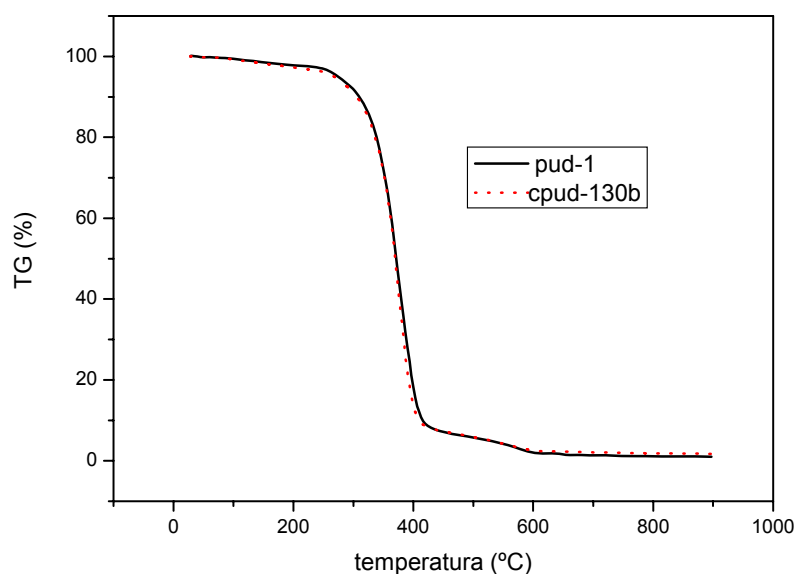


Figura VI.73- *Curvas TG relativas as amostras de PUD-1 e CPUD-1 30B.*

A temperatura de CPUD-1-30B na qual a taxa de perda de massa é máxima pode ser considerada a mesma de CPUD-1 (Figura VI.74). Esse resultado está de acordo com aquele obtido por Pattanayak et al. (2005-b), que reportaram que a ligação polímero-argila não demonstrou nenhum aumento adicional no desempenho da estabilidade térmica de nanocompósitos embora, ao contrário de CPUD-1 e CPUD-130B, a presença de partículas de argila causou um aumento acentuado na estabilidade térmica de poliuretanos.

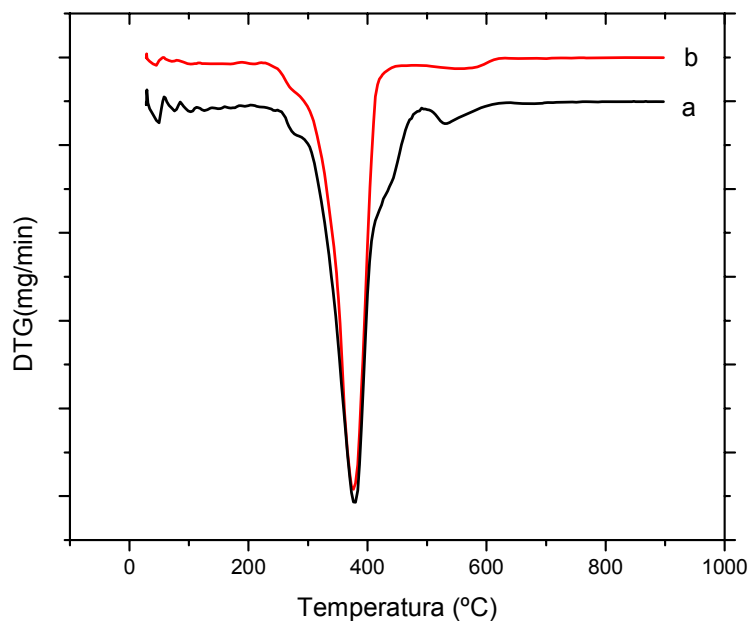


Figura VI.74- *Curvas DTG relativas as amostras de CPUD-1 e CPUD-1 30B.*

A curvas de TG e DTG correspondentes à amostra de CPUD-5 mostradas na Figura VI.75 revelaram que o comportamento de degradação térmica desse nanocompósito é mais complexo que aquele dos nanocompósitos derivados de PUD-1. No caso de CPUD-5, o estágio de degradação atribuído aos segmentos macios se apresenta em duas etapas: O primeiro pico na curva de DTG em 384°C, portanto em temperatura mais baixa que PUD-5 puro (413°C), poderia ser associado com a presença de aglomerados de argila, que não foram capazes de estabilizar termicamente o polímero. Por outro lado, o pico em 467°C poderia corresponder à parte da matriz de polímero cujo processo de intercalação da argila foi mais eficiente, conforme observado por XRD e por isso a argila estaria atuando como isolante térmico.

No caso de CPUD-1, em que não se observou esse tipo de comportamento, Coutinho et al. (2000), em um estudo envolvendo poliuretanos cujos segmentos macios eram formados com PPG e vários extensores de cadeia, observaram que o processo de degradação do PPG não é aleatório. Segundo esses autores, as ligações uréia parecem estabilizar o processo de degradação de segmentos macios de PPG formando espécies intermediárias mais estáveis que reduzem os estágios de degradação.

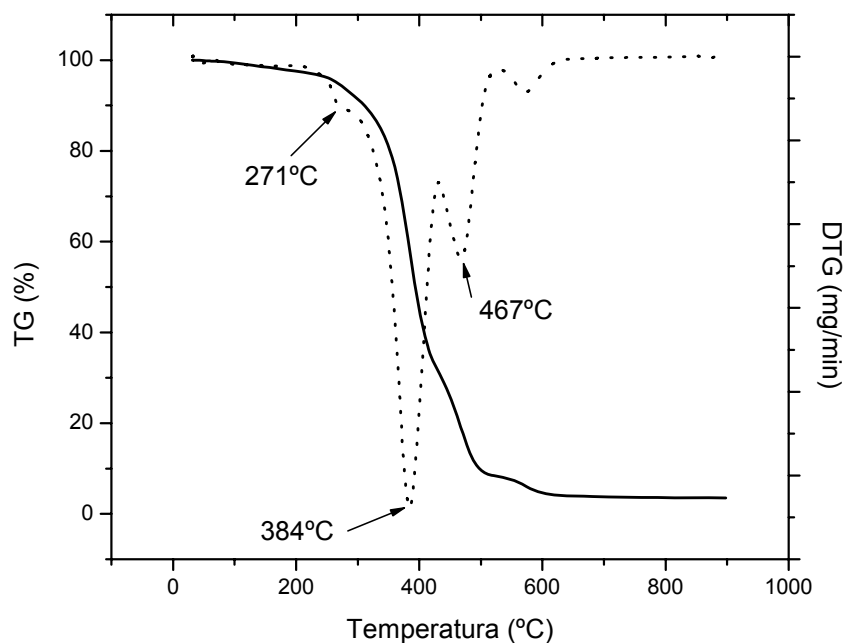


Figura VI.75- Curvas TG e DTG relativas a amostra de CPUD-5.

A Figura VI.76, na qual estão apresentadas as curvas de TG para PUD-5 e CPUD-5, mostra que a argila só é efetiva na proteção da matriz polimérica contra a degradação térmica quando a temperatura já ultrapassou 400°C e o nanocompósito já perdeu cerca de 60% de sua massa. Esse comportamento é bastante similar ao de CPUD-1 e é compatível com a morfologia de nanocompósitos com diferentes graus de intercalação ao longo da matriz, conforme ficou demonstrado nos experimentos de XRD e também SAXS. Nesse caso, as partes do filme contendo aglomerados de argila se degradariam em temperaturas até mais baixas que o polímero puro (1ª parte). Por outro lado, as cadeias com um grau de intercalação maior, submetidas a um ambiente de confinamento, seriam responsáveis pela mudança de perfil da curva de TG do nanocompósito passando a demonstrar resistência térmica um pouco maior que o polímero puro (2ª parte).

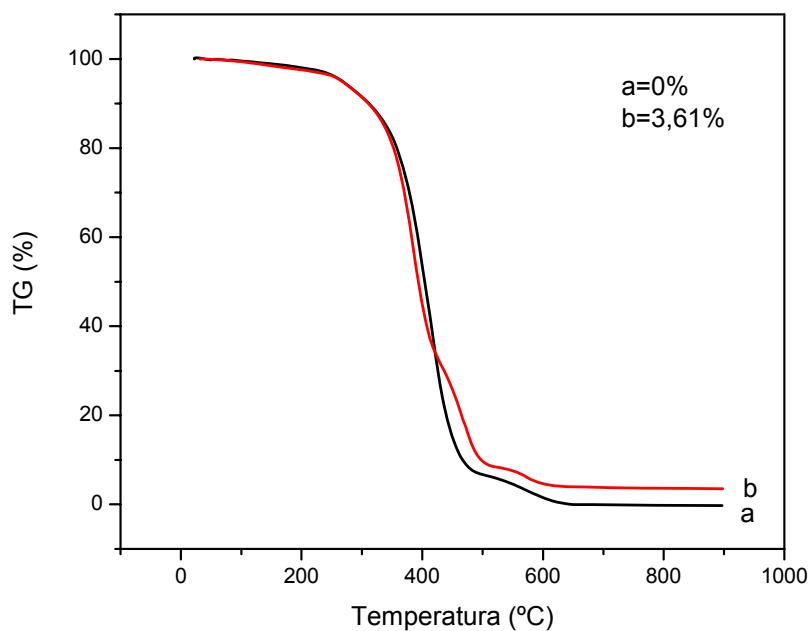


Figura VI.76- Curvas TG relativas às amostras de PUD-5 (a) e o nanocompósito CPUD-5 (b).

A Figura VI.77 ressalta, através das curvas DTG, as diferenças de comportamento durante a degradação térmica de PUD-5 e CPUD-5.

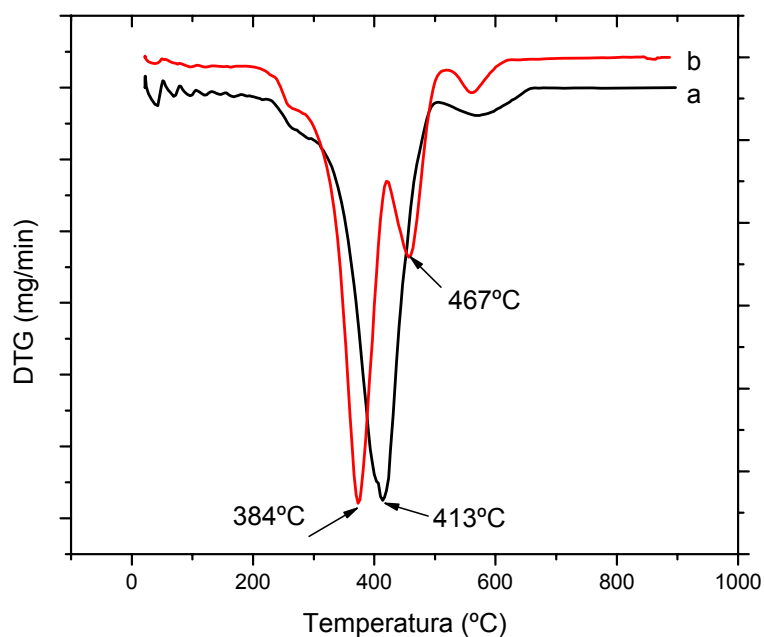


Figura VI.77- Curvas DTG relativas as amostras de PUD-5 (a) e CPUD-5 (b).

A Figura VI.78 mostra as curvas TG e DTG para o nanocompósito derivado de poli(éter-éster-uretano) (CPUD-3). Pode-se observar pela curva DTG que o perfil de degradação térmica de CPUD-3 acompanha aquele demonstrado por CPUD-5, ou seja, dois estágios para a degradação atribuída ao segmento macio. No caso de CPUD-3, esse comportamento é menos acentuado e a diferença entre as temperaturas que era de 83°C em CPUD-5 passou a ser de 50°C. A comparação entre as curvas DTG de CPUD-1,

CPUD-5 e CPUD-3, deixa bem claro que esse tipo de comportamento está relacionado com segmento macio derivado de poliéster. Em CPUD-3, por exemplo, a forma do pico referente à perda máxima de massa já demonstra que se aumentarmos o teor de poliéster esse pico vai gradualmente deixar de ser duplo e retornar para a forma apresentada por CPUD-1.

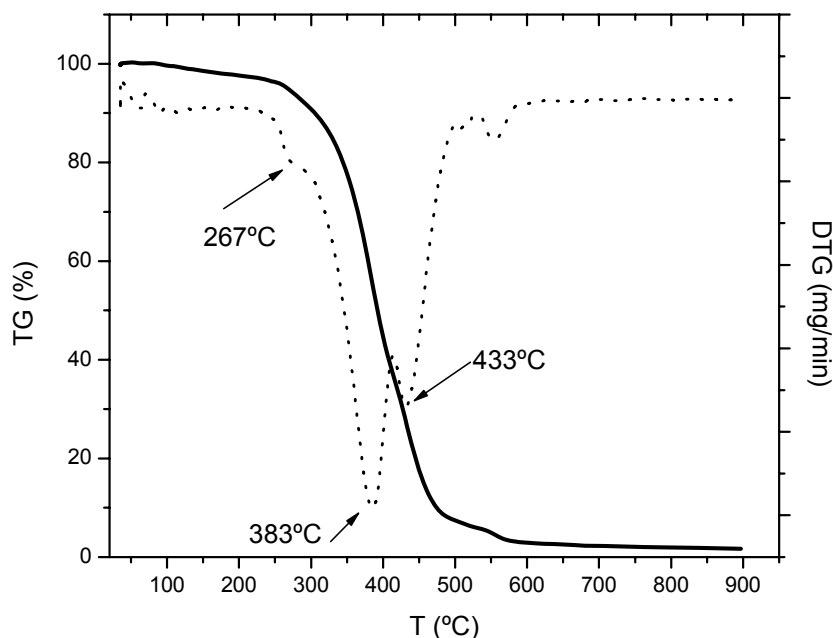


Figura VI.78- Curvas TG e DTG relativas a amostra de CPUD-3.

A Figura VI.79 que mostra as curvas TG de PUD-3 e CPUD-3 revela que o comportamento de CPUD-3 é o mesmo de CPUD-1 e CPUD-5. Ou seja, não há interferência da argila nos estágios iniciais da degradação térmica. Após a perda de cerca de 50% de massa o polímero confinado (intercalado) que está mais protegido dos processos de degradação demonstra uma estabilidade térmica um pouco maior. A Figura VI.80 ressalta, através das curvas DTG, os perfis de degradação térmica de PUD-3 e seu nanocompósito.

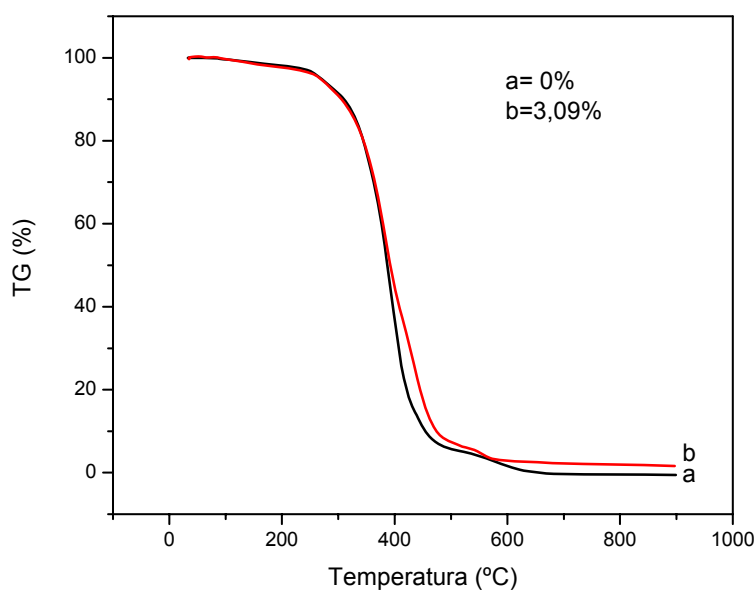


Figura VI.79- Curvas TG relativas as amostras de PUD-3 (a) e CPUD-3 (b).

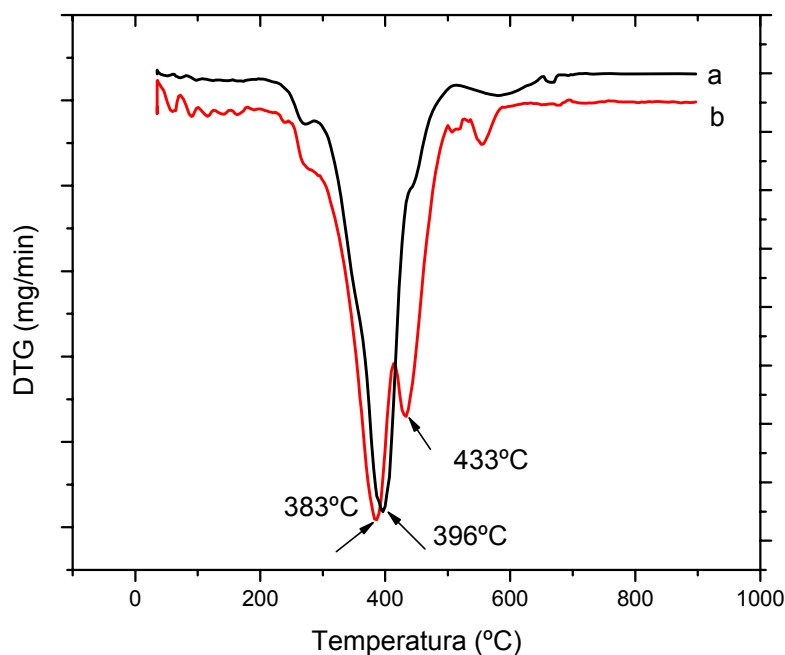


Figura VI.80- Curvas DTG relativas as amostras de PUD-3 (a) e CPUD-3 (b).

A Figura VI.81 representa as curvas TG e DTG para CPUD-7, derivado de poli(éster-éter-uretano). O perfil de degradação, evidenciado pela curva DTG, mostra a mesma forma daquelas de outros nanocompósitos cujo segmento macio é composto de poliéster. A Figura VI.82, no entanto, revela que, para essa matriz, cujo segmento macio é derivado de PCL e PEG, a argila aumenta a resistência térmica do polímero já nos estágios iniciais de degradação. Esse resultado, que ainda não tinha se manifestado, é compatível com o maior grau de intercalação do polímero conforme foi observado nos experimentos de XRD. O aumento do grau de intercalação deve ser atribuído à presença do PEG, de caráter bem mais hidrofílico que os outros polióis e, portanto, mais compatível com a argila, também hidrofílica. A Figura VI.83 evidencia esse comportamento através das curvas DTG de PUD-7 e CPUD-7.

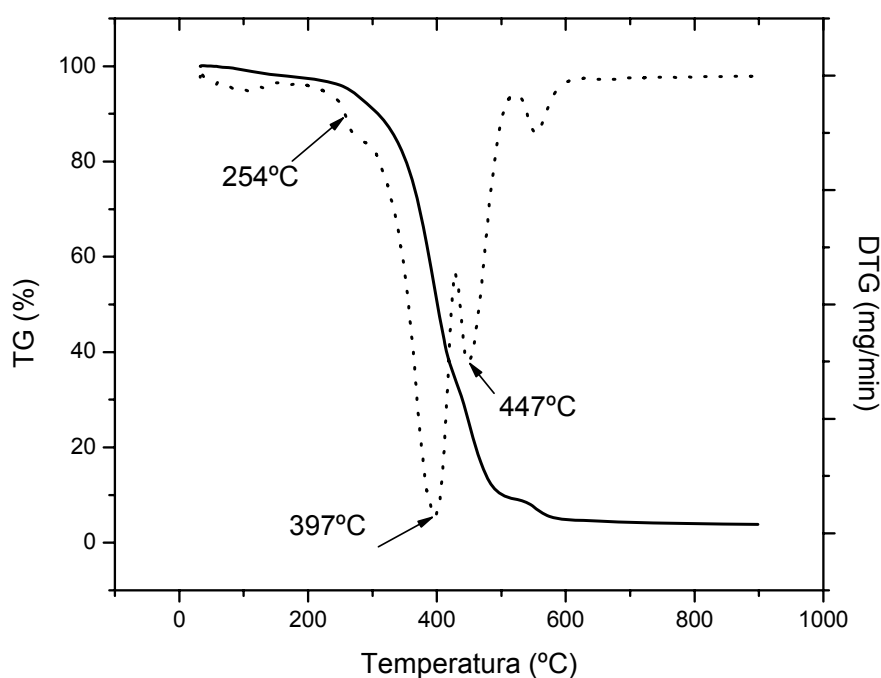


Figura VI.81- Curvas TG e DTG relativas a amostra de CPUD-7.

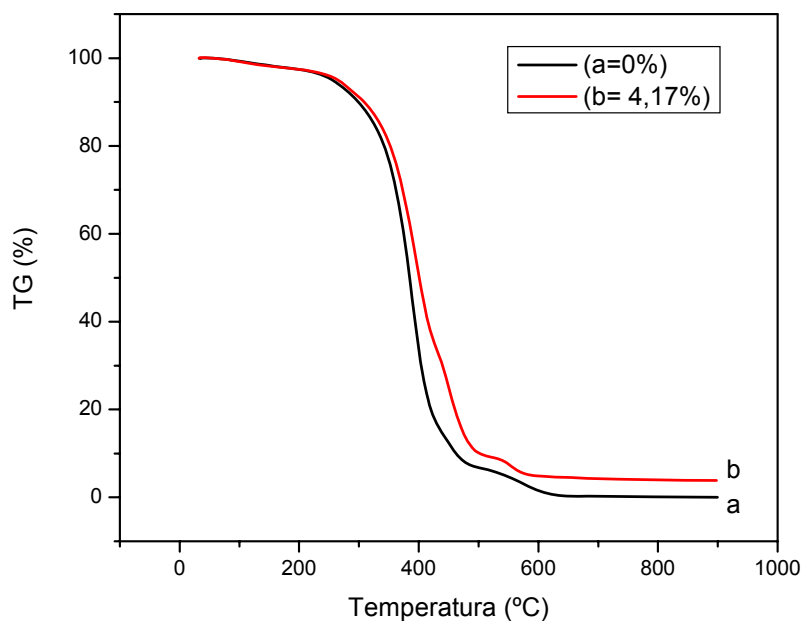


Figura VI.82- Curvas TG relativas as amostras de PUD-7 (a) e CPUD-7 (b).

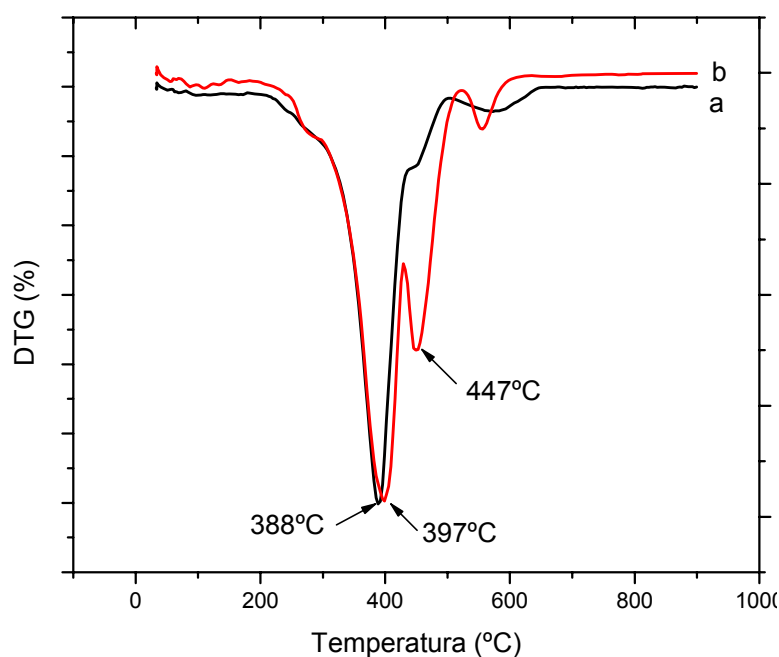


Figura VI.83- Curvas DTG relativas as amostras de PUD-7 (a) e CPUD-7 (b).

O aumento da estabilidade térmica do polímero pela inserção de partículas de argila com a geração de nanocompósitos está diretamente relacionada com o grau de intercalação de polímero que foi alcançado, que por sua vez está diretamente relacionado com a interação polímero-argila. Pode-se dizer que:

maior interação → maior intercalação + esfoliação → maior proteção

Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As propriedades térmicas dos poliuretanos e nanocompósitos foram estudadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC). DSC é uma técnica que mede a temperatura e o fluxo de calor associados com transições nos materiais em função da temperatura e tempo. Tais medidas fornecem informações quantitativas e qualitativas sobre as variações químicas e físicas que incluem processos endotérmicos/exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica. Dentre as informações específicas que podem ser obtidas estão a temperatura de transição vítrea, a temperatura de cristalização e a temperatura de fusão. A Tabela VI.21 reúne os valores para as endotermas e exotermas que puderam ser identificadas nas curvas de DSC das amostras investigadas.

Tabela VI.21- *Transições térmicas de poliuretanos e nanocompósitos determinadas por DSC*

	T_g (°C)	T₂ (°C)	T₃ (°C)	T_{f, s} (°C)
PUD-1	-78	11	107	NO
CPUD-1	-65	15	106	(29)
30B	-65	7	110	NO
PUD-5	-69	7	129	NO
CPUD-5	-77	4	NO	NO
PUD-3	-72	NO	104	NO
CPUD-3	-70	10	106	NO
PUD-7	-69	14	NO	NO
CPUD-7	-66	-24	NO	NO

Abreviaturas:

T_g: Temperatura de transição vítrea (onset).

T₂: Temperatura de transição vítrea de segmentos macios + rígidos.

T₃: Temperatura de transição vítrea dos segmentos rígidos.

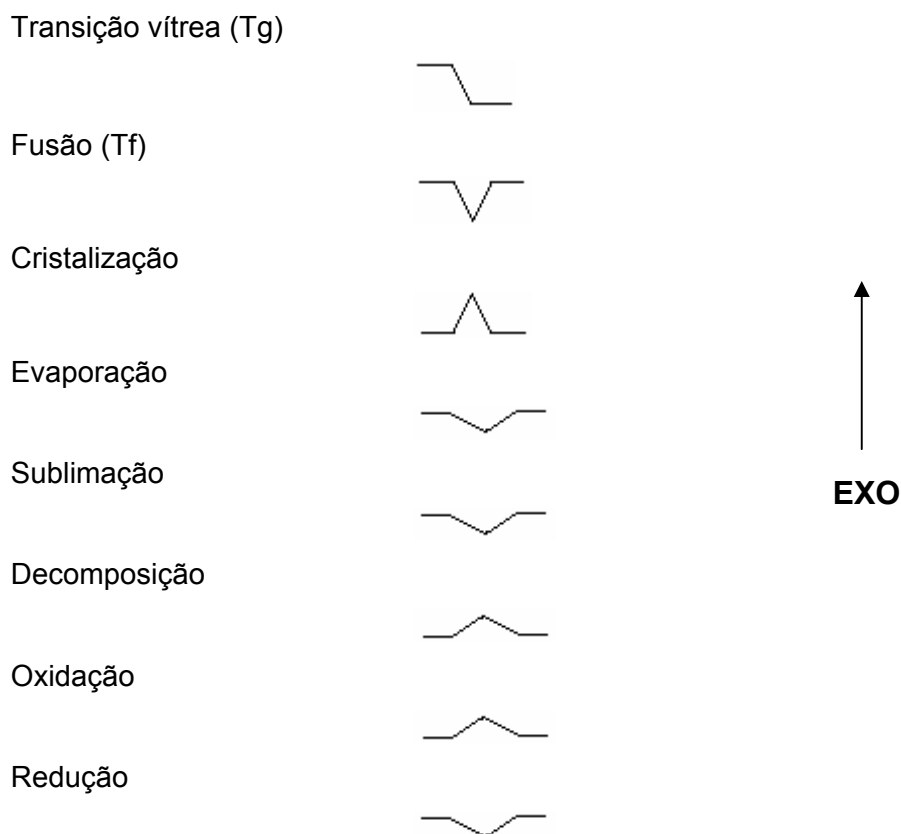
T_{f, s}: Temperatura de fusão do domínio macio.

NO: Não observado.

Com a finalidade de remover a história térmica dos materiais, sob atmosfera de hélio, as amostras foram submetidas a uma primeira varredura, com uma razão de aquecimento de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 100°C. Em seguida foram resfriadas a uma temperatura de -100°C e submetidas a uma nova varredura com a mesma taxa de aquecimento até a temperatura de 200°C. A Tabela VI.22 mostra um esquema das curvas DSC para alguns processos físico-químicos que podem ocorrer durante uma corrida de DSC.

Tabela VI.22 *Esquema de curvas características de DSC*

PROCESSO	DSC
-----------------	------------



A segunda corrida de aquecimento para a amostra de PUD-1 está representada na Figura VI.84 que mostra um perfil de curva DSC característico de poliuretano. Segundo Subramani et al. (2004-b), a T_g de elastômeros de poliuretano depende muito do grau de mistura dos domínios macio e rígido. Geralmente, a ocorrência de misturas de fases produz aumento da T_g dos segmentos macios e redução da T_g dos segmentos rígidos. A T_g assinalada é referente aos segmentos macios. Observa-se novamente uma queda da linha base e, portanto, é possível que exista uma segunda T_g em 11°C , que foi assinalada como T_2 , correspondente aos segmentos macios misturados com segmentos rígidos.

Segundo Chattopadhyay et al. (2006), o PPG (segmento macio de PUD-1) é de natureza atática e, portanto, teria características de polímero amorfo. Esse fato pode justificar a ausência de uma endoterma de fusão dos segmentos macios. Além disso, uma terceira T_g em 107°C (T_3), pode ser atribuída aos segmentos rígidos.

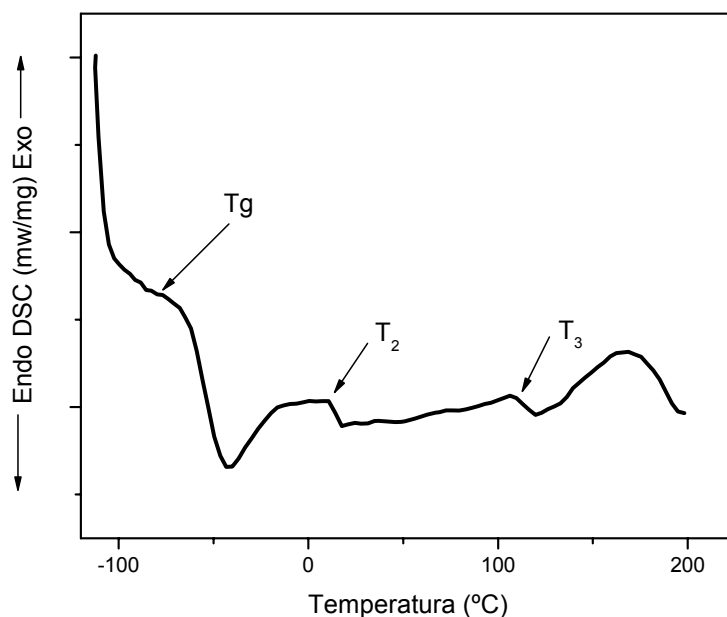


Figura VI.84- Curva DSC referente ao 2º aquecimento da amostra de PUD-1.

A segunda varredura da amostra de PUD-5 está apresentada na Figura VI.85. Segundo Rosa et al. (2003) a PCL, que compõe os segmentos macios do PUD-5, é altamente cristalino, possui uma Tg entre -60 e -70°C e se funde a aproximadamente 60°C. A Tg encontrada é compatível com o valor reportado o que, segundo Versteegen et al. (2006), indica a ausência de mistura de fases entre as fases macia e rígida. No caso da amostra de PUD-5 não foi observada a endoterma de fusão dos segmentos macios, provavelmente devido à baixa massa molar da PCL utilizada para formar os segmentos macios ($M_n < 2000$).

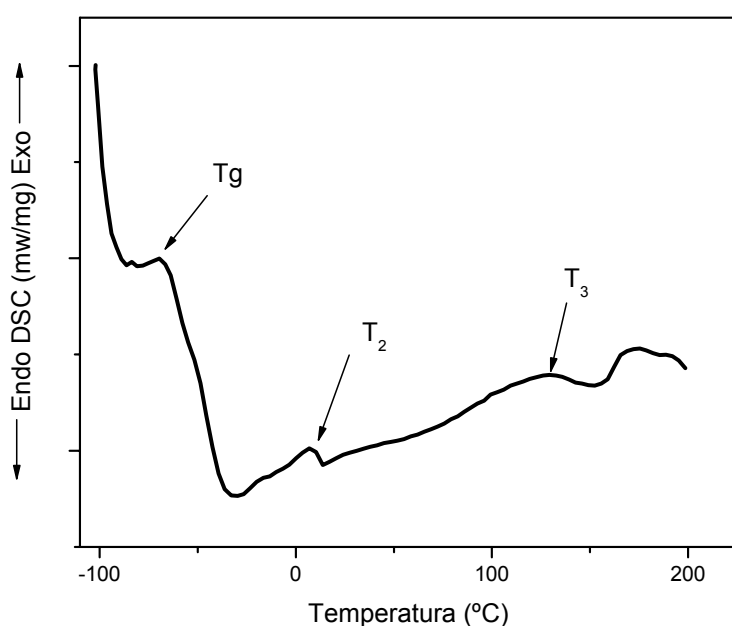


Figura VI.85- Curva DSC referente ao 2º aquecimento da amostra de PUD-5.

A Figura VI.86 ressalta as diferenças nas curvas de DSC correspondentes à segunda varredura das amostras de PUD-1 e PUD-5. A T_g do elastômero de poliuretano derivado de poliál-poliéster (PUD-5) (-69°C), mais alta que a T_g do elastômero de poliuretano derivado de poliál-poliéter (PUD-1) (-78°C), é devido a maior flexibilidade da cadeia com ligações éter comparada à cadeia com ligações éster. A temperatura T_3 mais alta que aquela da amostra PUD-1 pode significar um domínio rígido com maior conteúdo de ligações de hidrogênio conforme ficou evidenciado nos experimentos de FTIR.

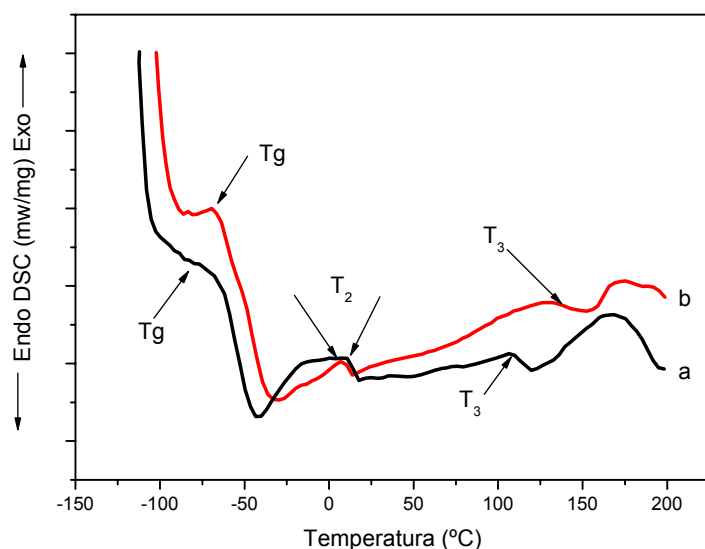


Figura VI.86- Curvas DSC referentes ao 2º aquecimento das amostras de PUD-1 (a) e PUD-5 (b).

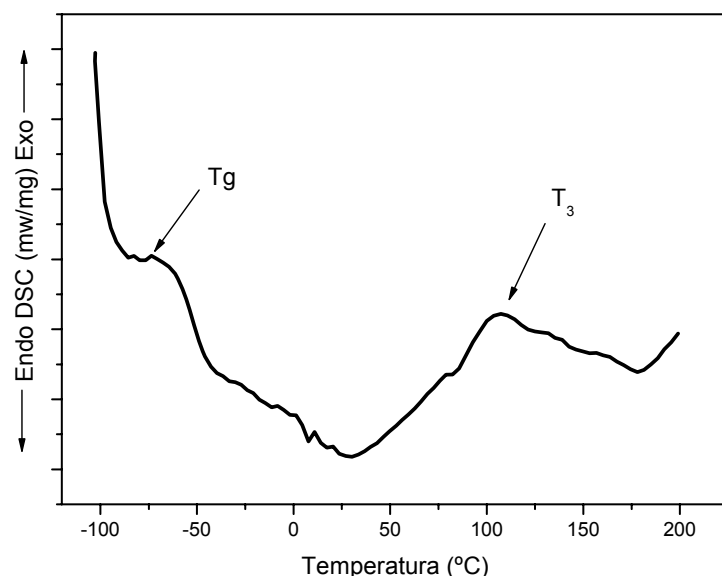


Figura VI.87- Curvas DSC referentes ao 2º aquecimento da amostra de PUD-3.

A Figura VI.87 mostra a curva de DSC referente à amostra de poli(éter-éster-uretano) (PUD-3). A curva referente a essa amostra não evidenciou T_2 , atribuída à mistura de segmentos macios com segmentos rígidos. Esse resultado sugere que os domínios rígido e macio estão mais segregados e que de alguma forma a presença dos dois tipos de segmentos macios (poliéster e poliéter) no domínio macio contribuiu para que a amostra de PUD-3 apresentasse uma morfologia de separação de fases mais acentuada que PUD-1 ou PUD-5. A Figura VI.88 em que a curva de DSC referente à

amostra de poli(éter-éster-uretano) (PUD-3) aparece entre PUD-1 e PUD-5, ressalta que a interação entre os dois tipos de segmentos macios, poliéter e poliéster, gerou um poliuretano com uma Tg muito próxima aos outros dois poliuretanos.

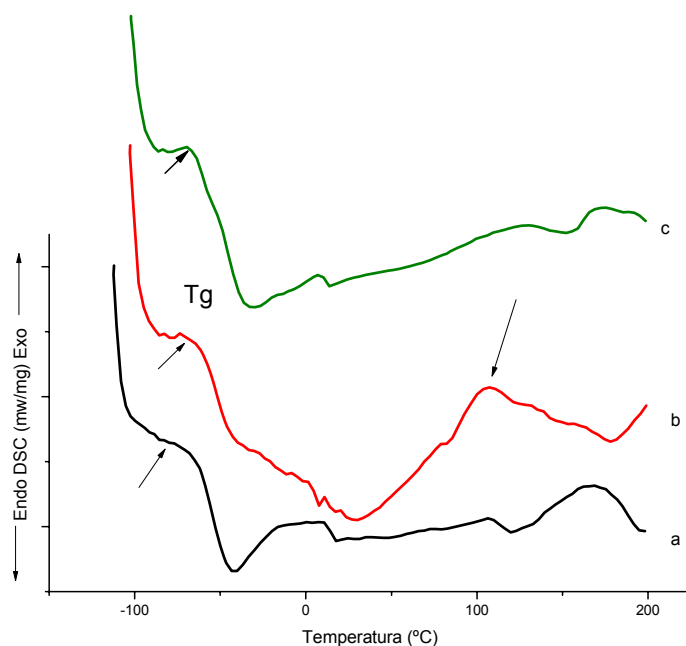


Figura VI.88- Curvas de DSC referentes ao 2º aquecimento das amostras de PUD-1 (a), PUD-3 (b) e PUD-5 (c).

A Figura VI.89, representa a segunda varredura de DSC de PUD-7 (PCL/PEG). Segundo Chattopadhyay et al. (2006), a natureza hidrofílica do PEG derivada de sua alta razão O/C, dá origem a poliuretanos com maior tendência à mistura de fases do que poliuretanos derivados de PPG e por analogia do que aqueles derivados de PCL, que é um polímero de caráter hidrofóbico. Com estes argumentos pode-se sugerir que T_2 em valor um pouco acima do valor atribuído PUD-5, apesar de terem a mesma Tg, seria resultado de um conteúdo maior de segmentos rígidos dissolvidos nos segmentos macios. Ao passo que T_2 em torno de 44°C, ficaria relacionada com a imiscibilidade entre os dois tipos de polióis que formam o domínio macio da amostra de PUD-7. Nesse caso segmentos de PEG mais hidrofílicos poderiam estar mais misturados com segmentos rígidos polares justificando o aumento da Tg. A ausência de um evento que caracteriza a fusão do PEG (polímero cristalino) foi atribuída ao baixo teor de segmentos desse poliéter no domínio macio, insuficiente para que ocorra cristalização.

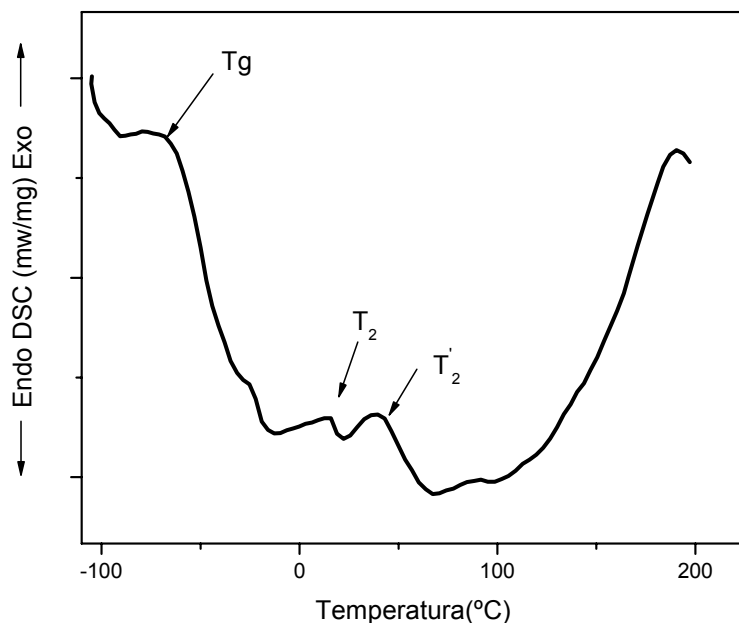


Figura VI.89- Curva de DSC referente ao 2º aquecimento da amostra de PUD-7.

Figura VI.90 ressalta as diferenças encontradas entre PUD-5 e PUD-7.

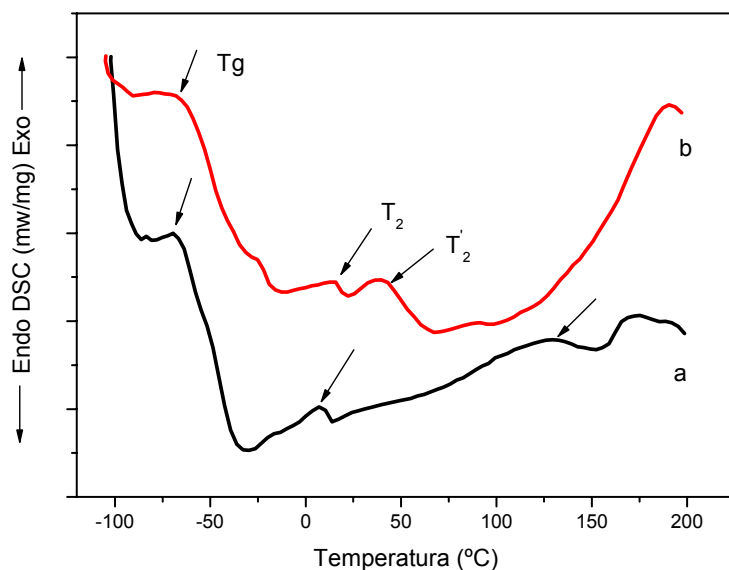


Figura VI.90- Curvas DSC referente ao 2º aquecimento das amostras de PUD-5 (a) e PUD-7 (b).

Os experimentos de DSC para os nanocompósitos foram utilizados para a observação de deslocamentos das propriedades térmicas e também possíveis alterações morfológicas do poliuretano causadas pela presença da argila. A Figura VI.91 mostra a segunda varredura de DSC de CPUD-1. Segundo Xiong (2004), a T_g de nanocompósitos intercalados é influenciada por fatores tais como dispersão e arranjo da argila na matriz do polímero, natureza do modificador orgânico e teor de argila. Em relação ao polímero puro (PUD-1) a T_g foi deslocada para uma temperatura mais alta. Esse comportamento pode ser atribuído às cadeias de polímero, confinadas entre as camadas de argila, que tenderiam a aumentar a T_g diminuindo a dinâmica segmental dessas cadeias. A endoterma referente à T_2 , que ficou um pouco acima daquela de PUD-1, sugere um evento de fusão referente aos segmentos macios. É possível que as partículas de argila estejam servindo de agentes

nucleantes para a cristalização dos segmentos macios. Apesar disso, do mesmo modo que em PUD-1, T_2 foi atribuída a T_g dos segmentos macios com segmentos rígidos dissolvidos. Nesse caso esse deslocamento para uma temperatura um pouco mais alta pode ser atribuído ao aumento de segmentos rígidos dissolvidos no domínio macio, caracterizando então um aumento da miscibilidade entre as microfases devido à presença da argila.

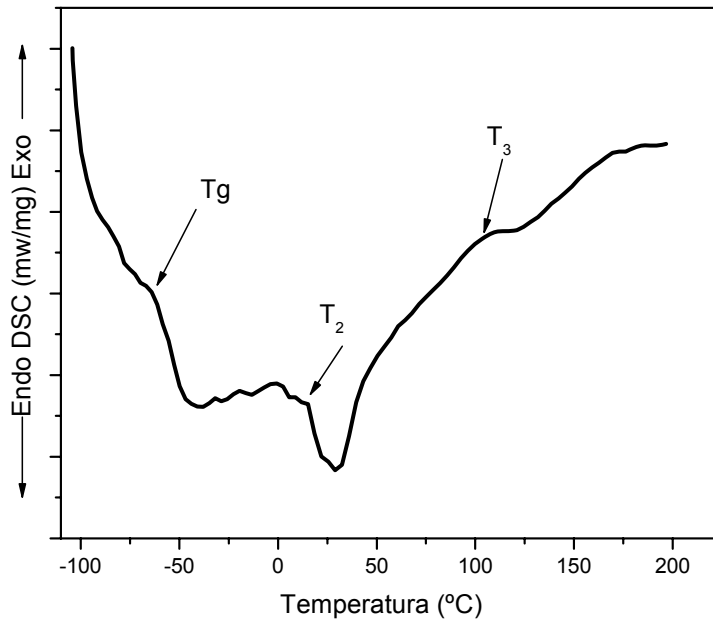


Figura VI.91- Curva de DSC referente ao 2º aquecimento da amostra de CPUD-1.

A Figura VI.92 ressalta as diferenças entre PUD-1 e CPUD-1 na segunda varredura de DSC.

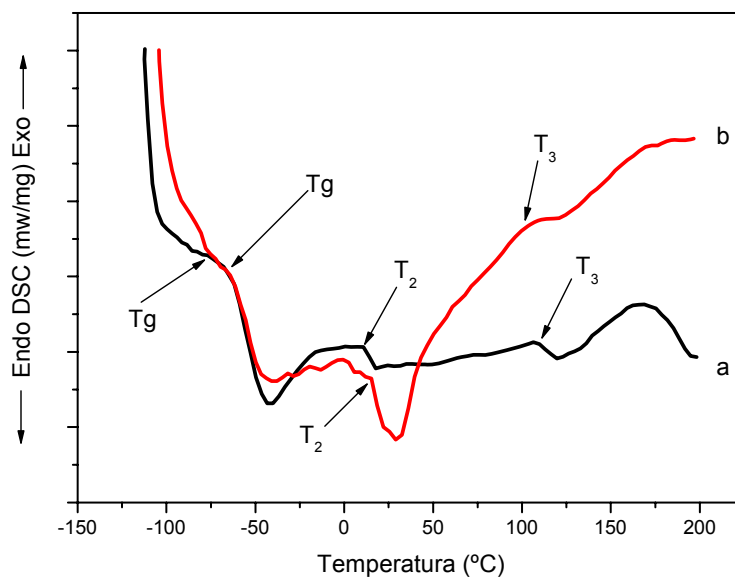


Figura VI.92- Curvas DSC referente ao 2º aquecimento das amostras de PUD-1 (a) e CPUD-1 (b).

A Figura VI. 93, que pode ser comparada com a Figura VI.91, destaca a diferença de comportamento térmico quando se utiliza a MMT reativa organófila. O valor da T_g encontrado para CPUD-1 30B foi o mesmo daquele de CPUD-1. Este resultado não está de acordo com Xiong et al. (2004), que atribuíram o deslocamento da T_g para valores mais altos no caso de argilas organófilas, à maior interação dessas argilas com polímero. No caso de CPUD-1 e CPUD-1 30B, o valor da T_g parece estar mais relacionado com a dispersão da argila na matriz. Embora os experimentos de XRD tenham demonstrado um maior grau de intercalação de CPUD-130B do que CPUD-1, esta diferença parece não ter sido suficiente para interferir no valor da T_g .

A Figura VI.94 compara o comportamento térmico entre CPUD-1 que utilizou a MMT pura e CPUD-1 que utilizou a MMT reativa organófila. Essa figura demonstra que os eventos térmicos marcados na curva de CPUD-1 30B são mais acentuados do que em CPUD-1. Essa observação indica um sistema mais organizado em CPUD-130B do que em CPUD-1. A temperatura T_2 mais baixa do que em CPUD-1 sugere menor teor de segmentos rígidos dissolvidos no domínio macio.

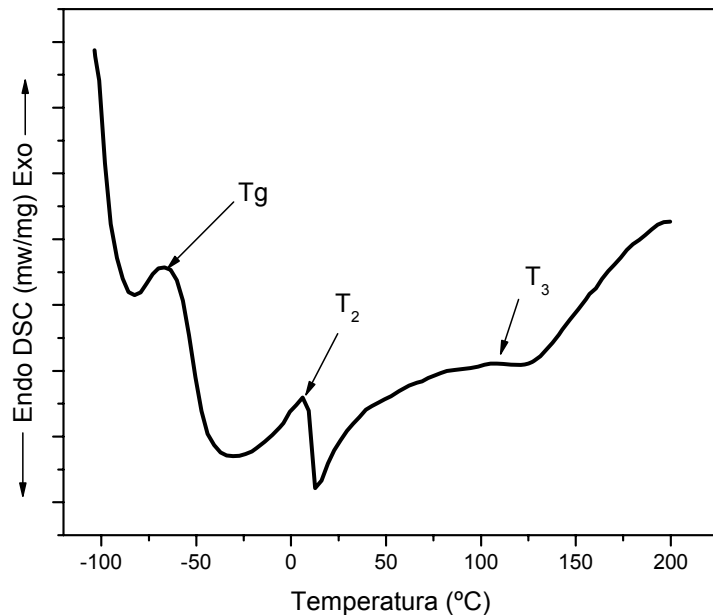


Figura VI.93- Curvas DSC referente ao 2º aquecimento da amostra CPUD-1 30B.

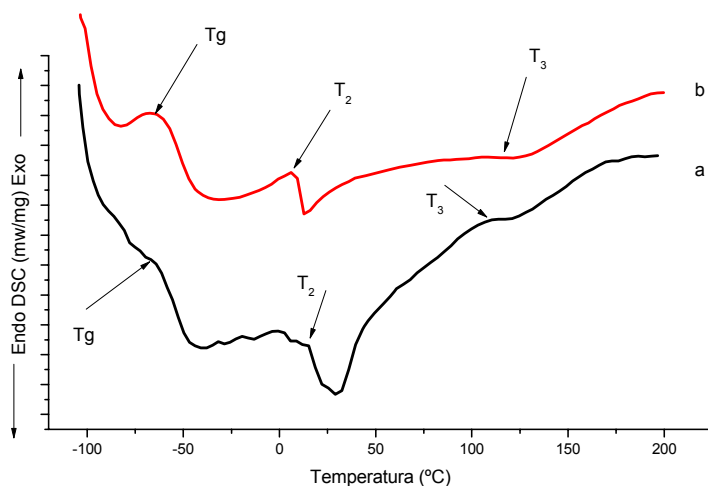


Figura VI.94- Curvas DSC referentes ao 2º aquecimento das amostras de CPUD-1 (a) e CPUD-1 30B (b).

A Figura VI.95, que representa a segunda varredura de DSC para o nanocompósito CPUD-5, mostra que a presença da argila promoveu alterações na morfologia de PUD-5 que se refletiram no seu comportamento térmico. O valor da T_g para o nanocompósito ficou mais baixo que aquele do polímero puro. Esse resultado é surpreendente, mas não é inédito. Xiong et al. (2004) investigando o comportamento térmico de nanocompósitos de poliuretano e montmorilonita observaram o mesmo comportamento que foi atribuído à falta de interação entre o polímero e a argila. Uma possibilidade seria a redução das ligações de hidrogênio do tipo segmento rígido-segmento macio devido à presença da argila, tendo como consequência o aumento da mobilidade das cadeias dos segmentos macios. Nos experimentos de FTIR foi observada uma redução da porcentagem de grupos N-H ligados dos segmentos rígidos com a presença da argila. Se a porcentagem de ligações de hidrogênio for do tipo segmento rígido-segmento macio, a redução da T_g no nanocompósito ficaria justificada. No caso de PUD-1/CPUD-1, no entanto, a T_g do nanocompósito se comportou de maneira oposta, possivelmente devido a maior interação da argila com os segmentos macios.

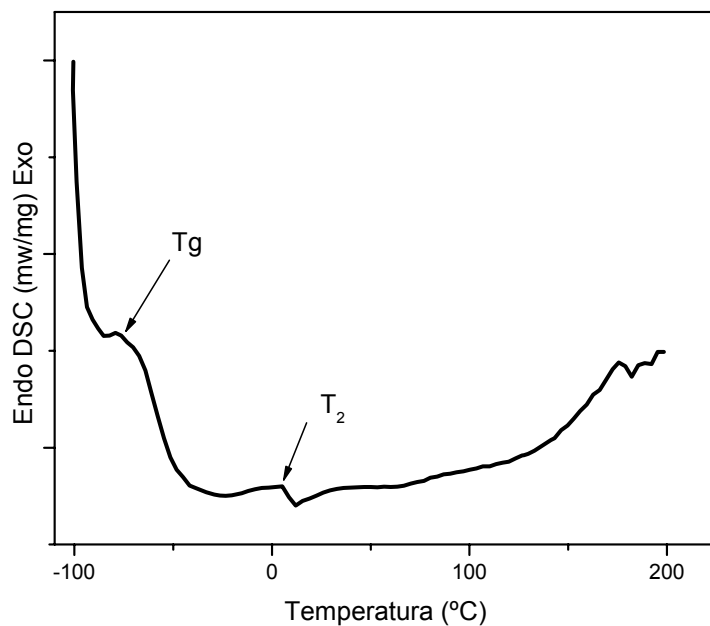


Figura VI.95- Curvas DSC referentes ao 2º aquecimento das amostras de CPUD-5.

A Figura VI.96 compara o perfil das curvas de DSC do polímero puro e nanocompósito para as amostras de PUD-5 e CPUD-5.

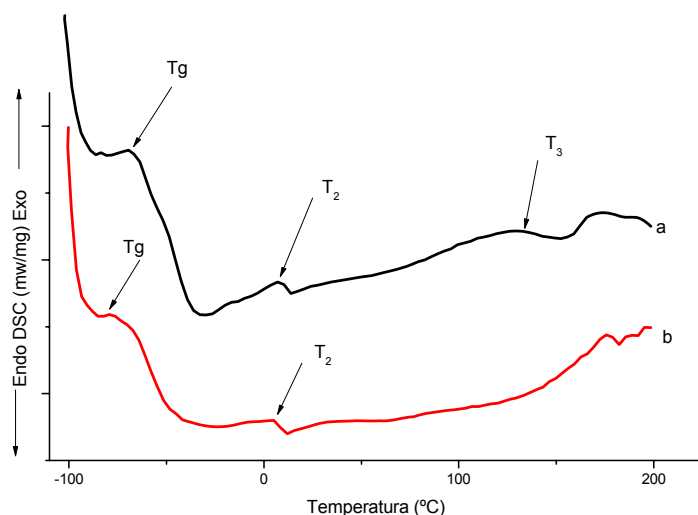


Figura VI.96- Curvas DSC referentes ao 2º aquecimento das amostras de PUD-5 (a) e CPUD-5 (b).

O perfil da curva de CPUD-3 (Figura VI.97) sugere que a argila introduziu uma terceira Tg (T'₂) em torno de 50°C que poderia representar uma imiscibilidade dentro do próprio domínio macio devido à presença dos dois tipos de polióis e que foi acentuada pela presença da argila. Nesse caso pode-se atribuir T'₂ aos segmentos macios, provavelmente formados pelo poliéter, mais compatíveis com a argila, que tiveram a Tg aumentada devido ao efeito de confinamento.

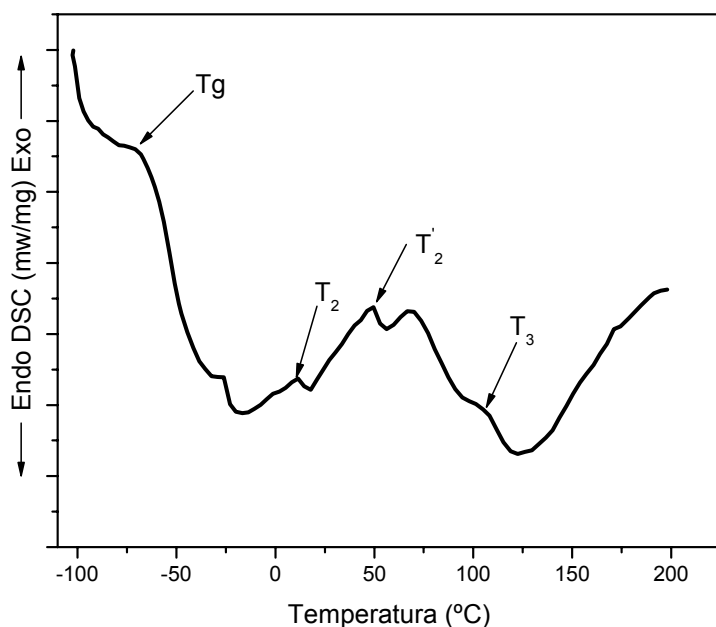


Figura VI.97- Curva DSC referente ao 2º aquecimento da amostra de CPUD-3.

A Figura VI.98 que resalta o efeito da argila nas transições térmicas de PUD-3 (PPG e PCL) apresenta as curvas DSC de PUD-3 e CPUD-3.

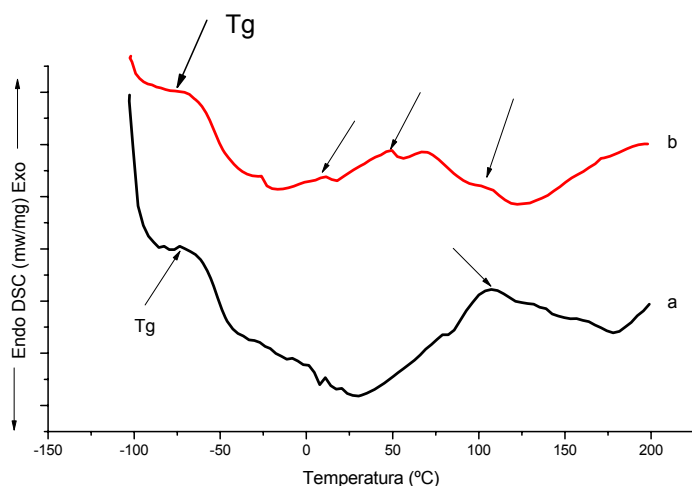


Figura VI.98- Curvas DSC referentes ao 2º aquecimento das amostras de PUD-3 (a) e CPUD-3 (b).

A curva referente à segunda varredura da amostra CPUD-7 encontra-se representada na Figura VI.99.

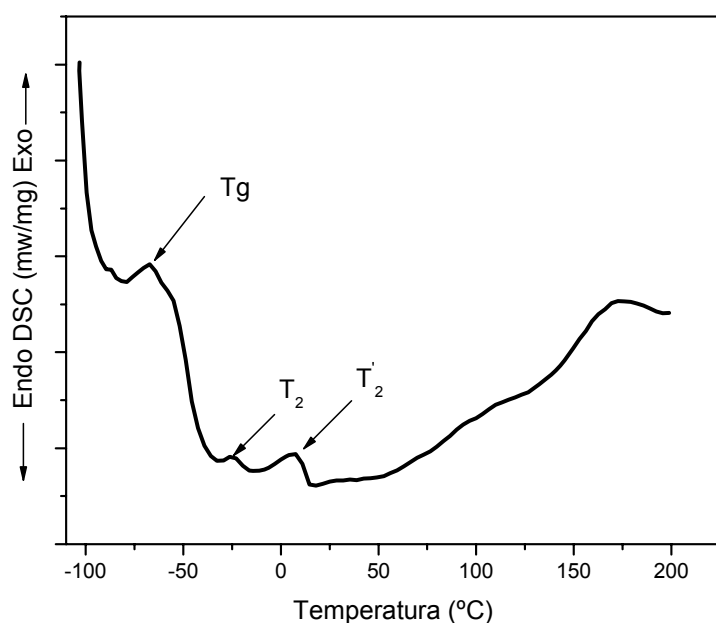


Figura VI.99- Curva DSC referente ao 2º aquecimento da amostra de CPUD-7.

Em relação a esta figura a observação mais evidente é que a presença das partículas de argila deslocou T₂ e T'₂ para temperaturas mais baixas. É provável que a presença das partículas da argila tenha desorganizado ainda mais um sistema que já apresentava uma certa imiscibilidade dentro do domínio macio, podendo inclusive ter rompido ligações de hidrogênio do tipo segmento rígido-segmento macio contribuindo para o aumento da miscibilidade das microfases. Por outro lado, o valor da Tg em uma temperatura ligeiramente mais alta que o polímero puro, reflete a redução da dinâmica segmental das cadeias dos segmentos macios que pode ser atribuída ao confinamento dessas cadeias derivado de um processo de intercalação mais eficiente, devido ao caráter hidrofílico do PEG que possui maior compatibilidade com a argila. A Figura VI.100 ressalta as diferenças encontradas nas curvas de DSC para as amostras de PUD-7 e CPUD-7.

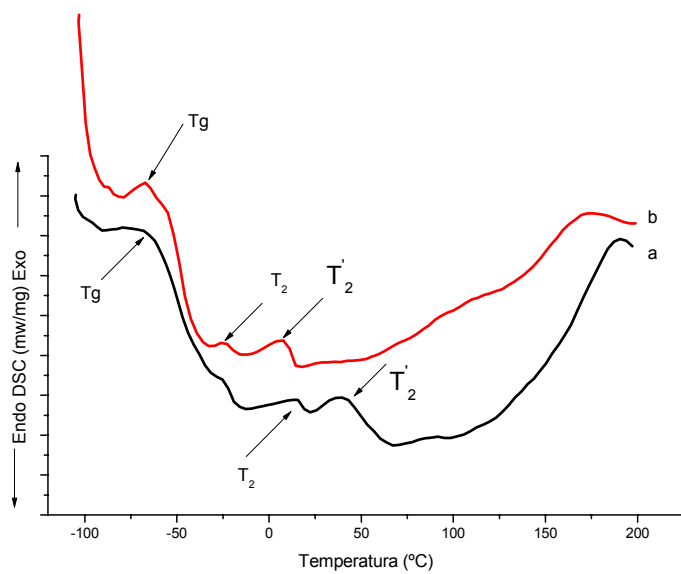


Figura VI.100- Curvas DSC referentes ao 2º aquecimento das amostras de PUD-7 (a) e CPUD-7 (b).

VI.5.6- Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de poliuretanos segmentados são largamente influenciadas pela morfologia desses polímeros. De modo geral, o módulo é determinado pelas características do domínio rígido ao passo que o domínio macio tem influência na natureza elástica. Segundo Miller et al. (1985), o comportamento mecânico de elastômeros termoplásticos durante um teste de tração está relacionado com parâmetros tais como tamanho, cristalinidade, e interconectividade dos domínios rígidos bem como a natureza da interface e também a presença de segmentos rígidos no domínio macio (mistura de fases), além da habilidade dos segmentos macios se cristalizarem quando submetidos à deformação. O aumento do grau de ligações de hidrogênio entre as cadeias, por exemplo, levam à formação de filmes mais rígidos.

A Tabela VI.23 reúne os valores de módulo, tensão na ruptura e alongamento na ruptura que foram coletados durante os ensaios mecânicos das diversas amostras.

Tabela VI.23- *Propriedades mecânicas de poliuretanos e nanocompósitos*

Amostra	Módulo (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PUD-1	24	33	1457
PUD-2	28	34	1372
PUD-3	20	43	1452
PUD-4	27	41	1225
PUD-5	21	50	1183
PUD-6	125	33	944
PUD-7	34	7	877
PUD-8	48	27	957
CPUD-1	133	22	725
CPUD-130B	102	24	1150
CPUD-1 (1%)	56	39	1194
CPUD-1 controle	165	14	574
CPUD-5	206	36	645
CPUD-6	333	25	503
CPUD-7	222	10	445
CPUD-1Bragel	51	14	942
CPUD-1 Argel	49	17	932
CPUD-1 Volclay	83	18	866

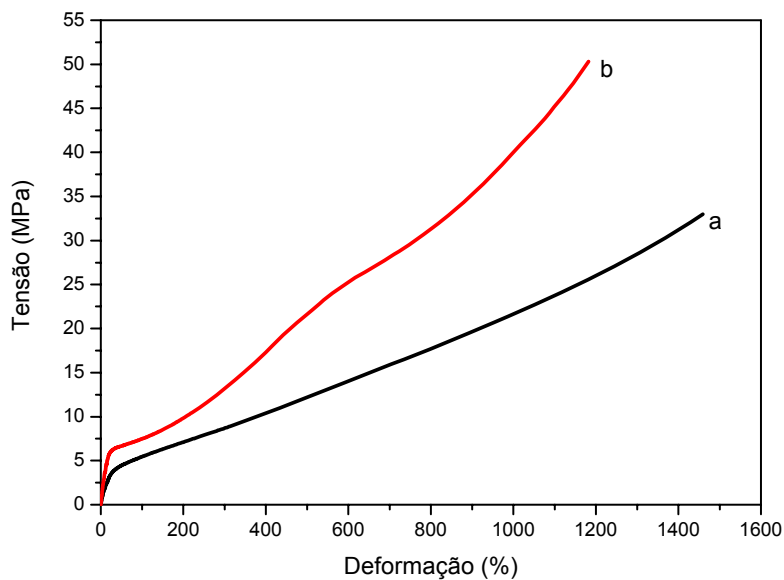


Figura VI.101- Curvas tensão-deformação das amostras de PUD-1 (a) e PUD-5 (b).

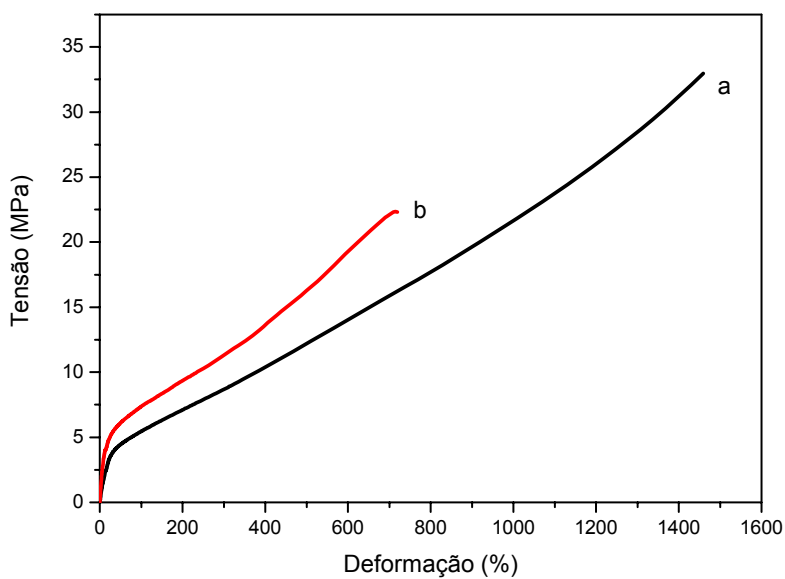


Figura VI.102- Curvas tensão-deformação das amostras de PUD-1 (a) e CPUD-1 (b).

A Figura VI.103 mostra como as partículas de argila atuam no poli(éster-uretano) (PUD-5) de maneira similar a PUD-1 (Figura VI.102).

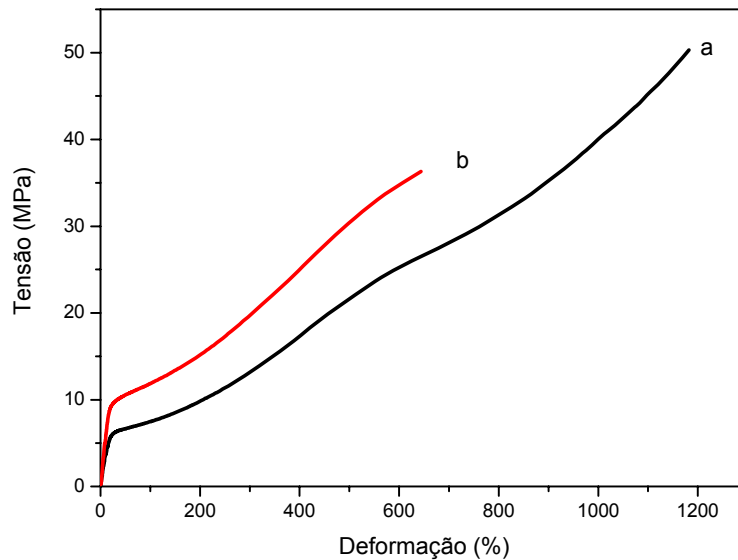


Figura VI.103- Curvas tensão-deformação das amostras de PUD-5 (a) e CPUD-5 (b).

A Figura VI.104 ressalta como a argila reativa atua de modo diferente nas propriedades mecânicas do mesmo polímero. O aumento da interação argila-polímero gerou um nanocompósito de módulo mais alto sem perda da resistência e elasticidade. Tien et al. (2001) encontraram em seus experimentos de FTIR com nanocompósitos de poliuretano e argila, valores para o índice de ligações de hidrogênio de carbonilas (R) menores para as argilas reativas. Os autores atribuíram esse resultado à melhor dispersão da argila que criava uma área interfacial poliuretano-silicato maior e que por sua vez retardava de maneira mais acentuada a formação de ligações de hidrogênio nos segmentos rígidos. Por outro lado, os resultados das propriedades mecânicas foram compatíveis com os resultados apresentados na Figura VI.104.

Pode-se concluir que o mecanismo pelo qual a argila proporciona o aumento das propriedades do polímero está ligado principalmente ao grau de dispersão e principalmente a sua capacidade de se manter esfoliada na matriz. Conforme visto nos experimentos de difração de raios-X, nos nanocompósitos que utilizaram o processo de esfoliação da argila pela água ficou indicada a ocorrência de reagregação das partículas de argila durante o processo de formação do filme. Neste caso, as partículas de argila estariam agindo como microcargas justificando o comportamento apresentado pelas curvas de CPUD-1 e CPUD-5.

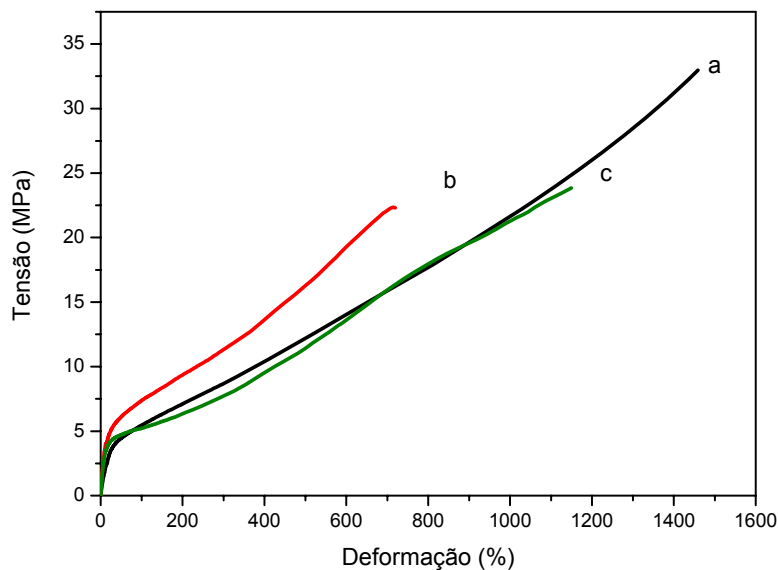


Figura VI.104- Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-1 (a) e CPUD-1 (b) e CPUD-130B (c).

A Figura VI.105, na qual CPUD-1-controle apresenta as propriedades mecânicas mais baixas, deixa claro a importância da esfoliação da argila no desempenho dos nanocompósitos. No caso do nanocompósito (c) da curva, a argila foi simplesmente misturada ao polímero sem antes ter sido esfoliada pela água.

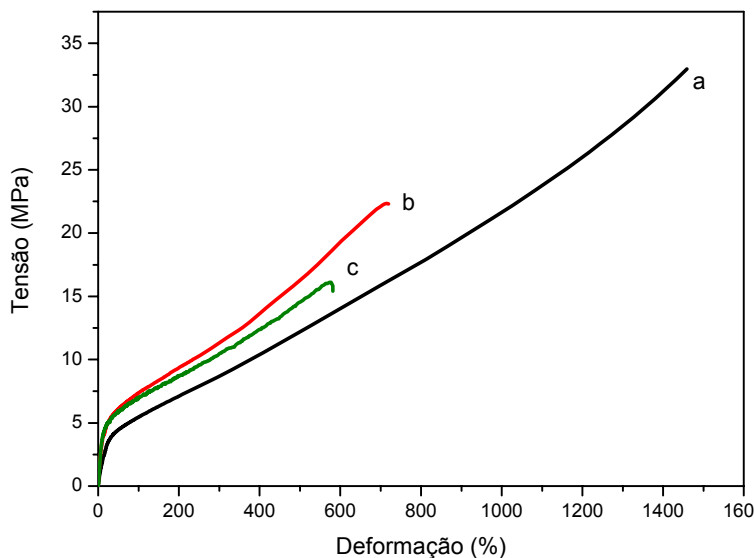


Figura VI.105- Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-1 (a), CPUD-1 (b) e CPUD-1-controle (c).

A Figura VI.106 demonstra que a redução do teor de argila conseguiu conter o processo de reagregação da argila que conseguiu então promover um aumento significativo no módulo de PUD-1 e também da tensão na ruptura apresentando uma redução não tão significativa do alongamento. A grande vantagem dos nanocompósitos em relação aos compósitos convencionais é que os primeiros conseguem promover aumentos no módulo e resistência sem perder as características

elásticas do polímero original. Esses testes mecânicos estão enfatizando que isso só é possível quando se consegue uma esfoliação razoável da argila e essa esfoliação também está relacionada com o teor de argila que foi empregado.

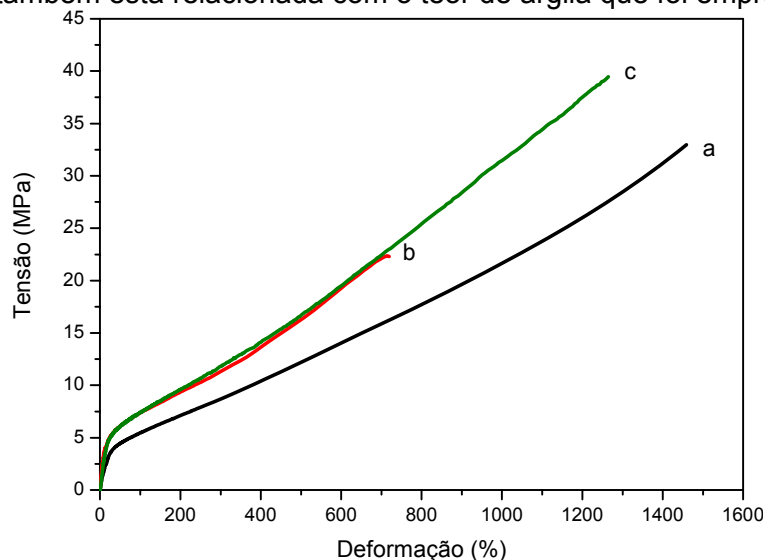


Figura VI.106- Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-1 (a), CPUD-1 (b) e CPUD-1-1% (c).

A Figura VI.107, referente aos poliuretanos cujo poliéter do segmento macio foi gradativamente substituído por PCL, mostra que a amostra de PUD-3 com composição intermediária apresentou um resultado compatível com os experimentos de SAXS, cujo valor da integral (I), que serve de parâmetro para o grau de separação de micro-fases, foi bem maior para PUD-3. Geralmente uma maior separação de microfases em polímeros segmentados está associada com alto desempenho nas propriedades mecânicas. Pode-se sugerir que, apesar da possível incompatibilidade entre os dois tipos de segmentos macios na amostra PUD-3, existe também uma soma de propriedades devido à presença dos dois tipos de segmentos macios.

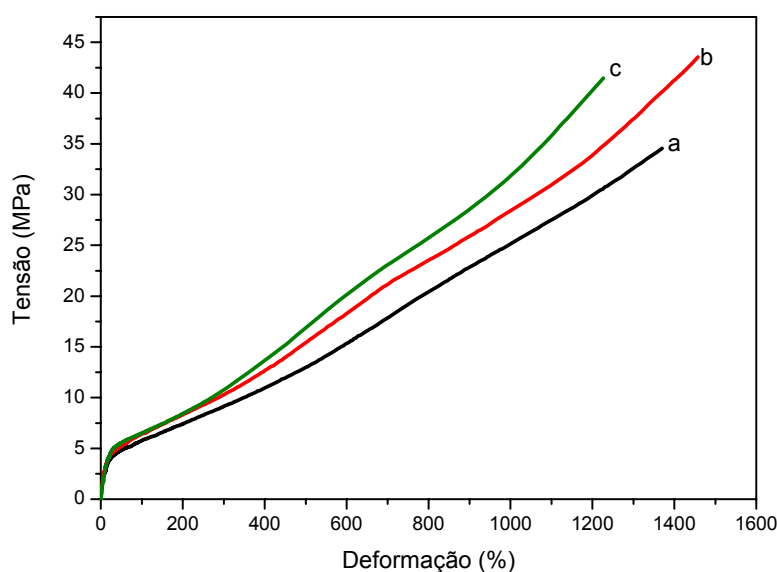


Figura VI.107- Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-2 (a), PUD-3 (b) e PUD-4 (c).

A Figura VI.108 mostra que a introdução de PEG nos segmentos macios, feita com o intuito de aumentar as propriedades de degradação, reduz as propriedades mecânicas do poliuretano. Esse resultado está de acordo com Guan et al. (2004), que ao incorporarem PEG nos segmentos macios de seus poli(éster-éter-uréia-uretano)'s, obtiveram redução no módulo inicial, resistência à tração e resistência à ruptura. Também Yeganeh et al. (2005) se referiram às propriedades mecânicas de poliuretanos derivados de PEG como “pouco fascinantes”.

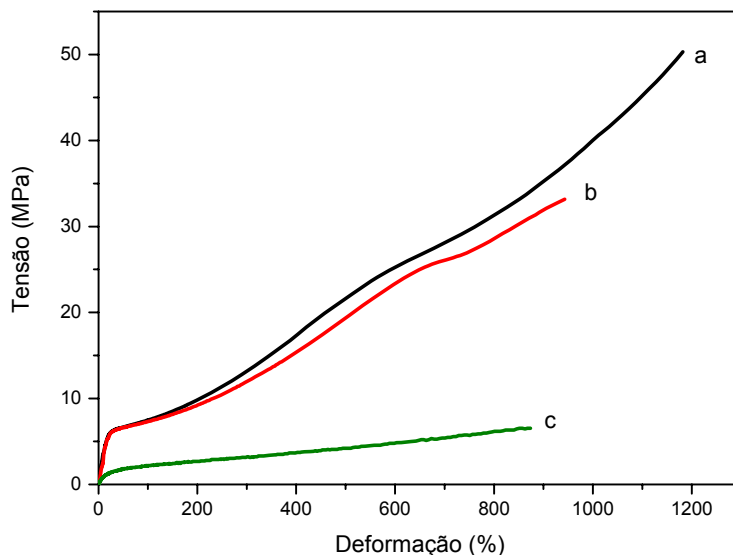


Figura VI.108- Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-5 (a), PUD-6 (b) e PUD-7 (c).

A Figura VI.109 mostra o efeito da argila nos poliuretanos com PEG no segmento macio. Pode-se observar que no caso de PUD-7/CPUD-7, ao contrário dos outros compósitos, a argila consegue proporcionar um pequeno ganho de resistência ao polímero puro. Esse resultado pode ser atribuído ao aumento da hidrofília dos segmentos macios tornando-os mais compatíveis com a argila também hidrofílica.

A Figura VI.110 compara como o nanocompósito derivado de PUD-1 (CPUD-1) se comporta em termos de propriedades mecânicas quando a montmorilonita pura é substituída por três tipos de bentonita. De modo geral a bentonita demonstrou menor capacidade em alterar o módulo, preservando mais a elasticidade original do polímero. Esse resultado pode ser decorrente da presença na bentonita de outros argilo-minerais sem propriedade de intercalação e que são considerados como impurezas. Também a tensão na ruptura foi menor do que em CPUD-1, porém essa redução não foi tão acentuada. Tal resultado é bastante interessante para aplicações que não demandem aumentos acentuados de módulo. Em relação a montmorilonita pura, que é uma matéria prima importada de alto custo, a redução da tensão na ruptura é pequena.

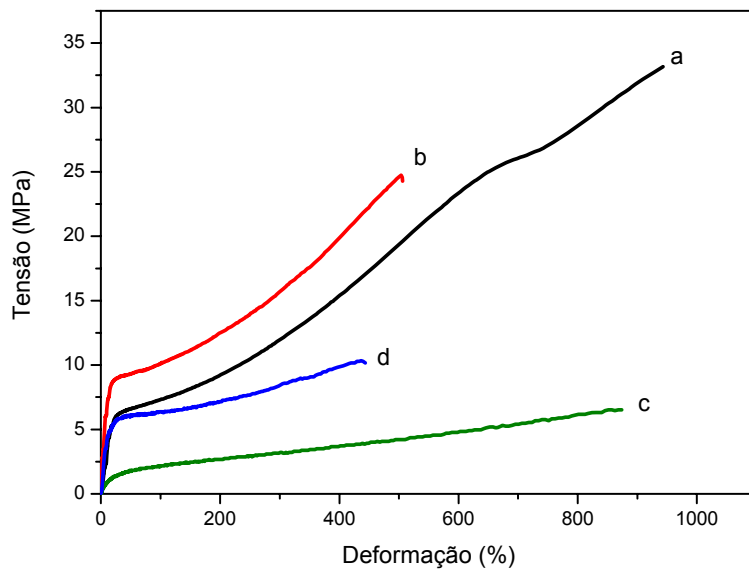


Figura VI.109- Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-6 (a) e CPUD-6 (b); PUD-7 (c) e CPUD-7 (d).

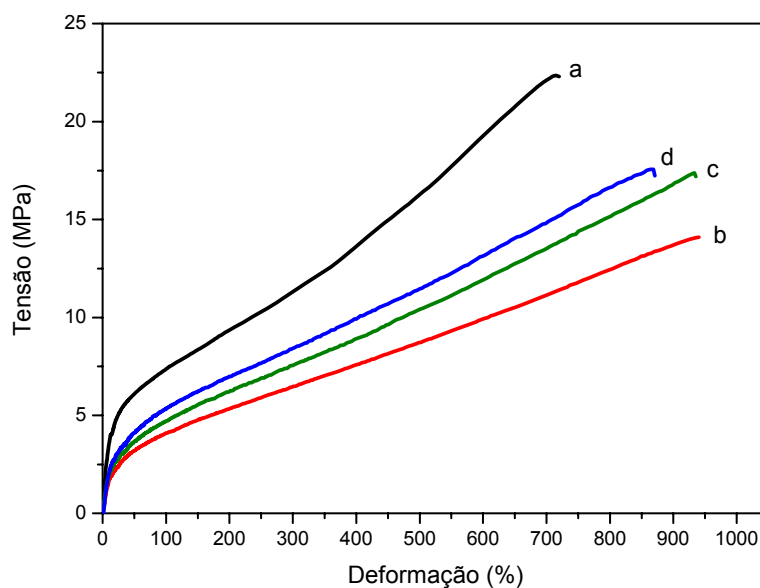


Figura VI.110- Curvas tensão-deformação para as amostras de CPUD-1 com: MMT pura (a), Bragel FF (b), Argel (c) e Volclay (d).

Em vista dos resultados apresentados na Figura VI.110, a bentonita nacional (Bragel) foi submetida a um tratamento com um surfactante tri-hidroxilado* cujo objetivo foi aumentar a compatibilidade poliuretano/argila. O resultado do teste mecânico do nanocompósito produzido com essa bentonita tratada aparece na Figura VI.111 e revela um aumento da resistência do material com a bentonita tratada.

Em poliuretanos que visam aplicações biomédicas deve-se ter bastante cautela na escolha dos blocos que irão compor tal polímero, visto que deverão ser inseridos em organismos vivos. A Figura VI.112 apresenta o resultado da substituição do extensor

de cadeia convencional (hidrazina) em PUD-5 por outro biocompatível (putrescina) (Guelcher, 2005).

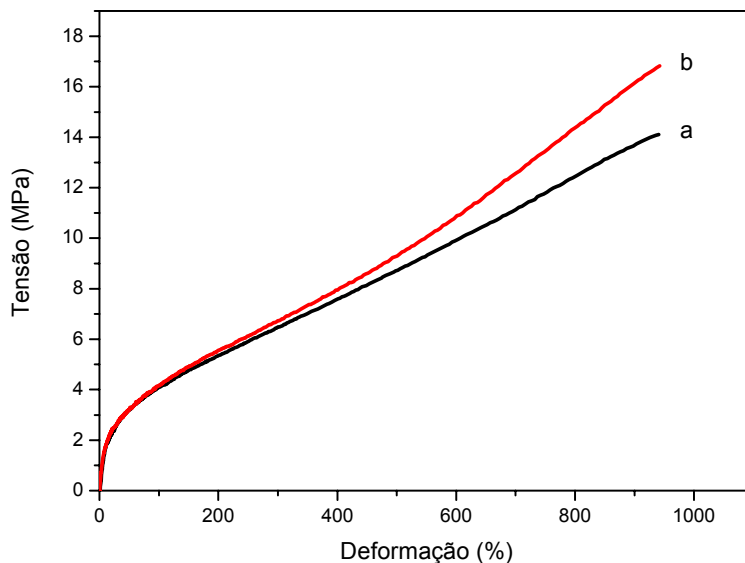


Figura VI.111- Curvas tensão-deformação para as amostras de CPUD-1 com: Bragel (a) e Bragel tratada(b).

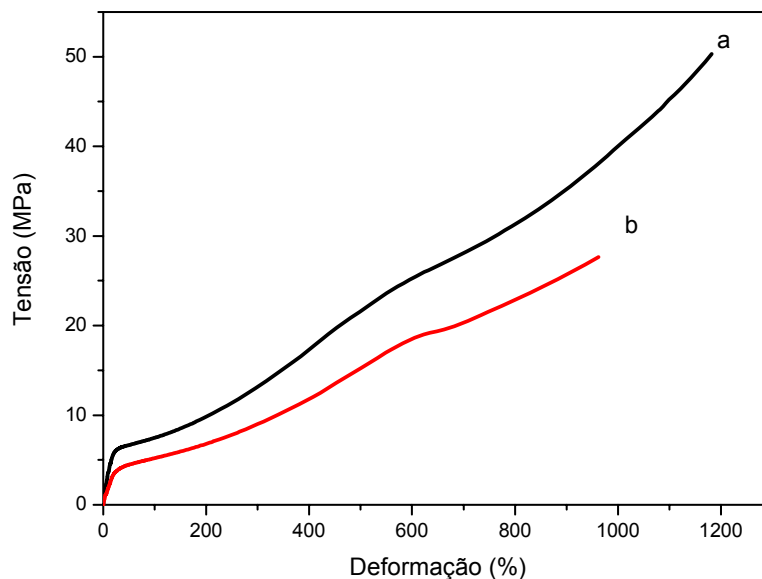


Figura VI.112- Curvas tensão-deformação para as amostras de PUD-5 (a) e PUD-8 (putrescina) (b).

VI.5.7- Viabilidade e proliferação de células

O teste de viabilidade “MTT” foi realizado na cultura de células de osteoblastos primários com a amostra de PUD-5 mostrando resultado na formação de sal de tetrazólio que se traduz em células vivas e proliferativas. A formação dos sais demonstrou atividade normal das mitocôndrias e conseqüentemente células saudáveis tanto no controle como em contato com PUD-5 (Figura VI.113). Em seguida foram feitas a solubilização e quantificação dos sais presentes nas células. O ensaio consiste

em leitura colorimétrica em espectrofotômetro. Os resultados do gráfico (Figura VI.114) mostram diferenças estatisticamente não significativas da cultura em PUD-5 e a cultura de osteoblastos do controle ($P < 0,005$) e indicam que PUD-5 é um poliuretano biocompatível, e portanto, possui potencial de aplicação como biomaterial.

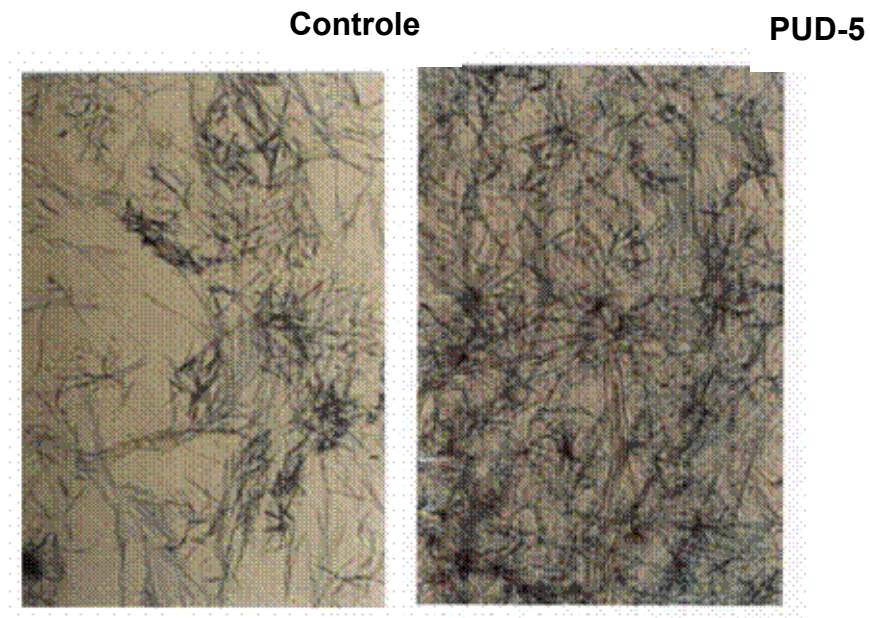


Figura VI.113- Ensaio de MTT com formação de sal de tetrazólio para PUD-5 (a) e controle (b).

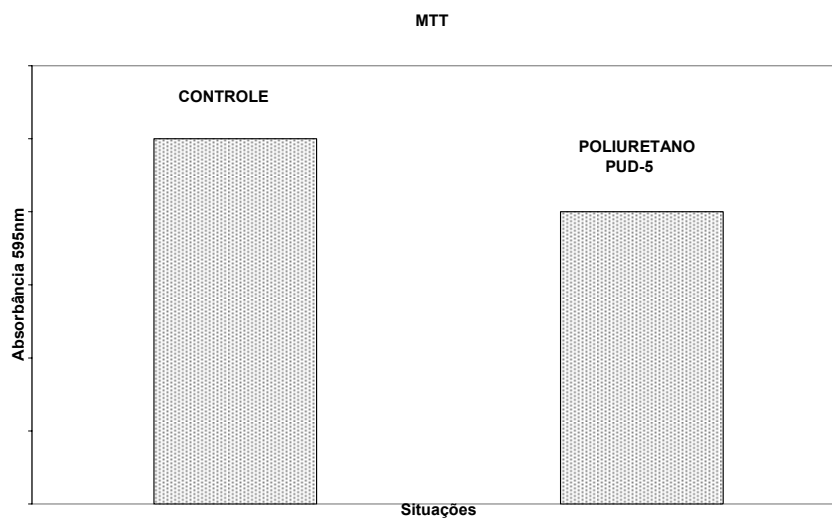


Figura VI.114- Diferenças do ensaio de MTT. ($P < 0,05$)

* Ensaio de MTT

Aspirar todo o meio.

Colocar 250 μ L de MTT "5mg/ml".

Incubar a placa por 2h a 37°C 5% CO₂.

Observar ao microscópio a formação de cristais.

Colocar 210 μ L de 10% de dodecilsulfato de sódio (SDS)-HCl.

Incubar a placa por uma noite em estufa 37°C 5% CO₂.

Retirar 100 μ L de cada poço e ler a 595nm.

Fazer o branco com 170 μ L de meio mais 170 μ L de MTT.

VI.5.8- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A observação visual da superfície de filmes degradados (erosão) foi realizada através de MEV. As micrografias referentes a PUD-1 e PUD-5 submetidos à hidrólise alcalina, estão exibidas na Figura VI.115. Em comparação com PUD-1, o filme de PUD-5 apresentou uma superfície de textura rugosa indicando um maior grau de degradação. A maior estabilidade hidrolítica das ligações éter resultou em um filme com a superfície mais lisa. Estes resultados são indicativos que PUD-5 é um poliuretano com características biodegradáveis e, portanto, é um poliuretano com potencial para aplicação como biomaterial.

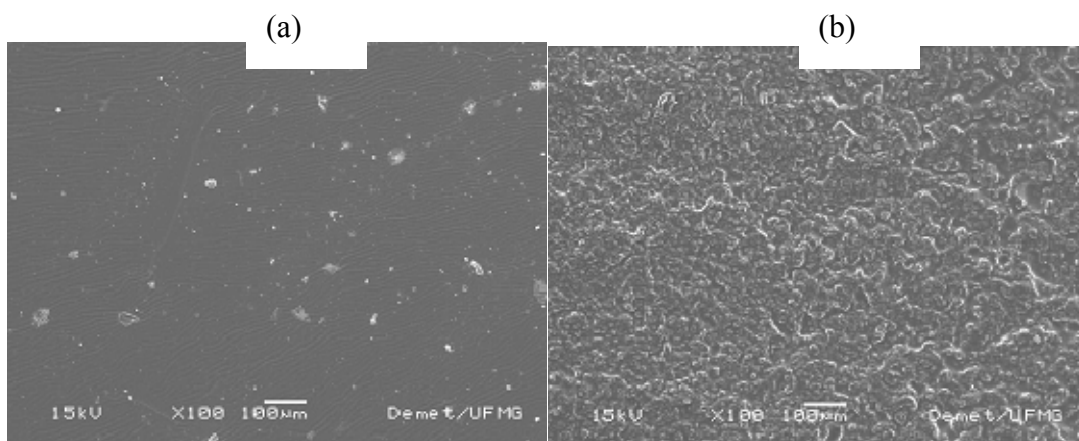


Figura VI.115- Micrografias referentes as amostras de PUD-1 (a) e PUD-5 (b) após 24 horas de degradação à 37°C em solução aquosa de NaOH (3%)

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou que a possibilidade de se produzir poliuretanos e nanocompósitos biodegradáveis utilizando-se água como solvente. Neste momento em que existe uma preocupação crescente com os problemas ambientais esse tipo de síntese é de alta relevância. Embora os poliuretanos sintetizados não tenham apresentado uma alta taxa de degradação, os testes hidrolíticos mostraram que é possível o controle da taxa de biodegradação e adequá-la para tipos de aplicações específicas. Um exemplo deste controle foi apresentado neste trabalho quando foram inseridas de cadeias de PEG nos segmentos macios resultando em aumento da taxa de biodegradação.

Os experimentos de FTIR e de SAXS possibilitaram o estudo da relação entre a composição da fase macia dos poliuretanos e o grau de separação de fases apresentado pelos mesmos. Através desses experimentos também foi possível avaliar o comportamento do grau de separação de fases nestes polímeros com a presença da argila.

Os experimentos de XRD demonstraram que não houve esfoliação da argila na matriz de poliuretano. Apesar disso foi observado que na modificação do poliuretano através da inserção de argila coloidal existe uma quantidade ótima de argila para a qual são observadas propriedades interessantes adquiridas pelo poliuretano, e que foi de apenas 1%. Portanto, o processo proposto é viável pela simplicidade, e a geração de nanocompósitos através do mesmo pode se tornar bastante interessante, principalmente quando se utiliza bentonita nacional, que é uma matéria prima de baixo custo e está disponível no mercado.

Inúmeras aplicações podem ser propostas para os materiais que foram desenvolvidos. Dentre essas aplicações está se propondo, na área de biomateriais, como poliuretanos biomédicos. O conjunto de propriedades por eles demonstradas tais como flexibilidade aliada à alta resistência, possibilidade de controle da taxa de biodegradação e indicação de biocompatibilidade, pode habilitar esses materiais para aplicações em engenharia de tecidos macios. Estes poliuretanos também podem ser adequados para sistemas de liberação controlada de fármacos. A PCL, que foi utilizada como segmento macio destes poliuretanos, possui vantagens tais como alta permeabilidade a moléculas pequenas de fármacos, manutenção do pH neutro durante a degradação, facilidade de formação de blendas com outros polímeros, e adequação para liberação de longo prazo devido à cinética lenta de erosão.

CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(Alperin, 2005) Alperin, C., Zandstra, P. W., Woodhouse, K. A. Polyurethane films seeded with embryonic stem cell-derived cardiomyocytes for use in cardiac tissue engineering applications. *Biomaterials*, v. 26, p. 7377-7386, 2005.

(Ayres, 2002) Ayres, E. Desenvolvimento de Poliuretanos Modificados a partir da Inserção de Entidades Inorgânicas. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2002. 189p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais).

(Cao, 2005) Cao, X., Lee, L. J., Widya, T., Macosko, C. Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties. *Polymer*, v. 46, p. 775-783, 2005.

(Chattopadhyay, 2006) The phase mixing studies on moisture cured polyurethane-ureas during cure. *Polymer*, v. 47, p. 3814-3825, 2006.

(Choi, 2004) Choi, W. J., Kim, S. H., Kim, Y. J., Kim, S. C. Synthesis of chain-extended organifier and properties of polyurethane/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 45, p. 6045-6057, 2004.

(Collong, 2002) Collong, W., Göbel, A., Kleuser, B., Lenhard, W., Sonntag, M. 2K waterborne clearcoat- a competition between crosslinking and side reactions. *Progress in Organic Coatings*, v. 45, p. 205-209, 2002.

(Coutinho, 2000) Coutinho, F. M. B., Delpech, M. C. Degradation profile of films cast from aqueous polyurethane dispersions. *Polymer degradation and Stability*, v. 70, p. 49-57, 2000.

(Coutinho, 2003) Coutinho, F. M. B., Delpech, M. C., Alves, T. L., Ferreira, A. A. Degradation profiles of cast films of polyurethanes and poly (urethane-urea) aqueous dispersions based on hydroxy-terminated polybutadiene and different diisocyanate. *Polymer degradation and Stability*, v. 81, p. 19-27, 2003.

(Crawford, 1998) Crawford, D. M., Bass, R. G., Haas, T. W. Effects of strain in thermal transitions and mechanical properties of polyurethanes termoplastics elastomers. *Thermochimica Acta*, n. 323, p. 53-63, 1998.

(Danielsson, 2006) Danielsson, C., Ruault, S., Simonet, M., Neuenschwander, P., Frey, P. Polyesterurethane foam scaffold for smooth muscle cell tissue engineering. *Biomaterials*, v. 27, p. 1410-1415, 2006.

(Dearth, 1996) Dearth, R. S., Mertes, H., Jacobs, P. J. An overview of the structure/property relationship of coatings based on 4,4'- dicyclohexylmethane diisocyanate (H12MDI). *Progress in Organic Coatings*, v. 29, p. 73-79, 1996.

(Delpech, 2000) Delpech, M. C., Coutinho, F. M. B. Waterborne anionic polyurethanes and poly (urethane-urea)'s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. *Polymer Testing*, v. 19, p. 939-952, 2000.

(Derval, 2003) Rosa, D.dos S., Pântano, R. F. Biodegradação um ensaio com polímeros. Editora Universitária São Francisco, 2003.

(Dias, 2006) Dias, R. C. M. Síntese, caracterização e avaliação preliminar da citotoxicidade da matriz porosa de nanocompósito biodegradável. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006. 100p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).

(Ellis, 2003) Ellis, T. S. Reverse exfoliation in a polymer nanocomposite by blending with a miscible polymer. *Polymer*, v. 44, p. 6443-6448, 2003.

(Fernández, 2006) Fernández, A. M., Abraham, G. A., Valentin, J. L., Román, J. S. Synthesis and characterization of biodegradable non-toxic poly (ester-urethane-urea)s based on poly (ϵ -caprolactone) and amino acid derivatives. *Polymer*, v.47, p. 785-798, 2006.

(Ghoroghchian, 2006) P. P. Ghoroghchian; G. Li; D. H. Levine; K. P. Davis; F. S. Bates; D. A. Hammer; M. J. Therien. Bioresorbable Vesicles Formed through

Spontaneous Self-Assembly of Amphiphilic Poly(ethylene oxide)-block-polycaprolactone. *Macromolecules*, V.39, p.1673-1679, 2006.

(Giannelis, 1995) Giannelis, E. Nanoscale, two-dimensional organic-inorganic materials. In Interrante, L. V., Gasper, L. A. Ellis, B. A. (eds). *Materials Chemistry: An Emerging Discipline*. Washington DC: *American Chemical Society*, 1995.

(Gorna, 2002) Gorna, K., Gogolewski, S. In vitro degradation of novel medical biodegradable aliphatic polyurethanes based on ϵ - caprolactone and Pluronic® with various hydrophilicities. *Polymer Degradation and Stability*, v. 75, p. 113-122, 2002.

(Gorna, 2003) Gorna, K., Gogolewski, S., The effect of gamma radiation on molecular stability and mechanical properties of biodegradable polyurethanes for medical applications. *Polymer Degradation and Stability*, v. 79, p. 465-474, 2003.

(Grad, 2003) Grad, S., Kupcsik, L., Gorna, K., Gogolewski, S., Alini, M. The use of biodegradable polyurethane scaffolds for cartilage tissue engineering: potential and limitations. *Biomaterials*, v. 24, p. 5163-5171, 2003.

(Guan, 2004) Guan, J., Sacks, M. S., Beckman, E. J., Wagner, W. R. Biodegradable poly(ether ester urethane)urea elastomers based on poly(ether ester) triblock copolymers and putrescine: synthesis, characterization and cytocompatibility. *Biomaterials*, v. 25, p. 85-96, 2004.

(Guan, 2005) Guan, J., Fujimoto, K. L., Sacks, M. S., Wagner, W. R. Preparation and characterization of highly porous, biodegradable scaffolds for soft tissue applications. *Biomaterials*, V. 26, p. 3961-3971, 2005.

(Guelcher, 2005) Guelcher, S. A., Gallagher, K. M., Didier, J. E., Klinedinst, D. B., Doctor, J. S., Goldstein, A. S., Wilkes, G. L., Beckman, E. J., Hollinger, J. O. Synthesis of biocompatible segmented polyurethanes from aliphatic diisocyanates and diurea diol chain extenders. *Acta Biomaterialia*, v.1, p.471-484, 2005.

(Gupta, 2003) T. Gupta., Adhikari, B. Thermal degradation and stability of HTPB-based polyurethane and polyurethaneureas. *Thermochimica acta*, v.402, p. 169-181, 2003.

(Harjunalanen, 2003) Harjunalanen, T., Lahtinen, M. The effects of altered reaction conditions on the properties of anionic poly (urethane-urea) dispersions and films cast from the dispersions. *European Polymer Journal*, v.39, p. 817-824, 2003.

(Howard, 2002) Howard, G. T. Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 49, p. 245-252, 2002.

(Jang, 2002) Jang, Y. J., Jhon, Y. K., Cheong, I. W., Kim, J. H. Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion. *Colloids and Surfaces*, v. 196, p. 135-143, 2002.

(Jhon, 2001) Jhon, Y. K., Cheong, I. W., Kim, J. H. Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces*, v. 179, p. 71-78, 2001.

(Jia, 2006) Jia, W., Liu, C., Fan, L., Huang, M., Zhang, H., Chao, G., Qian, Z., Kan, B., Huang, A., Lei, K., Gong, C. Y., Zhao, J., Deng, H., Tu, M., Wei, Y. Synthesis, characterization, and thermal properties of biodegradable polyethersteramide-based polyurethane. *Materials letters*, cópia sem correção, 2006.

(Kim, 1998) Kim, Y. D., Kim, S. C. Effect of chemical structure on the biodegradation of polyurethanes under composting conditions. *Polymer Degradation and Stability*, v. 62, p. 343-352, 1998.

(Kim, 2003) Kim, B. K., Seo, J. W., Jeong, H. M. Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 39, p. 85-91, 2003.

(Koch, 2002) Koch, D. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. *Applied Clay Science*, v. 21, p. 1-11, 2002.

(Lagaly, 1999) Lagaly, G., Reese, M., Abend, S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants. *Applied Clay Science*, v. 14, p. 83-103, 1999.

(Lagaly, 2002) Lagaly, G., Ziesmer, S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, p. 1-24, 2002.

(Le Baron, 1999) Le Baron, P. C., Wang, Z., Pinnavaia, T. J. Polymer layered silicate nanocomposites: An overview. *Applied Clay Science*, v. 15, p. 11-29, 1999.

(Lee, 2001) Lee, S. I., Yu, S. C., Lee, Y. S. Degradable polyurethanes containing poly (butylene succinate) and poly (ethylene glycol). *Polymer Degradation and Stability*, v. 72, p. 81-87, 2001.

(Lee, 2002) Lee, S. R., park, H. M., Lim, H., Kang, T., Li, X., Cho, W. J., Ha, C. S. Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 43, p. 2495-2500, 2002.

(Limiñana, 2005) Limiñana, M. A. P., Aís, F. A., Palau, A. M. T., Barceló, A. C. O., Martinez, J. M. M. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v.25, n. 6, p. 507-517, 2005.

(Loh, 2006) Loh, X. J., Tan, K. K., Li, X., Li, J. The in vitro hydrolysis of poly(ester urethane)s consisting of poly(R-3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene glycol). *Biomaterials*, v. 27, p. 1841-1850, 2006.

(López, 2005) López, D. G., Mitre, I. G., Fernández, J. F., Merino, J. C., Pastor, J. M. Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. *Polymer*, v. 46, p. 2758-2765, 2005.

(Lu, 2005) Lu, Y., Tighzert, L., Berzin, F., Rondot, S. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources. *Carbohydrate Polymers*, v. 61, p. 174-182, 2005.

(Luckham, 1999) Luckham, P. F., Rossi, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 82, p. 43-92, 1999.

(Mahkam, 2003) Mahkam, M., Sanjani, M. S., Preparation of new biodegradable polyurethanes as a therapeutic agent. *Polymer degradation and Stability*, v. 80, p. 199-202, 2003.

(Miller, 1985) Miller, J. A., Lin, S. B., Hwang, K. K. S., Wu, K. S., Gibson, P. E., Cooper, S. L. Properties of Polyether-Polyurethane Block Copolymers: Effects of Hard Segment Length Distribution. *Macromolecules*, v. 18, p. 32-44, 1985.

(Mirgel, 1993) Mirgel, V. New resin systems for high performance waterborne coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 22, p. 273-277, 1993.

(Moon, 2004) Moon, S. Y., Kim, J. K., Nah, C., Lee, Y. S. Polyurethane/montmorillonite nanocomposites prepared from crystalline polyols, using 1,4-butanediol and organoclay hybrid as chain extenders. *European Polymer Journal*, v. 40, p. 1615-1621, 2004.

(Noble, 1997) Noble, K. L. Waterborne polyurethanes. *Progress in Organic Coatings*, v. 32, p. 131-136, 1997.

(Okada, 2002) Okada, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 87-133, 2002.

(Oréface, 2005) Oréface, R. L., Ayres, E., Pereira, M. M., Mansur, H. S. Using the Nanostucture of Segmented Polyurethanes as a Template in the Fabrication of Nanocomposites. *Macromolecules*, v.38, p. 4058-4060, 2005.

(Pandey, 2005) Pandey, J. K., Reddy, K. R., Kumar, A. P., Singh, R. P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v.88, n. 2, p.234-250 , 2005.

(Pattanayack, 2005) Pattanayack, A., Jana, S. C. Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulck polymerization methods. *Polymer*, v. 46, p. 3275-3288, 2005.

(Pattanayak, 2005-a) Pattanayack, A., Jana, S. C. Properties of bulk-polymerized thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Polymer*, v. 46, p. 3394-3406, 2005.

(Pattanayak, 2005-b) Pattanayak, A., Jana, S. C. Thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive silicate clays: effects of soft segments on properties. *Polymer*, v.46, p. 5183-5193, 2005.

(Peña, 2006) Peña, J., Corrales, T., Barba, I. I., Doadrio, A. L., Regi, M. V. Long term degradation of poly (ϵ -caprolactone) films in biologically related fluids. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 1424-1432, 2006.

(Plackett, 2003) Plackett, D., Andersen, T. L., Pedersen, W. B., Nielsen, L. Biodegradable composites based on L-poly lactide and jute fibres. *Composites Science and Technology*, v. 63, p. 1287-1296, 2003.

(Poussard, 2004) Poussard, L., Burel, F., Couvercelle, J. P., Merhi, Y., Tabrizian, M., Bunel, C. Hemocompatibility of new ionic polyurethanes: influence of carboxylic group insertion modes. *Biomaterials*, v. 25, p. 3473-3483, 2004.

(Quirk, 1997) Quirk, J. P. Application of Double-layer Theories to the Extensive Crystalline Swelling of Li-Montmorillonite. *Langmuir*, v. 13, p. 6241-6248, 1997.

(Ray, 2002) Ray, S. S., Maiti, P., Okamoto, M., Yamada, K., Ueda, K. New Poly lactide/Layered Silicate Nanocomposites. 1. Preparation, Characterization, and Properties. *Macromolecules*, v. 35, p. 3104-3110, 2002.

(Ray, 2003) Ray, S. S., Yamada, K., Masami, O., Ueda, K. New poly lactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer*, v. 44, p. 857-866, 2003.

(Ray, 2005) Ray, S. S., Bousmina, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, v. 50, p. 962-1079, 2005.

(Rehab, 2005) Rehab, A., Salahuddin, N. Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay. *Materials Science & Engineering*, v.399, n. 1-2, p. 2005.

(Ryu, 2004) Ryu, J. G., Park, S. W., Kim, H., Lee, J. W. Power ultrasound effects for in situ compatibilization of polymer-clay nanocomposites. *Materials Science & Engineering*, v. 24, p. 285-288, 2004.

(Saad, 2003) Saad, G. R., Seliger, H. Biodegradable copolymers based on bacterial Poly ((R)-3-hydroxybutyrate): thermal and mechanical properties and biodegradation behaviour. *Polymer Degradation and Stability*, article in press, 2003.

(Santerre, 2005) Santerre, J. P., Woodhouse, K., Laroche, G., Labow, R. S. Understanding the biodegradation of polyurethanes: From classical implants to tissue engineering materials. *Biomaterials*, v. 26, p. 7457-7470, 2005.

(Saw, 2003) Saw, L. K., Brooks, B. W., Carpenter, K. J., Keight, D. V. Different dispersion regions during the phase inversion of ionomeric polymer-water system. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 257, p. 163-172, 2003.

(Schoor, 2006) Schoor, M., Noordover, B., Gaymans, R. J. Polyurethane elastomers with amide chain extenders of uniform length. *Polymer*, v.47, p.1091-1100, 2006.

(Seidenstücker, 1998) Seidenstücker, T., Fritz, H. G. Innovative biodegradable materials based upon starch and thermoplastic poly (ester-urethane) (TPU). *Polymer degradation and Stability*, v. 59, p. 279-285, 1998.

(Seymour, 1970) Seymour, R. W., Estes, G. M., Cooper, S. L. Infrared Studies of Segmented Polyurethan Elastomers. I. Hydrogen Bonding. *Macromolecules*, v. 3, n. 5, p. 579-583, 1970.

(Silverstein, 2000) Espectrometria no Infravermelho. In: R. M.SILVERSTEIN e F.X. LTC-Livros Técnicos e Científicos, 2000. capítulo 3, 67-135.

(Song, 2005) Song, M., Xia, H. S., Yao, K. J., Hourston, D.J. A study on phase morphology and surface properties of polyurethane/organoclay nanocomposite. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 259-266, 2005.

(Spaans, 2000) Spaans, C. J., Belgraver, V. W., Rienstra, O., Groot, J. H., Veth, R. P. H., Pennings, A. J. Solvent-free fabrication of micro-porous polyurethane amide and polyurethane-urea scaffolds for repair and replacement of the knee-joint meniscus. *Biomaterials*, v. 21, p. 2453-2460, 2000.

(Sreenivasan, 1996) Sreenivasan, K. On the biostability of a novel β -cyclodextrin based hydrophilic polyurethane. *Polymer Degradation and Stability*, v. 53, p. 73-77, 1996.

(Stankus, 2006) Stankus, J. J., Guan, J., Fujimoto, K., Wagner, W. R. Microintegrating smooth muscle cells into a biodegradable elastomeric fiber matrix. *Biomaterials*, v. 27, p. 735-744, 2006.

(Subramani, 2004-a) Subramani, S., Cheong, I. W., Kim, J. H. Synthesis and characterization of silylated polyurethane from methyl ethyl ketoxime-blocked polyurethane dispersion. *European Polymer Journal*, V.40, p. 2745-2755, 2004.

(Subramani, 2004-b) Subramani, S., Cheong, I. W., Kim, J. H. Chain extension studies of water-borne polyurethanes from methyl ethyl ketoxime/ ϵ -caprolactam-blocked aromatic isocyanates. *Progress in Organic Coatings*, v. 51, p. 329-338, 2004.

(Tortora, 2002) Tortora, M., Gorrasi, G., Vittoria, V., Galli, G., Ritrovati, S., Chiellini, E. Structural characterization and transport properties of organically modified montmorillonite/polyurethane nanocomposites. *Polymer*, v. 43, p. 6147-6157, 2002.

(Tien, 2001) Tien, Y. I., Wei, K. H. High-Tensile-Property Layered Silicates/Polyurethanes nanocomposites by Using Reactive Silicates as pseudo Chain Extenders. *Macromolecules*, V. 34, p. 9045-9052, 2001.

(Vanucci, 2006) Moraes, M. F. V., Oréface, R. L., Cunha, R. S. Estudos das Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos Biodegradáveis derivados de Amido de

Mandioca e Nanopartículas de Montmorilonitagresso Brasileiro de Polímeros, VIII, 2005, Águas de Lindóia Anais do Congresso, 2005. p.832-833.

(Versteegen, 2006) Versteegen, R. M., Kleppinger, R., Sijbesma, R. P., Meijer, E. W. Properties and Morphology of Segmented Copoly (ether urea)s with Uniform Hard Segments. *Macromolecules*, v.39, n.2, p.772-783, 2006.

(Wang, 1983) Wang, C. B., Cooper, S. L. Morphology and properties of Segmented Polyether Polyurethaneureas. *Macromolecules*, v.16, p. 775-786, 1983.

(Wen, 1999) Wen, T. C., Wang, Y. J., Cheng, T. T., Yang, C. H. The effect of DMPA units on ionic conductivity of PEG-DMPA-IPDI waterborne polyurethane as single-ion electrolytes. *Polymer*, v.40, p. 3979-3988, 1999.

(Wen, 2000) Wen, T. C., Luo, S. S., Yang, C. H. Ionic conductivity of polymer electrolytes derived from various diisocyanate -based waterborne polyurethanes. *Polymer*, v. 41, p. 6755-6764, 2000.

(Wicks, 2002) Wicks, Z. W. Jr., Wicks, D. A., Rosthauser, J. W. Two package waterborne urethane systems. *Progress in organic coatings*, v. 44, p. 161-183, 2002.

(Xiong, 2004) Xiong, J., Liu, Y., Yang, X., Wang, X. Thermal and mechanical properties of polyurethane/montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier. *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, p. 549-55, 2004.

(Yalçın, 2002) Yalçın, T.; Alemdar, A.; Ece, Ö. I.; Güngör, N. The viscosity and zeta potential of bentonite dispersions in presence of anionic surfactants. *Materials Letters*, v. 57, p. 420-424, 2002.

(Yao, 2002) Yao, K. J., Song, M., Hourston, D. J., Luo, D. Z. Polymer/layered clay nanocomposites: 2 polyurethane nanocomposites. *Polymer*, V. 43, p. 1017-1020, 2002.

(Yeganeh, 2005) Yeganeh, H., Lakouraj, M. M., Jamshidi, S. Synthesis and properties of biodegradable elastomeric epoxy modified polyurethanes based on poly (ϵ -

caprolactone) and poly (ethylene glycol). *European Polymer Journal*, v. 41, p. 2370-2379, 2005.

(Yildiz, 1999) Yildiz, N., sarikaya, Y., Çalimli. The effect of the electrolyte concentration and pH on the rheological properties of the original and the Na₂CO₃-activated Kutahya bentonite. *Applied Clay Science*, v. 14, p. 319-327, 1999.

(Zandonadi, 1970) Zandonadi, A. R., Santos, P. S. , Lourenço, O B. Ensaios preliminares de laboratório de argilas montmoriloníticas visando a utilização industrial. *Cerâmica*, v.16, p. 263-303, 1970.

<http://www.nanocor.com>

<http://www.poliuretanos.com.br>

<http://www.scprod.com>