



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

# **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO/ Ni-TALCO**

**MANOELA ARGENTON PRADO**  
QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Agosto, 2014**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO/ Ni-TALCO**

**MANOELA ARGENTON PRADO**  
QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). SANDRA MARA DE OLIVEIRA EINLOFT

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). CARLOS CARONE

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre**  
**Agosto, 2014**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO/NI-TALCO**

**CANDIDATA: MANOELA ARGENTON PRADO**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

*Sandra Oliveira Einloft*

**DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA**

*Carlos Leonardo P. Carone*

**DR. CARLOS LEONARDO PANDOLFO CARONE - CO-ORIENTADOR**

### **BANCA EXAMINADORA**

*Carmen Iara Walter Calcagno*

**DRA. CARMEN IARA WALTER CALCAGNO - DO INSTITUTO FEDERAL DE  
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA SUL-RIO-GRANDENSE - IFSUL**

*Rosane Angélica Ligabue*

**DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA/FENG - PUCRS**

**PUCRS**

**Campus Central**

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: [engenharia.pg.materiais@puhrs.br](mailto:engenharia.pg.materiais@puhrs.br)

[www.puhrs.br/feng](http://www.puhrs.br/feng)

*“Há duas formas para viver a sua vida:  
uma é acreditar que não existe milagre.  
A outra é acreditar que todas as  
coisas são um milagre.”*

*Albert Einstein*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha amada mãe Marinês e ao meu amado pai Volmar, que me deram todo o apoio e incentivo para eu seguir em frente e não desistir frente a qualquer dificuldade. Seus ensinamentos e amor incondicional são a base da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado a vida e a oportunidade de realizar meus sonhos.

A minha família que sempre esteve ao meu lado me incentivando a lutar pelos meus objetivos, apoiando nas decisões mais difíceis e compreendendo a minha falta em momentos importantes. Sem essa dedicação de vocês nada do que está se concretizando aconteceria.

Em especial a minha mãe, pai e irmão, que me ensinaram a ter respeito e união familiar, que prezam a ética e os bons costumes e que nunca me negaram uma palavra de amor e carinho nos momentos de maior tensão profissional.

A minha orientadora Sandra Einloft, que acreditou em mim e no meu trabalho, que nunca negou forças para me ajudar a vencer os obstáculos que pudessem surgir e que com sua sabedoria me ensina a cada dia a ser uma profissional melhor.

Ao meu co-orientador Carlos Carone por todo o apoio e contribuições em momentos importantes.

A professora Rosane Ligabue e a professora Carmen Calcagno pela participação na banca examinadora.

A minha grande amiga Tatiane Arruda, que muitas vezes com um abraço acalentava meu coração, escutando meus desabafos e angústias. Que sempre me apoiou e compreendeu, me acolhendo com sorrisos e conversas essenciais para o que hoje eu sou.

As minhas melhores Luma e Jéssica, vocês são sinônimo de alegria e diversão. Nosso tripé foi fundamental para a solidez deste trabalho. Sem vocês me envolvendo nessa diversão eu não teria forças para continuar. Obrigada pela

parceria de sempre, pelos lindos lances no futebol, rodadas de chimarrão, pôr do sol e longas conversas regadas de muitas risadas.

As minhas amigas da Química Elisa (Lisa) e Fabiana (Fabi), ligação química que se estabeleceu estável desde 2007/1, onde tudo começou. Chegamos a passar muito tempo sem nos ver ou conversar, mas sempre soubemos onde uma poderia encontrar a outra. Seguimos o mesmo caminho e hoje estamos aqui vibrando a cada dia com a vitória de cada uma. Gurias é um orgulho imenso para eu ter vocês como amigas.

A minha grande amiga Patrícia Santurio, que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos, compartilhando comigo os momentos mais divertidos junto aos nossos alunos. Nossa amizade é um presente, você é um presente!

Aos meus queridos amigos do LOR, em especial ao Guilherme Dias, Leonardo Moreira, Wesley Monteiro, Franciele Bernard, Fabiana Gonçalves, Fabiana Pilar, Cristiane Valente, Aline Aquino, Michele Vieira, Jessica Borges, Gabriela Miranda, Emanuelli Cabral, Renata Rocha, Evandro Pereira, Rafael Duczinski, Claudia Santos, Maurício Hoffmann, pelo apoio e incentivo de sempre, pelos incríveis cafés regados de muitas risadas e diversão. Esses momentos sempre foram indispensáveis para recarregar as energias e seguir trabalhando. Valeu Galera!

Em especial ao meu amigo Guilherme Dias, minha equipe de trabalho, que nunca poupou esforços em me ajudar fazendo valiosas contribuições a este trabalho e que nos momentos de tensão usava da sua sábia frase: Relaxa, vai dar tudo certo. Obrigada por tudo Gui!

A todos os funcionários da Faculdade de Química e ao PGETEMA pela estrutura oferecida.

A CAPES pela bolsa concedida.

E a todas as pessoas que me incentivaram e colaboraram de alguma maneira para a concretização deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>5</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>6</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES.....</b>	<b>11</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>12</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>13</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>17</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1. Poliuretanos (PUs).....</b>	<b>18</b>
3.1.2. Reação de formação de poliuretanas .....	20
3.1.3. Isocianatos.....	21
3.1.4.    Polióis .....	22
3.1.5.    Catalisadores.....	23
<b>3.2. Nanocompósitos .....</b>	<b>24</b>
3.2.1.    Cargas .....	25
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS.....</b>	<b>29</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>50</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>53</b>
<b>7. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTE TRABALHO.....</b>	<b>59</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>60</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da cadeia do TPU (modificado de Rogers e Long, 2003). .....	19
Figura 2. Demanda de Plásticos para emprego em resinas na Europa (modificado de Plastics – The facts 2012). .....	19
Figura 3. Consumo de PU por segmento no Brasil (Vilar, 2010). .....	20
Figura 4. Reação de formação do poliuretano (adaptado de Chattopadhyay, 2009). .....	20
Figura 5. Reações básicas de isocianato com diferentes reagentes (modificado de Chattopadhyay, 2007). .....	21
Figura 6. Estruturas de alguns diisocianatos (modificado de Souza, 2011). .....	22
Figura 7. Estruturas de poliéter e poliéster utilizados para a obtenção de poliuretanos (modificado de Souza, 2011). .....	23
Figura 8. Catalisadores comerciais utilizados em síntese de uretanos (Wegener, 2001). .....	23
Figura 9. Estrutura de nanocompósitos polímero-argila (a) arranjo bem ordenado entre argila e matriz polimérica (b) arranjo aleatório entre argila e matriz polimérica (modificado de Paul e Roberson, 2008). .....	24
Figura 10. Estrutura das camadas de um silicato (Paul e Roberson, 2008). .....	25
Figura 11. Estrutura do talco mostrando as possíveis substituições de cátions no sítio tetraédrico e/ou octaédrico (Dumas, 2013). .....	27

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PU	Poliuretano
PU/PP	Poliuretano/Polipropileno
PET	Politereftalato de Etileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de Vinila
PP	Polipropileno
PE- AD	Polietileno de alta densidade
PE - BD	Polietileno de baixa densidade
PE – LBD	Polietileno linear de baixa densidade
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de Silício
Talco-Ni	Talco Sintético modificado com Ni
NCO	Isocianato
OH	Hidroxila
TDI	2,4-2,6-Diisocianato de tolileno
IPDI	Diisocianato de isoforona
HMDI	Diisocianato de 4,4-diciclohexilmetano
HDI	Diisocianato de 1,6-hexametileno
MDI	Diisocianato de 4,4-difenilmetano
TEA	Trietilamina
DABCO	1,4-diazo-biciclo-[2,2,2]-octano
DBTDL	Dibutil dilaurato de estanho (IV)
Mg	Magnésio
Al	Alumínio
Fe	Ferro
Mn	Manganês
Ni	Níquel

## LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

nm (nanômetros)

Medida de distância

°C (graus Celsius)

Temperatura

% (porcentagem)

Medida de quantidade

## RESUMO

ARGENTON PRADO, Manoela. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Poliuretano/ Ni-Talco**. Porto Alegre. 2014. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O crescimento do mercado de polímeros surge como novos nichos de aplicação para materiais com propriedades diferentes das existentes, tais como os compósitos e nanocompósitos, tornando fundamental a busca e o desenvolvimento destes produtos. Os poliuretanos (PU's) estão dentre os polímeros mais versáteis no mundo atual. Para melhorar ainda mais o desempenho de um poliuretano, um método comum é a incorporação de cargas ao polímero, como as partículas inorgânicas. Desta maneira, este trabalho propõe um estudo de obtenção e de comparação de nanocompósitos de PU por polimerização *in situ*, usando como carga inorgânica talco natural e talco sintético (Ni-talco). As quantidades, definidas de Ni-talco, foram 0,5%, 1%, 2%, 3% e 5% em relação à massa de poliuretano formada durante a reação de polimerização. Na caracterização dos resultados foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Análise Dinâmica Mecânica (DMTA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise de Difração de Raios-X (DRX) e Análise da Área Superficial Específica (BET). As análises de DRX mostraram que há formação de uma estrutura intercalada entre a matriz polimérica e as nanopartículas. O Ni-talco mostrou melhores propriedades térmicas quando comparado com o talco natural. Os nanocompósitos com 0,5, 1 e 2% de Ni-talco mostraram os melhores resultados de tensão em baixas deformações que o PU puro, enquanto que os resultados de tensão-deformação do nanocompósito de talco natural mostraram valores de tensão superiores em deformações mais elevadas.

Palavras-Chaves: Nanocompósitos, Poliuretano, Polimerização *in situ*, Ni-talco.

## ABSTRACT

ARGENTON PRADO, Manoela. **Synthesis and Characterization of Polyurethanes / Ni-talc Nanocomposites**. Porto Alegre. 2014. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The growth of the polymer market leads to new application niches for these materials with present different properties when compared to the conventional ones, such as composites and nanocomposites, making key the search and the development of these products. Polyurethanes (PUs) are among the most versatile polymers in the world today. To improve the performance of a polyurethane, a common method is to incorporate fillers into the polymer, such as inorganic particles. Thus, this work proposes a study of obtaining and comparing PU nanocomposites by *in situ* polymerization using natural inorganic filler such as talc and synthetic talc (Ni-talc). The quantities defined Ni-talc were 0.5%, 1%, 2%, 3% and 5% on the mass of polyurethane formed during the polymerization reaction. To follow the results of the technical Infrared Spectroscopy were used Fourier transform (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), Gel Permeation Chromatography (GPC), dynamic mechanical analysis (DMTA), Microscopy Scanning Electron (SEM), Analysis of X-Ray Diffraction (XRD) and Analysis of Specific Surface Area (BET). The XRD results showed that intercalation of polymer matrix in the nanocomposites structure. The Ni-talc exhibited better thermal properties when compared to natural talc. The nanocomposites with 0.5, 1 and 2% Ni-talc showed the best strain results in low deformation volues in relation to the pure PU, while the stress-strain results from natural talc nanocomposite shows higher strain values at higher deformation.

Key-words: Nanocomposites, Poliurethane, *in situ* Polimerization, Ni-talc.

## 1. INTRODUÇÃO

Os Poliuretanos (PUs) são polímeros sintéticos muito versáteis que tem sido amplamente usados em produtos adesivos, revestimentos, couro sintético, construção, espumas, borrachas e elastômeros termoplásticos. Possuem boas propriedades mecânicas, como resistência a abrasão, resistência ao rasgo e flexibilidade. Porém mostram baixas propriedades de barreira e elasticidade térmica. Esse material representa uma importante classe de polímeros termoplásticos e termofixos que contém um número significativo de grupos uretanos na sua cadeia (Salahuddin, 2010; Herrera-Alonso, 2009; He, 2006; Gao, 2011; Da Silva, 2013; Zia, 2007).

A utilização dos PUs tem crescido durante os últimos trinta anos em uma variedade de aplicações devido ao seu conforto, custo e economia de energia. A durabilidade dos PUs contribui significativamente para os longos tempos de vida de muitos produtos (Da Silva, 2013; Zia, 2007). O que também tem tomado grande atenção, é a pesquisa relacionada à síntese dos PUs, o que tem levado pesquisadores a tentar desenvolver melhores desempenhos deste polímero (Gao, 2011). Neste contexto, o estudo de nanocompósitos mostra que este tipo de material pode influenciar nas propriedades térmicas e mecânicas quando comparado ao polímero puro (Gao, 2011).

Compósitos são materiais heterogêneos compostos por dois ou mais materiais individuais, podendo ou não ser poliméricos, nos quais um dos componentes é descontínuo, chamado de carga ou reforço, e outro é contínuo, chamado de matriz. As propriedades de um compósito (carga + matriz) são superiores as de cada componente, não descaracterizando completamente cada um dos materiais (Da Silva, 2013; Callister, 2002). Os nanocompósitos procuram melhorar as propriedades poliméricas utilizando cargas em escala nanométrica (Carrado, 1998; Fischer, 2003).

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com elevada resistência mecânica e maior estabilidade térmica. As cargas com dimensões nanométricas (1-100 nm) apresentam uma área de superfície elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material (Carrado, 1998; Fischer, 2003; Esteves, 2004).

Entre as cargas mais comuns em nanocompósitos de matriz polimérica, encontram-se os carbonatos, os sulfatos, os silicatos e os óxidos metálicos (Da Silva, 2013; Zia, 2007). Argilas e silicatos lamelares são um outro tipo de carga que tem sido investigada (Pavlidoua, 2008). Nanopartículas de  $TiO_2$  são usadas como aplicação na indústria de revestimentos e tintas e, nanopartículas de  $SiO_2$  podem conferir maior resistência mecânica ou características retardadoras de chama (Da silva, 2013; Esteves, 2004).

Portanto, as cargas são escolhidas conforme a aplicação pretendida, como melhoria nas propriedades morfológicas ou em propriedades como resistência térmica ou ainda, reatividade química (Esteves, 2004; Jiang, 2006; Gacitua, 2005).

O talco é um silicato em lamelas que é usado como carga em materiais compósitos para reduzir seus custos de produção, melhorar suas propriedades físicas e químicas e oferecer novas funcionalidades. É usado em um grande número de aplicações industriais (mais comumente em papéis, tintas, cerâmicas, cosméticos e polímeros) por suas propriedades mecânicas, efeitos de barreira e suas propriedades lubrificantes que são eficazes até 900°C (Dumas 2013; Dumas 2013).

O talco natural apresenta uma série de desvantagens. Especificamente, os minérios de talco natural consistem numa mistura de minerais onde sua estrutura apresenta algumas substituições catiônicas e, conseqüentemente, uma estrutura química não homogênea (Yousfi, 2013). A síntese controlada de nanopartículas de talco proporciona a produção de materiais para os quais a cristalinidade, a composição, a dimensão da partícula, e a espessura da camada podem ser modeladas (Yousfi, 2013).

O talco é difícil de dispersar em água e é considerado uma carga hidrofóbica, mais compatível com matriz polimérica, e tem sido amplamente utilizada como um material de enchimento eficaz em polímeros, tal como polietileno (Adib, 2013), poliestireno, poli (cloreto de vinilo), poli (3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato), poliamida (Prasath, 2010; Yousfi, 2013), polilactido (Fengmei, 2012), poliuretano

(Zhao, 2012), as misturas de poliuretano/polipropileno PU/PP (Bajsic, 2013; Bajsic, 2014), poli (ácido láctico) (Shakoor, 2013, Shikha, 2012).

Neste trabalho foram estudados os efeitos térmicos e mecânicos do PU após a adição da carga sintética Ni-talco, em diferentes quantidades em massa e comparados com o compósito obtido com talco natural (3% em massa). Os nanocompositos foram sintetizados via polimerização *in situ*.



## **2. OBJETIVOS**

O principal objetivo deste trabalho é a síntese e caracterização de nanocompósitos de poliuretano preparados por reação de polimerização *in situ* adicionando como carga inorgânica o Ni-talco sintético em diferentes proporções.

### **2.1. Objetivos Específicos**

- Avaliar o efeito da adição do Ni-talco nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos obtidos, bem como a morfologia dos mesmos nas diferentes concentrações;
- A partir dos resultados obtidos estabelecer qual a proporção polímero/Ni-talco que foi mais eficiente e comparar com o compósito polímero/talco natural na mesma proporção.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Poliuretanos (PUs)**

Os poliuretanos possuem aplicações muito difundidas como revestimentos, adesivos, espumas, borrachas e termoplásticos elastoméricos. Os poliuretanos possuem boas propriedades mecânicas tal como alta resistência a abrasão, ao rasgo, flexibilidade e elasticidade. Porém, tem baixas propriedades de barreira e resistência térmica (Salahuddin, et al., 2010).

Otto Bayer e colaboradores foram os primeiros a descobrir PUs, em 1937 na Alemanha, em resposta aos decorrentes trabalhos com poliamidas e trabalhos com nylon pela E. I. Dupont. O sucesso do desenvolvimento do trabalho da E. I. Dupont motivou a Bayer a investigar materiais semelhantes e não patenteados. O trabalho inicial foi a reação de um isocianato alifático com uma diamina para formar a poliuréia. Pesquisas posteriores mostraram que a reação de um isocianato e um glicol alifático produz novos materiais com diversas propriedades (Chattopadhyay, 2007).

Os PUs elastoméricos tem por característica uma microestrutura bifásica que decorre da incompatibilidade termodinâmica entre os segmentos rígido do grupamento uretano e o segmento flexível proveniente de um polioliol, poliéster ou poliéter, como é ilustrado na figura 1. A morfologia do PU depende além dos segmentos rígido e flexível, da estrutura química das cadeias poliméricas, da polaridade, do tamanho e peso molecular dos segmentos rígidos e flexíveis (Bisticic, et al. 2010).

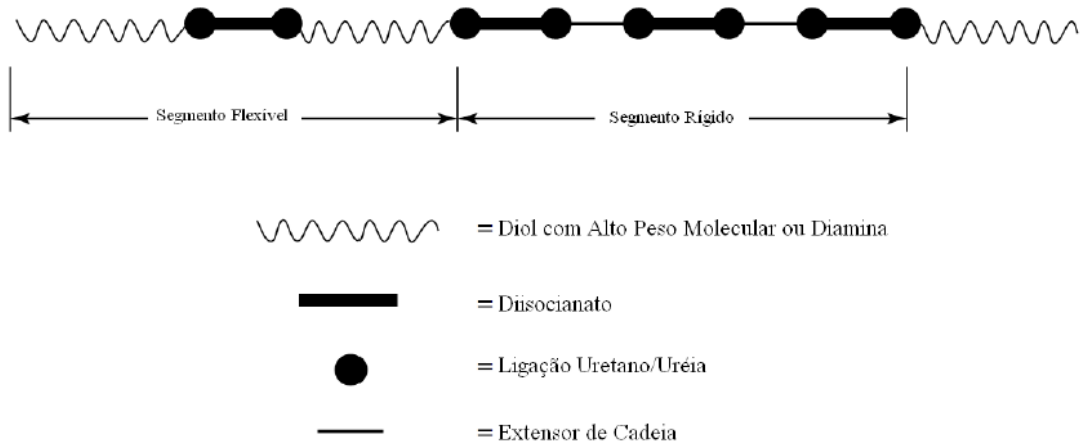


Figura 1. Estrutura da cadeia do PU (modificado de Rogers e Long, 2003).

O mercado de PUs tornou-se um mercado bilionário desde a sua descoberta em 1937. Os PUs começaram a ser produzidos em escala industrial a partir de 1941 pela indústria de tintas I. G. Ferbenindustri, onde demonstrou um consumo mundial da ordem de 16 milhões de toneladas em 2010 (Vilar, 2010). O poliuretano está dentro da classe de polímeros empregados em diferentes segmentos para diferentes aplicações. Na figura 2 é possível visualizar a demanda de poliuretano utilizado no segmento de resinas na Europa.

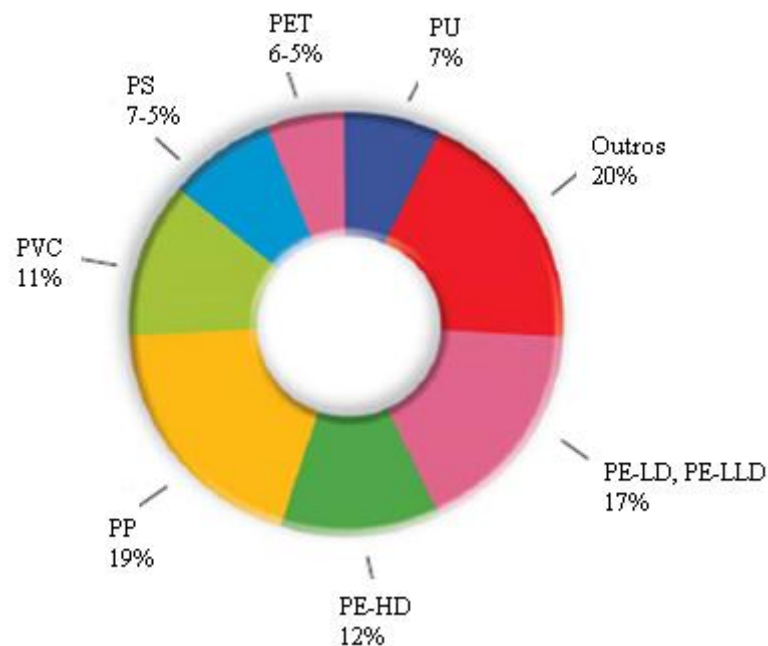


Figura 2. Demanda de Plásticos para emprego em resinas na Europa (modificado de Plastics – The facts 2012).

Na década de 1970, o Brasil teve suas primeiras fábricas de polióis e isocianatos instaladas e desde então o mercado brasileiro de PUs cresceu até se tornar a maior representação em toda América Latina (Vilar,2010). O consumo aproximado por segmento no Brasil é mostrado na figura 3.

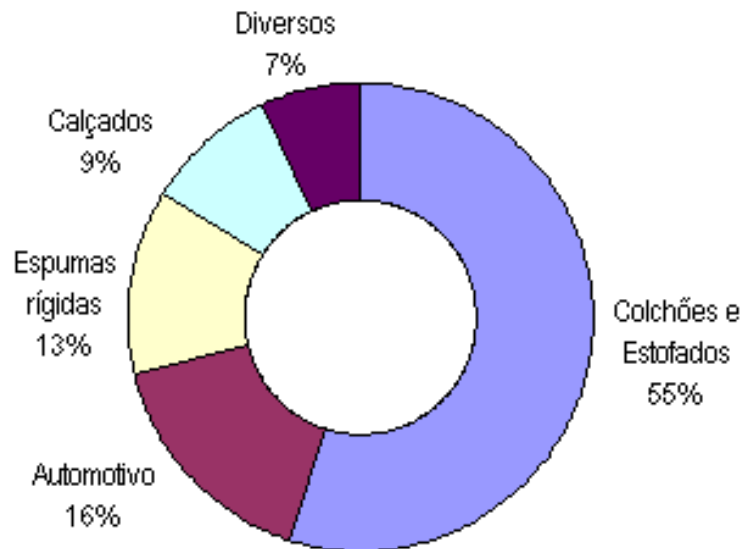


Figura 3. Consumo de PU por segmento no Brasil (Vilar, 2010).

### 3.1.2. Reação de formação de poliuretanos

O PU é formado pela ligação uretânica produzida pela reação de um isocianato (R-NCO) com um álcool (R-OH) (Chattopadhyay, 2009), como pode ser visto na figura 4 abaixo.

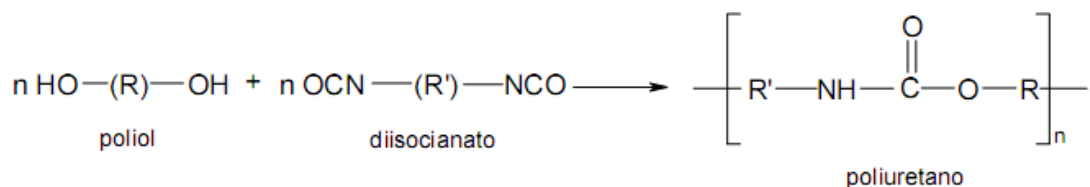


Figura 4. Reação de formação do poliuretano (adaptado de Chattopadhyay, 2009).

Os poliuretanos possuem diversas propriedades que estão diretamente ligadas aos reagentes utilizados nas suas sínteses. Por isso a escolha do isocianato

e do polioli é fundamental para a existência de diferentes tipos de poliuretanos (Lima de, 2010).

### 3.1.3. Isocianatos

Os isocianatos são produtos químicos altamente reativos e quando combinados com grupos funcionais como  $-OH$  e  $-NH$  podem originar diversos produtos. A reação básica do isocianato com diferentes reagentes é mostrada na figura 5.

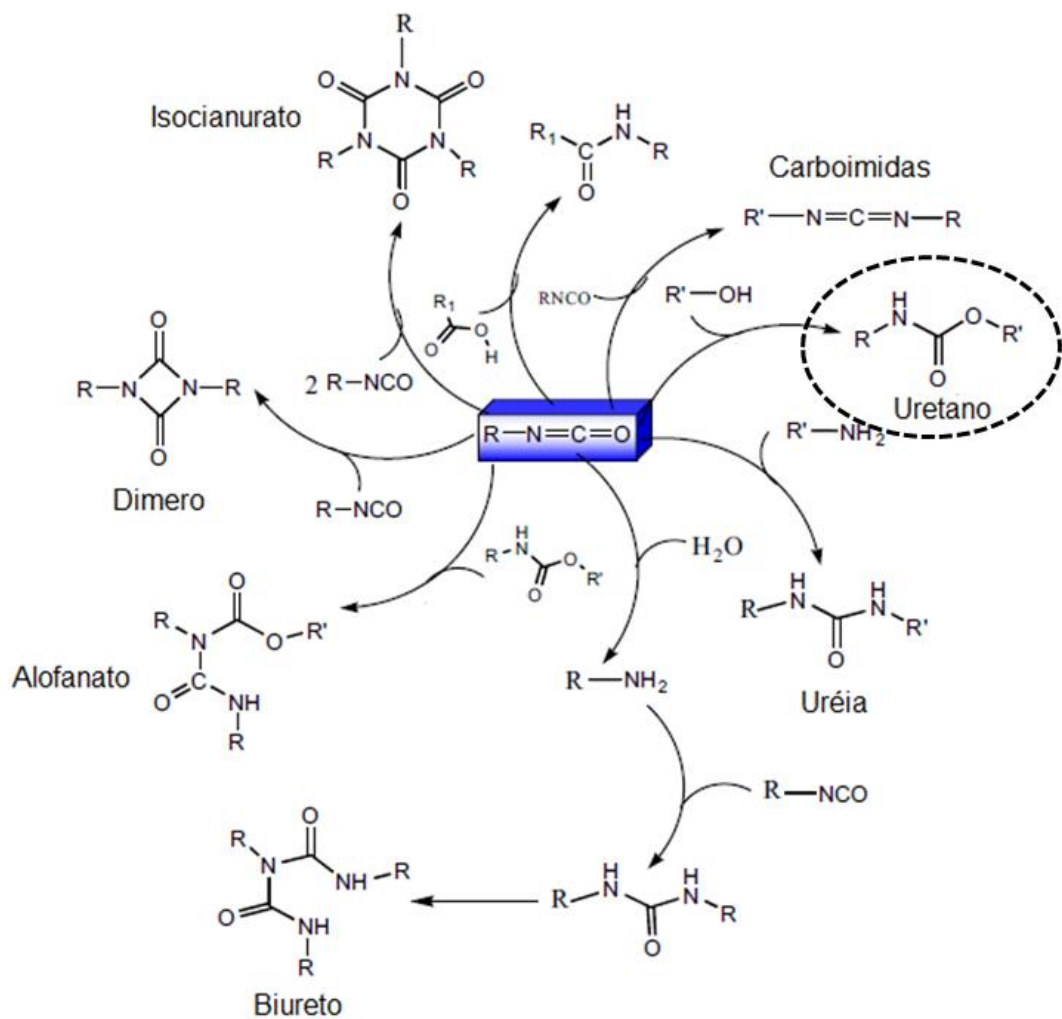


Figura 5. Reações básicas de isocianato com diferentes reagentes (modificado de Chattopadhyay, 2007).

Os isocianatos possuem o grupo  $NCO$  que é muito reativo quimicamente quando em contato com compostos que possuem hidrogênio ativo, como os polióis, água e extensores de cadeia (Cardenas, 2013). Os isocianatos são moléculas

polares e apresentam densidade eletrônica baixa no carbono, intermediária no nitrogênio e elevada no oxigênio (Cardenas, 2013, Chattopadhyay, 2007).

Os diisocianatos utilizados na síntese de poliuretanos podem ser aromáticos, alifáticos ou cicloalifáticos, sendo os aromáticos mais reativos formando poliuretanos mais rígidos frente aos alifáticos e cicloalifáticos. Na figura 6 são mostrados alguns destes diisocianatos (Chattopadhyay, 2007).

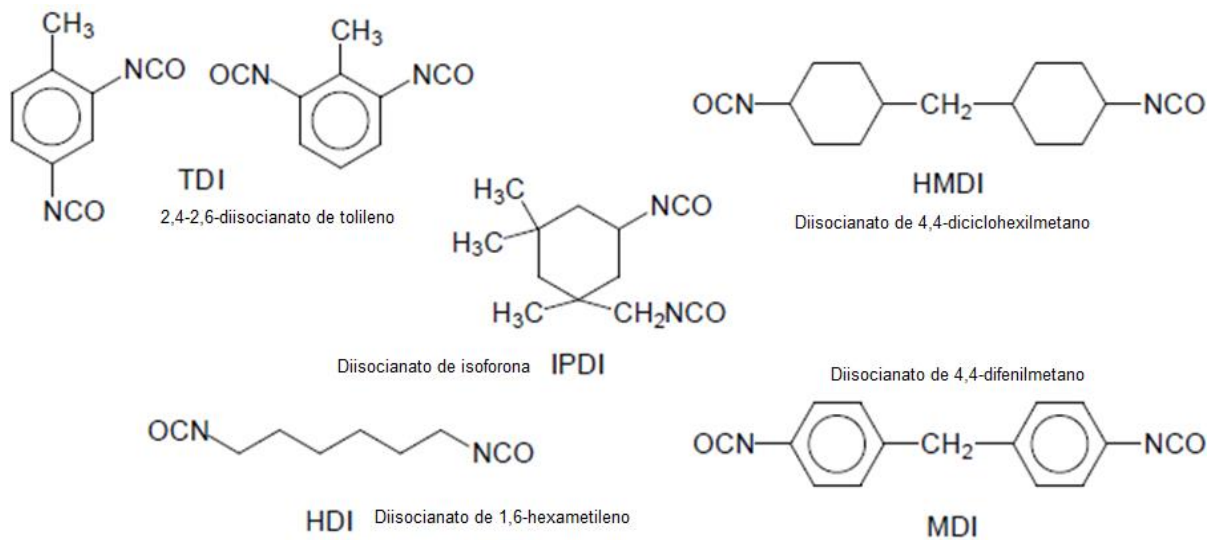


Figura 6. Estruturas de alguns diisocianatos (modificado de Souza, 2011).

### 3.1.4. Polióis

Os polióis são compostos que apresentam grupo hidroxila, que são os componentes essenciais para a reação com um isocianato e formação de um poliuretano linear (Cárdenas, 2013). O PU pode ser preparado por um componente poliálcool que pode ser poliéster poliálcool, poliálcool acrílico, polióis de policarbonato ou misturas destes. Os polióis mais simples são glicóis, tais como etilenoglicol, 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol (Cárdenas, 2013. Da Silva, 2013). Os polióis a base de poliéter e poliéster (figura 7) representam os segmentos flexíveis, se o poliálcool for de baixa massa molar pode formar poliuretanos rígidos devido a alta concentração de grupos uretânicos, enquanto os de alta massa molar formam poliuretanos mais flexíveis devido as poucas ligações uretânicas (Chattopadhyay, 2007).

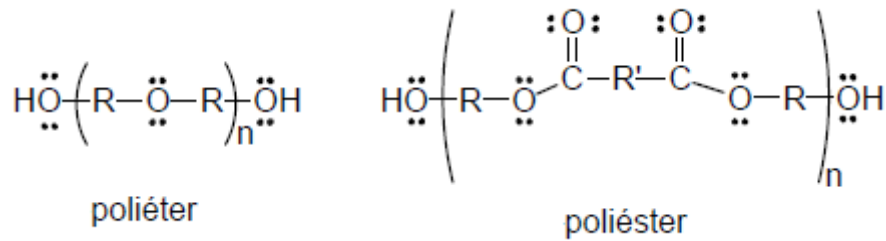


Figura 7. Estruturas de poliéter e poliéster utilizados para a obtenção de poliuretanos (modificado de Souza, 2011).

### 3.1.5. Catalisadores

Para a síntese de poliuretanos, usam-se catalisadores para a obtenção de materiais com propriedades físicas e condições de processamento desejadas (Vilar, 2010).

Diversos catalisadores como aminas terciárias e compostos organometálicos, aceleram a formação de uretanos. Alguns dos catalisadores mais comumente usados são trietilamina (TEA), dimetilamina, tripropilamina, N-metilorfolina, dimetilpiperazina, N,N-dimetilciclo-hexilamina, N,N,N,N-tetrametanodiamina, entre outros. [5] A eficiência catalítica de aminas terciárias, depende da atividade química e da estrutura do catalisador. Os catalisadores mais utilizados comercialmente são DABCO (1,4-diazo-biciclo-[2,2,2]-octano) e DBTDL (dibutil dialurato de estanho (IV)), ilustrados na figura 8 (Lima De, 2010.; Da Silva, 2013.; Cárdenas, 2013).

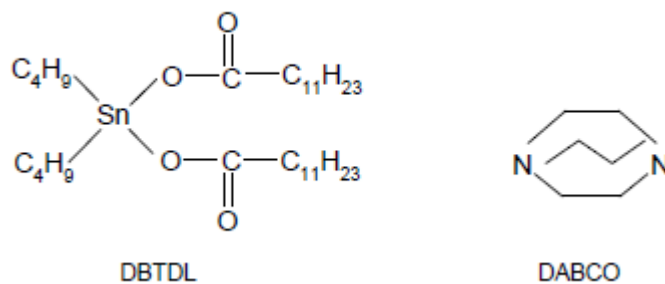


Figura 8. Catalisadores comerciais utilizados em síntese de uretanos (Wegener, 2001).

### 3.2. Nanocompósitos

A nanotecnologia é uma das áreas da ciência em crescimento na pesquisa e desenvolvimento em basicamente todas as disciplinas técnicas, incluindo a ciência e tecnologia de polímeros (Paul e Robeson, 2008).

Na última década, nanocompósitos poliméricos tem atraído grande interesse devido às melhorias de propriedades quando comparado ao polímero virgem, como resistência a chama, propriedades mecânicas, estabilidade térmica (Herrera-Alonso, 2009; Naguib, 2012). Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Semelhante aos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou orgânica/orgânica (Esteves, 2004; Naguib, 2012).

O pioneiro nesta área foi o trabalho de pesquisadores da Toyota que descobriram compósitos de polímero/argila para aplicação em materiais leves. Segundo outros autores, existem duas morfologias para esses nanocompósitos, uma delas são as multicamadas bem ordenadas e empilhadas que resultam de cadeias poliméricas intercaladas dentro das camadas de argila. A outra consiste na argila totalmente esfoliada onde as lamelas estão espalhadas aleatoriamente na matriz do polímero, como pode ser visualizado na figura 9 (Carrado, 1998; Paul e Roberson, 2008).

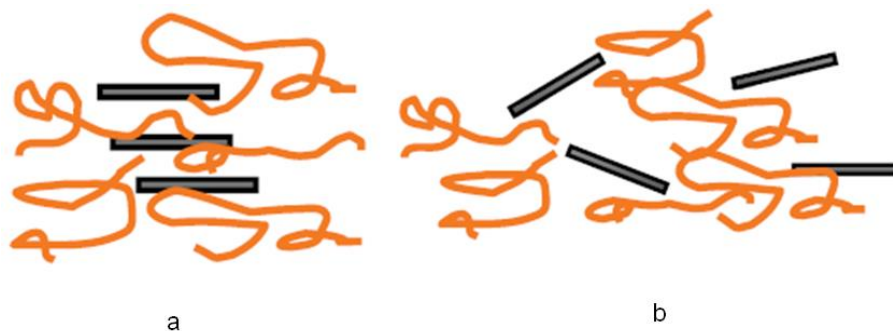


Figura 9. Estrutura de nanocompósitos polímero-argila (a) arranjo bem ordenado entre argila e matriz polimérica (b) arranjo aleatório entre argila e matriz polimérica (modificado de Paul e Roberson, 2008).



Os nanocompósitos são amplamente utilizados na área da eletrônica, bens de consumo e indústria da construção (Naguib, 2012). Nestes compostos poliméricos, materiais inorgânicos são usados para reforçar os polímeros com o intuito de aproveitar a alta resistência ao calor e a elevada resistência mecânica. Esses materiais inorgânicos incluem fibras, argila, carbonatos, sulfatos, alumino silicatos, óxidos metálicos e talcos (Da Silva, V. 2013; Mittal, 2009; Zia, 2007). A quantidade de carga inorgânica utilizada nos nanocompósitos é geralmente inferior a 10% em massa, pois quando é superior a este valor podem ocorrer danos as propriedades do compósito, como o aumento da densidade e perda de tenacidade (Herrera-Alonsoa, 2009; Esteves, 2004; Paul e Robeson, 2008; Naguib, 2012).

### 3.2.1. Cargas

A argila é um filossilicato com uma estrutura cristalina bidimensional obtida pela mistura de lâminas de sílica tetraédricas com átomos de metal, como Magnésio (Mg) e Alumínio (Al) para formar um óxido de metal correspondente a um octaedro (Mittal, 2009; Pavlidoua, 2008; Ray, 2003; Ahmadi, 2004), como pode ser visualizado na figura 10.

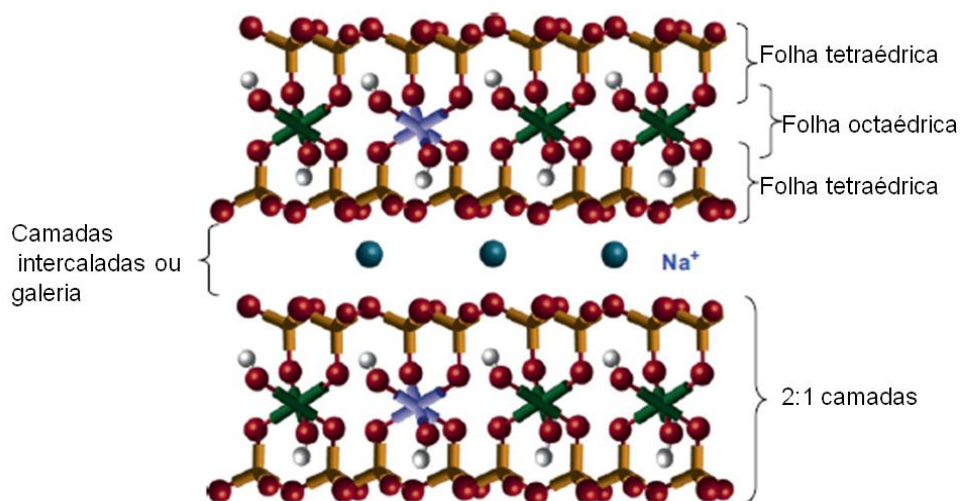


Figura 10. Estrutura das camadas de um silicato (Paul e Roberson, 2008).

Cada camada é separada de seus vizinhos por forças de Van de Waals, originando espaços vazios que são geralmente ocupados por cátions que contrabalançam as cargas negativas geradas pela substituição dos átomos que formam o cristal. Esses cátions são normalmente alcalinos ou alcalinos terrosos (Pavlidoua, 2008; Ray, 2003; Ahmadi, 2004).

Outro importante filossilicato é o talco. O talco é um material versátil, empregado em uma ampla gama de processos industriais, como na indústria de tintas, onde a característica hidrofobia é utilizada para remover impurezas orgânicas. Isto pode influenciar a reologia e a viscosidade da água e formulações baseadas em óleo, reduzindo a decantação do pigmento e melhorando a aparência do revestimento (Kaggwa, 2006). Outras aplicações podem ser indústrias de papéis, cerâmicas, cosméticos e polímeros (Dumas, 2013). Os compósitos que contém talco apresentam maior resistência térmica quando comparados a compostos com enchimentos de partículas, tais como carbonatos de cálcio (Kaggwa, 2006; Zhou, 2007; Premalal, 2002; Jin, 2010). A utilização de talco visa melhorias nas propriedades físicas e químicas e/ou oferecer novas funcionalidades (Dumas, 2013).

O talco é um mineral em camadas 2:1 de filossilicato com  $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$  como a unidade da estrutura (Dumas, 2013; Zhou, 2007). A estrutura em camadas é constituída de uma folha octaédrica, onde o metal está ligado, entre duas folhas tetraédricas de sílica. As duas folhas de sílica são mantidas por ligações iônicas. As camadas de talco são ligadas por ligações fracas de Van der Waals sendo assim, a carga do talco é nula ou muito pequena, uma vez que não existem íons presentes entre as camadas. Após a ruptura, o talco constitui duas superfícies devido à fácil clivagem das camadas e a quebra das ligações dentro das camadas (Zhou, 2007).

O talco natural é muitas vezes associado a outros minerais e pode conter elementos de substituição em sua estrutura cristalina como é ilustrado na figura 11. Uma característica importante nos talcos, visando a formação de compósitos é o tamanho de partícula. Os talcos naturais não podem ser moídos homogeneamente abaixo de um micrão sem destruir a sua estrutura. Com base nesta informação, Dumas *et al*, cita que Decarreau e colaboradores (1989) trabalharam no processo de

síntese em laboratório do talco com o objetivo de obter um produto com tamanho de partícula na escala submicron e com um grau de pureza mineralógica controlada (Dumas, 2013; Dumas, 2013; Yousfi, 2013). Porém este tipo de produto foi obtido por Martin *et al* (2006b, c e 2008a,b) num processo de síntese longo e difícil, onde o material apresentou numerosos defeitos estruturais. Mais recentemente, Dumas *et al* (2012a,b e 2013a,b) melhoraram o processo trocando reagentes e adequando os procedimentos de síntese. O novo processo reduziu o tempo requerido para o tratamento hidrotérmico, resultando num produto de uma única fase. Outra característica dos talcos naturais é a existência do metal Fe e Mn na sua estrutura. Neste novo material sintetizado foram substituídos os cátions metálicos existentes por cátions de níquel nos sítios tetraédricos e/ou octaédricos (Dumas 2013).

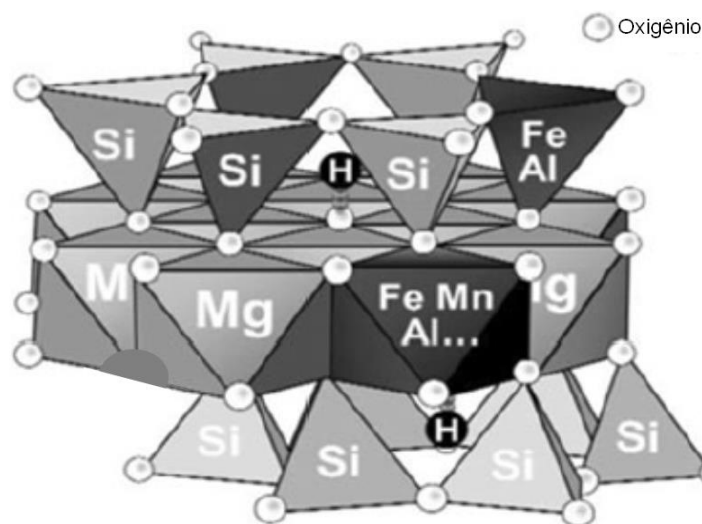


Figura 11. Estrutura do talco mostrando as possíveis substituições de cátions no sítio tetraédrico e/ou octaédrico (Dumas, 2013).

O uso de talco sintético permite a obtenção de amostras com uma boa composição química, elevada pureza, controle de cristalinidade, de tamanho de partículas e de espessura da camada (Yousfi, 2013, Dumas, 2013, Dumas, 2013, Chabrol, 2010).

Yousfi e colaboradores investigaram o uso de talco sintético, talco sintético funcionalizado e talco natural em nanocompósitos de matriz polimérica preparados por mistura física. A matriz polimérica utilizada foi de polipropileno (PP) e de poliamida (PA6), onde foi estudado um comparativo entre o talco sintético e o talco

natural em relação as propriedades térmicas e mecânicas do polímero. Tanto a matriz de PP quanto a de PA6 mostraram melhorias nos resultados térmicos e mecânicos dos materiais. Com o talco sintético funcionalizado ocorreu uma melhor interação entre a carga e a matriz, onde a funcionalização pode ser o motivo da melhora das propriedades. Com o talco natural foi observado uma resistência mecânica superior ao talco sintético porém com baixa ductilidade. Então, os autores comentam que os talcos sintéticos são cargas promissoras para a produção de nanocompósitos em materiais termoplásticos, muito utilizados em diversos campos da indústria (Yousfi, 2013).

Analisando a capacidade do talco sintético ser um bom agente compatilizante em blendas onde um dos polímeros é hidrofóbico e outro hidrofílico, Yousfi e colaboradores destacam que as propriedades térmicas e mecânicas finais da blenda dependem da natureza hidrofóbica ou hidrofílica do talco utilizado, e que os talcos sintéticos surgem oferecendo efeito de compatibilização para muitas misturas de polímeros imiscíveis utilizados em diferentes áreas industriais (Yousfi, 2014).

Desta forma, neste trabalho de pesquisa está sendo utilizado o Ni-talco, produzido pelo grupo do Prof. Dr. F. Martin, como carga sintética, e talco natural, na síntese de nanocompósitos poliuretanos obtidos por polimerização *in situ*. Após as sínteses os resultados dos nanocompósitos foram comparados e determinou-se as vantagens do Ni-talco sobre o talco natural.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Procedimento experimental e resultados são apresentados neste capítulo em forma de artigo, o qual foi submetido à revista Applied Polymer Science, conforme anexo A.

### **Synthetic Ni-talc as filler for producing polyurethane nanocomposites**

Manoela Argenton Prado, Guilherme Dias, Carlos Carone, Rosane Ligabue, Angela Dumas, Christophe Le Roux, Pierre Micoud, François Martin, Sandra Einloft\*.

#### **Autor information**

*Manoela Argenton Prado, Guilherme Dias.*

Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul-PUCRS, Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology. Av. Ipiranga, 6681, Partenon, Porto Alegre, Brazil, CEP: 90619-900.

*\*Sandra Einloft, Rosane A. Ligabue, Carlos Carone.*

Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul-PUCRS, School of Chemistry. Av. Ipiranga, 6681, Partenon, Porto Alegre, Brazil, FAX: 55 (51) 3320.3549.

\*einloft@puhrs.br

*Angela Dumas, Christophe Le Roux, Pierre Micoud, François Martin.*

University of Toulouse, ERT 1074 Geomateriaux, GET UMR 5563 (Geosciences Environnement Toulouse). 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

## ABSTRACT

New synthetic Ni-talc was used as filler in the synthesis of PU nanocomposites by *in situ* polymerization and compared to natural talc in order to emphasize the contribution of the new material. Good dispersion of Ni-talc was supported by homogeneous green coloration observed in the polymer matrix. The XRD analyses indicate the intercalation of the polymeric matrix into the filler layers by the increase in  $d_{001}$ -spacing value of the Ni-talc for the nanocomposites when compared to the pristine filler. The nanocomposites obtained with synthetic talc showed an improvement in the crystallization temperature as well as in thermal stability when compared to pure PU and the composite obtained with natural talc. The Young modulus of PU/talc materials containing both Ni-talc and natural talc were slight higher than pure PU. The PU/Ni-talc nanocomposites presented good compatibility and the filler was well dispersed in the polymeric matrix as shown by SEM.

KEYWORDS: Polyurethane; nanocomposites; synthetic Ni-talc; *in situ* polymerization; talc.

## INTRODUCTION

The use of inorganic fillers into polymeric matrix improves their thermal, mechanical and physical properties and also is a way of reducing costs. These fillers are in general in micro scale. When nanometric fillers are used to produce nanocomposites materials the properties are maximized due to the increase in the contact surface between the filler and the polymeric matrix.<sup>1,2</sup> Among the most utilized fillers are carbonates, sulfates, aluminum silicates, metallic oxides and talc.<sup>3,4</sup> The use of natural talc as a filler to polymeric matrix is an interesting option due to their low cost.<sup>5,6</sup> Despite their good performance as filler, natural talc presents some drawbacks. One of the main limitations is the particle size; natural talc cannot be homogeneously grounded below  $1\mu\text{m}$  without becoming amorphous and having their structure destroyed.<sup>6,7,8</sup> The association of other minerals and the substitution for different elements into the structure of natural talc also appears as disadvantages. Elements

such as iron, manganese, and nickel among others can be present into the natural talc structure by isomorphic substitution of  $Mg^{2+}$  by  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , resulting in an inhomogeneous chemical structure.<sup>6,7,8,9,10</sup> The use of synthetic talc allows to obtain samples with a well defined chemical composition and high purity, besides the possibility of the crystallinity control, the particle size and the layer thickness.<sup>6,7</sup> The use of natural talc is well known in literature. This filler has been used in the production of composites with different polymeric matrix, such as, poly(vinyl alcohol),<sup>11</sup> LLDPE/MWCNT,<sup>5</sup> thermoplastic polyurethane,<sup>12</sup> thermoplastic polyurethane/polypropylene blends,<sup>13,14</sup> poly(L-Lactide),<sup>15</sup> polypropylene,<sup>16-19</sup> poly(lactic acid),<sup>20</sup> among others. Yousfi and colleagues described the use of new synthetic talc as nanofillers reinforcement for polypropylene and polyamide 6 systems<sup>6</sup> and polypropylene/polyamide 6 blends.<sup>21</sup>

As polymeric matrix the polyurethanes -PU must be highlighted. These polymeric materials can have their chemical, physical and mechanical properties designed by different possible combination of polyols and diisocyanates. For this reason PU can find different niches of applications such as coatings, adhesives, foams, thermoplastic elastomers, among others. They possess good mechanical properties but present low thermal stability and barrier properties.<sup>22</sup>

The main goal of this work is to present the syntheses and characterizations of PU nanocomposites comparing new synthetic Ni-talc with the natural talc. The new nanocomposites materials were obtained by *in situ* polymerization and characterized regarding the nanocomposites formation, morphology, thermal and mechanical properties.

## **EXPERIMENTAL**

### **Materials**

The synthesis of PU matrix was performed from the reaction between poly (caprolactone) diol (PCL, MM= 2,000g/mol, Sigma-Aldrich) and 1,6- diisocyanatohexane (HDI, for synthesis, Merck) using a molar ratio of NCO/OH of 1:1. Dibutyl tin dilaurate (DBTDL, Miracema-Nuodex Ind.) was used as catalyst (0.1% w/w) and methyl ethyl ketone (MEK, P.A., Merck) as solvent (about 50 mL). The natural talc was obtained from F. Martin collections (reference T111 talc from Trimouns Ore, France) and Ni-talc fillers were obtained according to literature procedures.<sup>10,23</sup>

### **Nanocomposites syntheses**

The reactions were carried out in a glass reactor of 500 mL equipped with 5 inputs, in which a mechanical stirring, thermocouple for temperature control (40°C), reflux system and an addition funnel were attached. The reactions were performed in one step and conducted under nitrogen atmosphere. The talc samples were dispersed in methyl ethyl ketone in ultrasound equipment for 60 minutes and added in the beginning of the polymerization reactions. The fillers were added in percentages by weight of 0.5, 1, 2, 3 and 5%, taking into account the mass of polymer formed during the homopolymerization reaction.

### **Characterization Methods**

The progress of the reactions were followed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR—Perkin Elmer FTIR spectrometer model Spectrum100) as well as the incorporation of Ni-talc, which was confirmed by the changes in the area of the characteristics bands in relation to pure PU. All samples were prepared in the form of films. The number average molecular weight (Mn), weight average molecular weight (Mw) and molecular weight



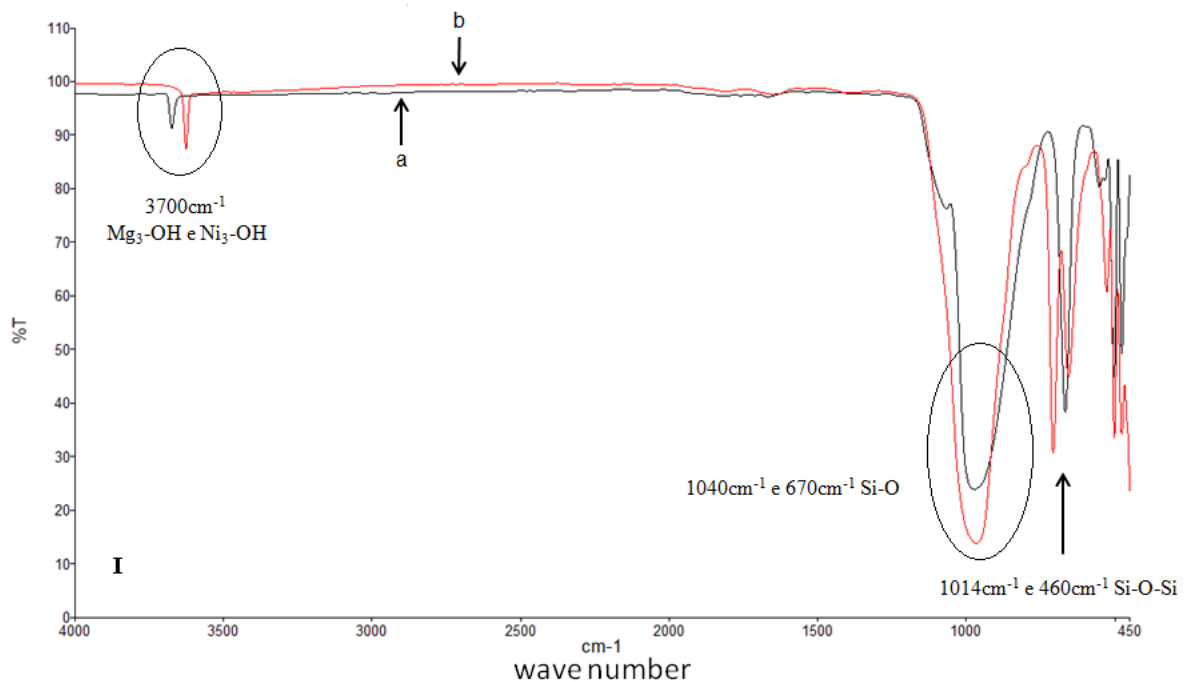
distribution were obtained by gel permeation chromatography (GPC) using a liquid chromatograph equipped with an isocratic pump-1515 (eluant: tetrahydrofuran (THF), flow: 1mL/min) and refractive index detector -2414 Waters Instruments with styragel column set. The thermogravimetric analyses were performed in a SDT equipment (TA Instruments model Q600). The tests were carried out in a temperature range from 25°C to 900°C with a heating rate of 20°C/min. Differential scanning calorimetry (DSC) (TA Instruments model Q20 equipment) was used to measure the material's melting temperature ( $T_m$ ) and crystallization temperature ( $T_c$ ). The DSC analyses were performed in two heating cycles; only the second cycle was used to collect the data. The samples were also analyzed by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) (TA Instruments Model Q800 equipment) for mechanical tests. Stress/strain tests were carried out, at 25 °C, with rectangular shape films measuring thickness close to 0.15 mm, length 12 mm and a width of approximately 7.0 mm. The Young moduli of the materials were determined according to ASTM D638. The analyses were carried out in triplicate. For assessment of the distribution of the fillers in the polymer matrix the scanning electron microscopy (SEM) mode secondary electrons (SE) aided by X-ray spectrometer for scattered energy was used. The XRD patterns were recorded on an INEL CPS 120 powder diffractometer with  $\text{CoK}\alpha_{1+2}$  radiations between 0.334 and  $127.206^\circ 2\theta$  with a step size of 0.032 (GET, University of Toulouse).

The Coherent Scattering Domain (CSD) size in the  $c^*$  direction was calculated as described in literature.<sup>7</sup> The nitrogen adsorption-desorption isotherms were determined at 77 K, using a volumetric method, with a Quantachrome Autosorb-1 apparatus (GET laboratory, University of Toulouse). The isotherms were recorded in the 0.05-0.3 relative pressure range and high purity nitrogen was used. Samples were outgassed for 15h at 120°C under vacuum before analysis. Surface areas were calculated using Brunauer-Emmett-Teller (BET) method<sup>24</sup>.

## RESULTS AND DISCUSSION

### FTIR analysis

In order to compare the behavior of the nanocomposites obtained with the new synthetic Ni-talc we also performed reactions aiming to obtain composite material with natural talc (3%wt natural talc) as filler. Figure 1(I) presents the FTIR spectra of these materials. The region around  $3,700\text{ cm}^{-1}$  is characteristic of metal-OH bond, in the case of Ni-talc is attributed to  $\text{Ni}_3\text{-OH}$  and for natural talc is attributed to  $\text{Mg}_3\text{-OH}$ .<sup>25-26</sup> The band at  $1,040\text{ cm}^{-1}$  and  $670\text{ cm}^{-1}$  are characteristic of the Si-O bond. In the regions of  $1,014\text{ cm}^{-1}$  and  $460\text{ cm}^{-1}$  bands corresponding to the bond Si-O-Si, while the bond Ni-OH appears at  $550\text{ cm}^{-1}$  and  $438\text{ cm}^{-1}$  and the region of  $709\text{ cm}^{-1}$  and  $669\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the free OH of the talc structure.<sup>10-28</sup>



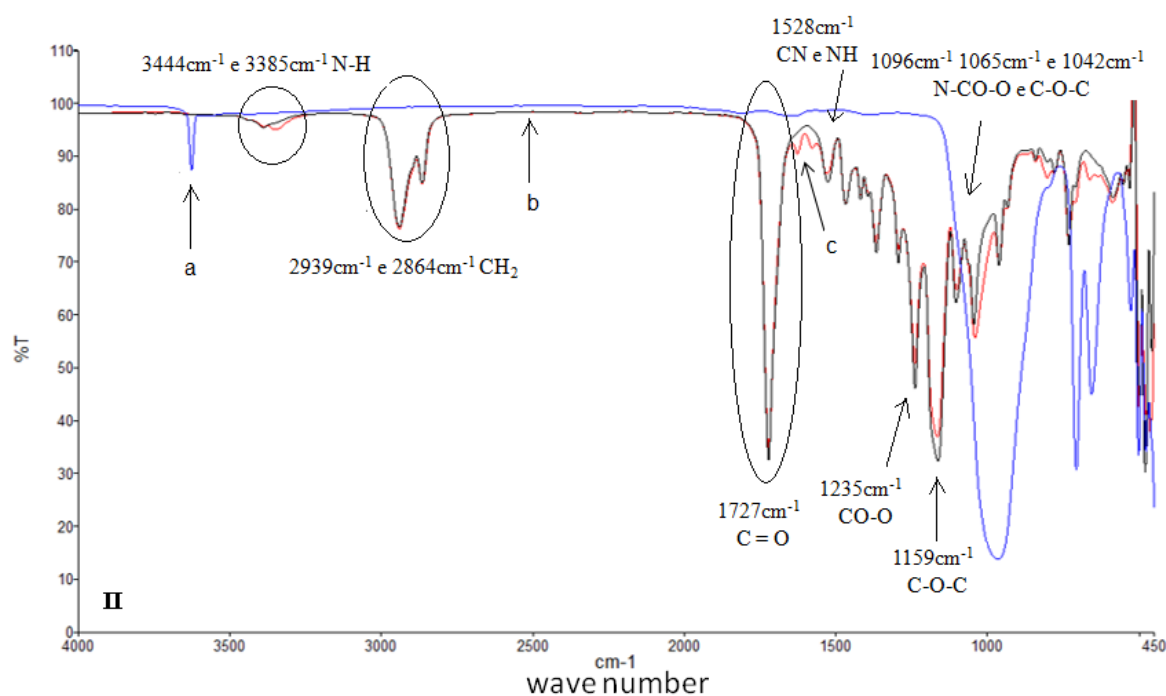


Figure 1. (I) FTIR spectra of natural talc (A) and Ni-talc (B) - (II) FTIR spectra of Ni-talc (A), pure PU (B) and PU/3%wt Ni-talc (C).

The synthetic Ni-talc, the pure PU and the nanocomposites/ Ni-talc were also characterized by infrared spectroscopy and the assignment of the bands performed in agreement with those described in the literature.<sup>10,25,26,28</sup> Figure 1(II) presents the IR spectra of Ni-talc, PU and as an example the composite PU/ Ni-talc 3%wt. For pure PU and the composite the bands in 3,444 and 3,385  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to the N-H of the urethane bond. The bands in the region of 2,939 and 2,864  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to different vibrational modes of the  $\text{CH}_2$  group of polymer. The band at 1,727  $\text{cm}^{-1}$  is characteristic of the C=O group of the urethane bond. The region of 1,528  $\text{cm}^{-1}$  shows characteristic bands for CN and NH bonds of the urethane groups. The CO-O group bond appears at 1,235  $\text{cm}^{-1}$ . In the regions of 1,096, 1,065 and 1,042  $\text{cm}^{-1}$  the bands relatives of N-CO-O and C-O-C groups are observed.<sup>29</sup> A band at 1,159  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to the C-O-C group of the soft segment of the polymeric chain.

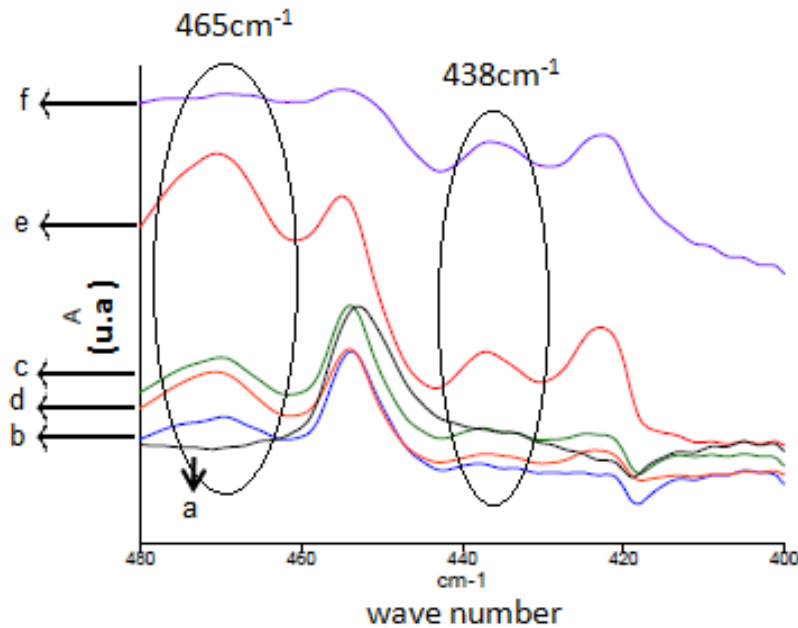


Figure 2. FTIR spectra of PU/talco-Ni nanocomposites – (a) pure PU, (b) PU 0.5% wt Ni-talc, (c) PU 1% wt Ni-talc, (d) PU 2% Ni-talc, (e) PU 3% Ni-talc, (f) PU 5% talc-Ni.

The incorporation of the Ni-talc into the PU matrix can be confirmed by the intensity of the characteristic bands of the filler, which increases, with the augmentation of the filler content in the composites, as shown in Figure 2. This behavior can be highlighted in the region of  $465\text{ cm}^{-1}$  characteristic of the oxygen of the talc structure, and in the region of  $438\text{ cm}^{-1}$  characteristic of the Ni-OH.<sup>10</sup>

### Structural analysis by DRX

Aiming to evaluate the crystalline structure of Ni-talc and compare with natural talc, the X-ray diffraction analysis was performed in both samples and is shown in Figure 3.

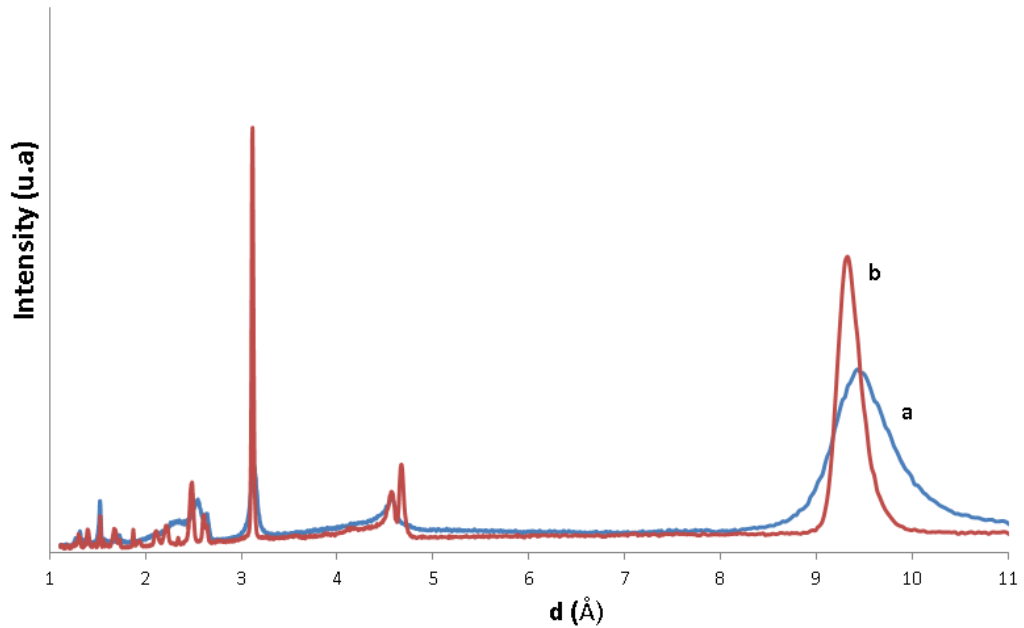


Figure 3. X-ray diffraction patterns of Ni-talc (a) and natural talc (b)

The synthetic talc presents the most characteristic peaks of the natural talc as presented by Dumas et al.<sup>8</sup> When compared to natural talc, the synthetic has less intense and broader peaks. The Coherent Scattering Domain (CSD) size in the  $c^*$  direction gives an estimation of the stacking order of the layers.<sup>7</sup> The calculated value for synthetic talc was 31nm and for natural talc 85.2nm. The CSD size from synthetic talc is less than half of the size of natural talc indicating the better crystallinity of the latter.

Figure 4 presents the X-ray diffraction patterns for Ni-talc and the nanocomposites obtained with different filler contents. For pure Ni-talc and for the nanocomposites a broad diffraction halo is seen near  $d = 9.5 \text{ \AA}$  which is associated to Ni-talc. For the nanocomposites we can observe an increase almost linear in this peak with the increase of the filler content.

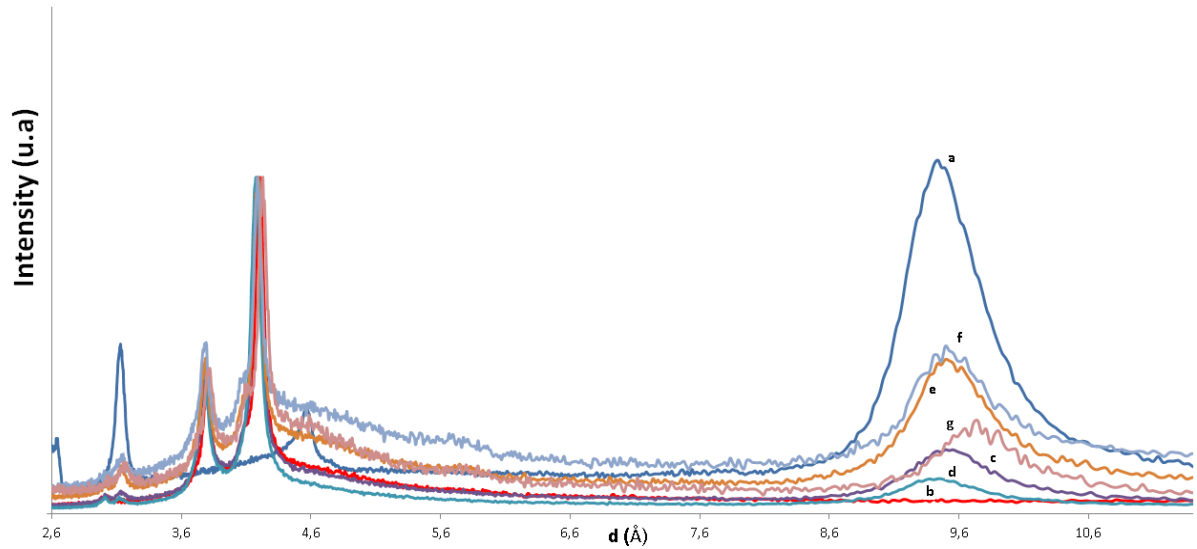


Figure 4. X-ray diffractograms of nanocomposites (a) Ni-Talc, (b) Pure PU (c) PU 0,5% wt Ni-talc, (d) PU 1%wt Ni-talc, (e) PU 2%wt Ni-talc, (f) PU 3% Ni-talc, (g) PU 5% Ni-talc.

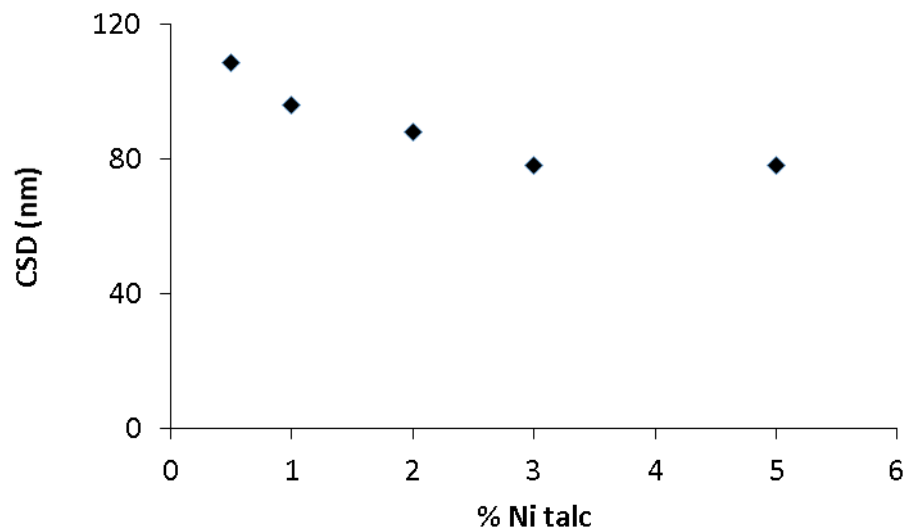


Figure 5. CSD calculated to Ni-talc nanocomposites

Figure 4 evidences an increase of Ni-talc in polymer matrix and interaction of the filler galleries with the polymeric matrix. These observations can be corroborated by the comparison of the CSD value of Ni-talc (31nm) and in the nanocomposites presented in Figure 5, as well as the interlayer spacing of the Ni-talc ( $d=0.9\text{nm}$ ) and the nanocomposites. For example,  $d_{001}$ -spacing of the filler in the nanocomposite 0.5% wt Ni-talc increased from

0.9nm (28 layers) for the pristine Ni-talc to 1.1nm (12 layers) in the nanocomposite evidencing that the polyurethane is intercalated and esfoliated.<sup>30</sup> The decrease in coherence value evidenced a decrease in the stacking order of the layers during the nanocomposite formation. With the increasing of the filler the  $d_{001}$ -spacing value remained constant ( $d_{001}=1.1\text{nm}$ ) but the CSD value decreased from 108nm (12 layers) for the nanocomposite with 0.5%wt of filler to 78nm (9 layers) to the nanocomposite with 3 and 5%wt of filler indicating a strong interaction of the filler and the polymer until 3%wt. After that content the filler probably starts to agglomerate.

The Ni-talc presents a green color allowing seeing visually the incorporation of this filler by the color change of the obtained materials. Figure 6 presents the films of the PU/ Ni-talc nanocomposites with different filler content.

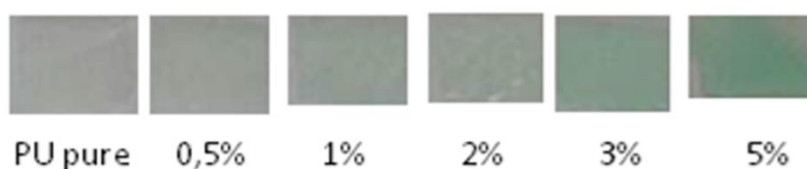


Figure 6. PU and nanocomposites films obtained with different filler content.

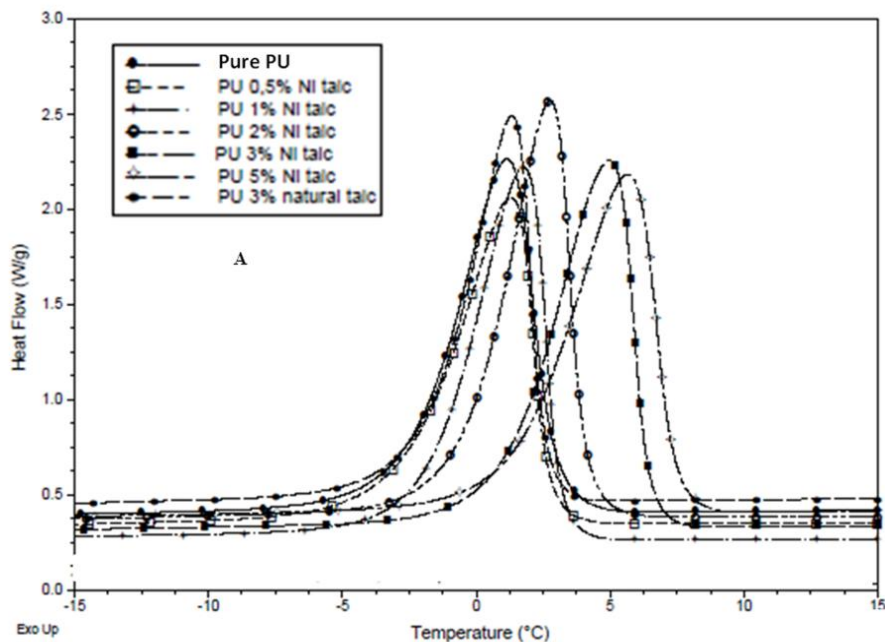
### **Molar mass analysis**

The obtained nanocomposites were characterized by GPC analysis and the molar mass decreased with the increase of the filler content. The pure PU presents a  $M_n$  of 49,300 g/mol and  $M_w$  of 73,673 g/mol. When 0.5% wt of the filler was added a slight decrease in the molar mass was evidenced ( $M_n$  44,206 g/mol and  $M_w$  68,103 g/mol). When the filler content reached 5%wt it was observed an important decrease in molar mass ( $M_n$  14,666 g/mol and  $M_w$  21,922 g/mol). These results corroborate the influence of the OH during the

polymerization reaction, which must compete with the OH of the polyol during the reaction as observed for nanocomposites PU/TiO<sub>2</sub>.<sup>3</sup> Natural talc presented a similar behavior as Ni-talc for 3% in weight of filler content (Mn=22,830 g/mol; Mw=34,364 g/mol for Ni-talc; Mn=23,859 g/mol; Mw=34,927 g/mol for natural talc).

### Thermal stability

Figure 7 presents the DSC results for the Ni-talc nanocomposites in different concentrations of the filler as well as for natural talc (3% wt).





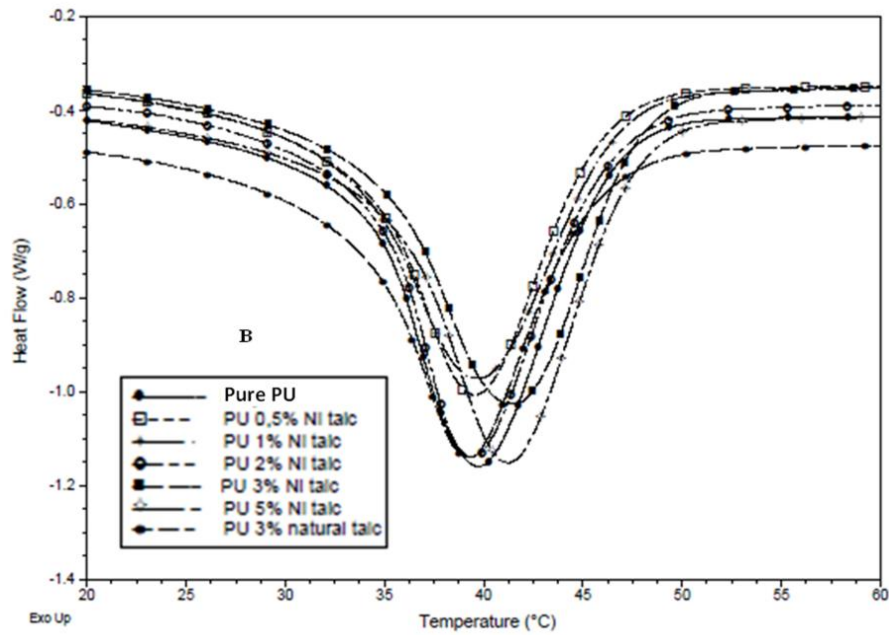


Figure 7: DSC analyses for pure PU and for nanocomposites obtained by *in situ* polymerization (A) crystallization curve ( $T_c$ ) and (B) melting curves ( $T_m$ ).

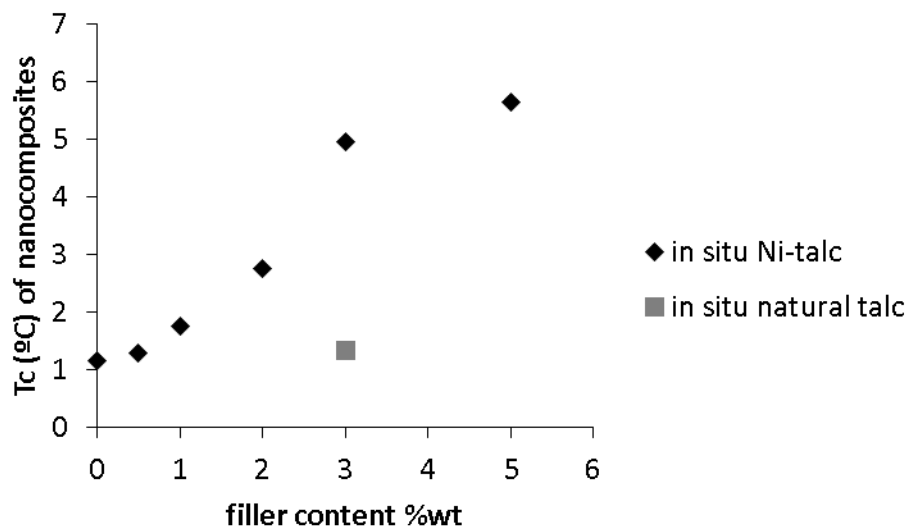


Figure 8: Crystallization temperatures for nanocomposites obtained by *in situ* polymerization.

From Figure 7 and 8 it can be highlighted an increase in crystallization temperature of the Ni-talc nanocomposites with the filler content. This behavior can be explained by the fact that the Ni-talc having an ordered structure with high specific surface area (BET value of 135

$\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) acts as a nucleating agent, thus facilitating crystallization.<sup>12-14</sup> Natural talc composites presented a  $T_c$  similar to pure PU. Besides the high ordered structure of the natural talc, its low specific surface area, (BET value of around  $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ),<sup>6,8</sup> when compared to synthetic Ni-talc must be the responsible by the suppression of the improvement of the crystallization temperature of the composites PU/talc. The melting temperature values do not change as the  $T_c$  values but we can see a tendency to increase with the increasing in the filler content for the nanocomposites obtained by *in situ* polymerization using synthetic Ni-talc. Muller and co-workers<sup>5</sup> found that the melting temperature did not change with the addition of 10-30wt% of talc (Luzenac 7) and the crystallization temperature was slight affected for the composite LLDPE filled with MWCNTs and a content of 30%wt of talc. They also found that for particles in micro size scale the size of the particles did not show significant variations on the crystallization behavior.<sup>5</sup>

The onset temperatures of the nanocomposites are presented in Figure 9. For the samples obtained with Ni-talc an increase in the  $T_{\text{onset}}$  is evidenced for all cases when compared to pure PU. This behavior was also described in literature for thermoplastic polyurethane/polypropylene blends.<sup>13</sup> When natural talc was used as filler the  $T_{\text{onset}}$  remains close to that obtained for pure PU. The same result was observed when talc was added to thermoplastic polyurethanes.<sup>12</sup> These results indicate that the interaction of Ni-talc by the OH with the urethane group is probably more intense in the nanocomposites with Ni-talc. The specific surface area of natural talc measured by BET present a maximum value around  $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .<sup>6,8</sup> BET values for synthetic Ni-talc are higher ( $135 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) facilitating the OH group interactions with the polymer chain and improving the thermal behavior of Ni-talc nanocomposites when compared to composites obtained with natural talc. Yousfi et al<sup>21</sup>

observed the same behavior for PP/PA6 blends in which the addition of synthetic talc had a positive effect on thermal stability unlike natural talc.

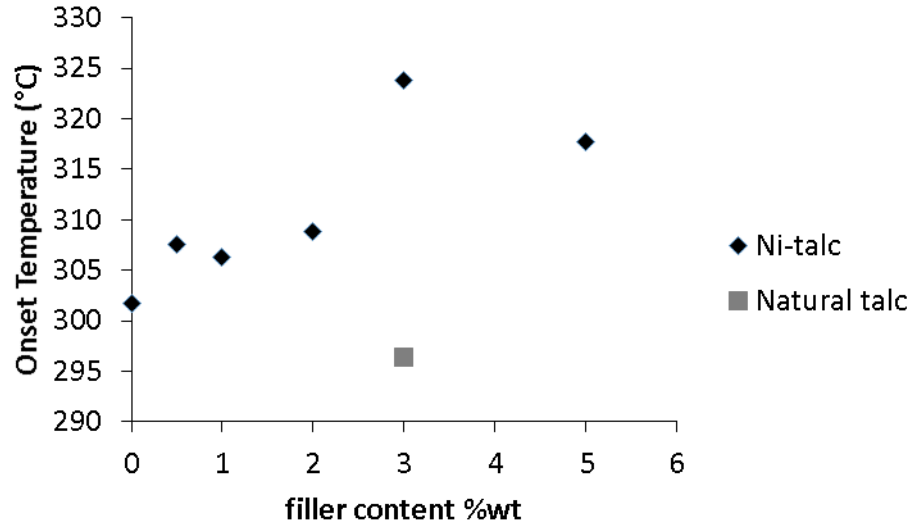


Figure 9. Tonset for the obtained nanocomposites both by *in situ* polymerization.

For the DTG curves presented in Figure 10 it can be seen that the Ni-talc nanocomposites obtained by *in situ* polymerization shows an increase of the second peak of decomposition with the increase of the filler content. As previously reported in the literature,<sup>3,31</sup> this occurs due to the formation of a network structure by the interaction of the OH of the filler with the urethane group of the polymeric chain resulting in a barrier to volatile products formed during the decomposition process as well as a thermal insulator, increasing the degradation temperature of the nanocomposites. In the same Figure we can also highlight the different behaviour of Ni-talc nanocomposites all presenting two degradation events while natural talc presents one degradation peak. This behaviour corroborates the advantages of synthetic Ni-talc presenting a higher specific surface area than natural talc imputing a synergetic effect of the filler with the polymeric matrix improving thermal properties of the nanocomposites. For example, the  $T_{\text{onset}}$  for pure PU is

301.7°C and for a nanocomposite PU/3% Ni-talc is 323.8°C (+22.1°C). An important shift was also observed for  $T_{max}$  of degradation; for pure PU is 374°C and for the 3%wt Ni-talc nanocomposite 445 °C (+71°C compared to pure PU).

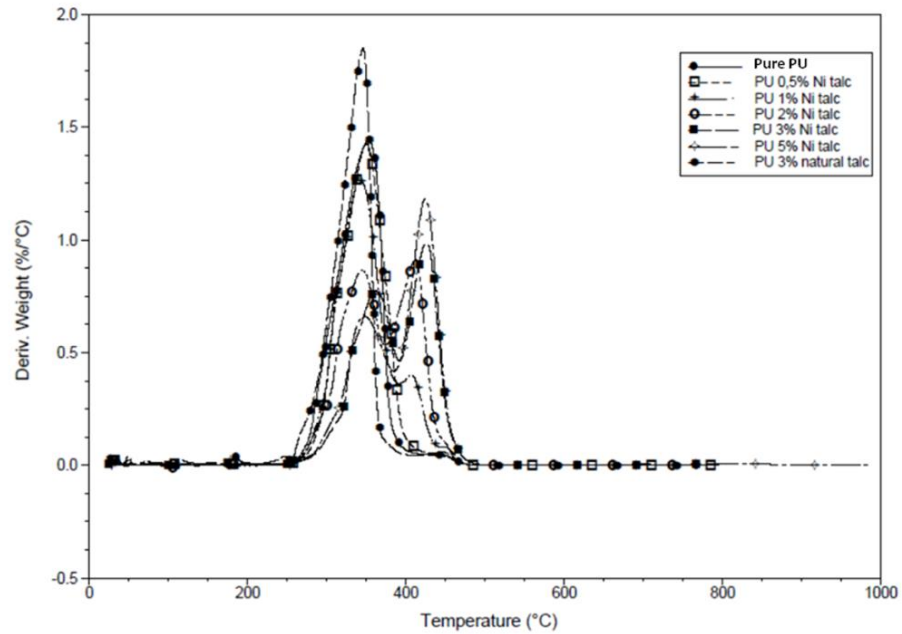


Figure 10. DTG curves for pure PU and for the nanocomposites.

### Mechanical properties

The results of stress-strain are shown in Figure 11. The Ni-talc nanocomposites (0.5%wt, 1%wt and 2%wt) presented higher values of stress in lower deformations when compared to pure PU. The materials with 3%wt and 5%wt of filler are fragile and presented low stress values. The decrease of stress values at higher filler load is probably due to the replacement of filler matrix continuity by filler-filler contact,<sup>17</sup> or by the increase of the crosslink formed between the polyurethane and the talc. When compared to 3%wt Ni-talc nanocomposite the composite obtained with natural talc in the same composition presented a superior stress values in higher deformation values. These results corroborate that

parameters like filler interfacial adhesion, concentration, dispersion and distribution affects the mechanical properties of the composites.<sup>18</sup>

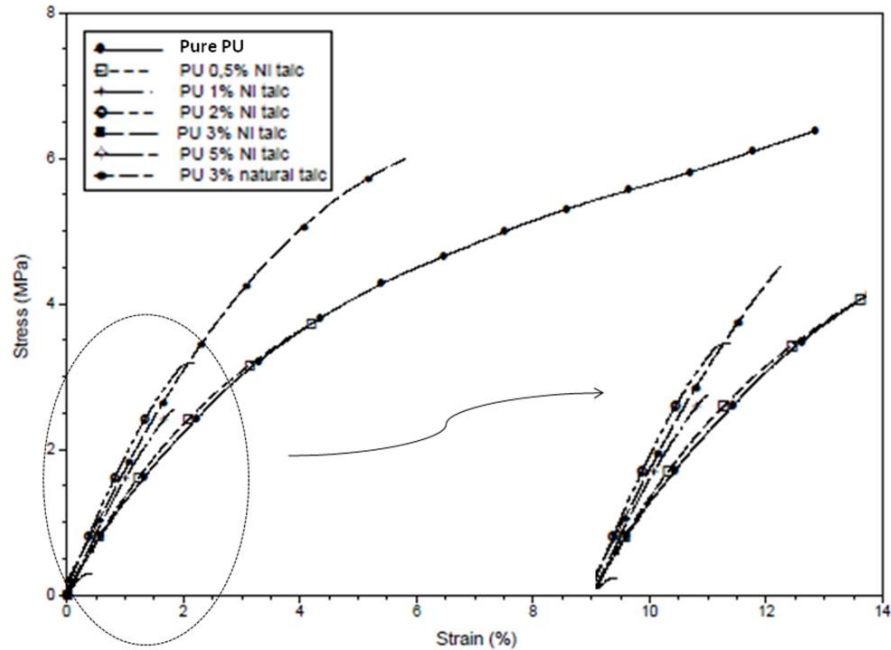


Figure 11. Stress x strain (by DMA) of nanocomposites synthesized with 0,0.5,1,2,3 and 5%wt of Ni-talc and 3%wt of natural talc.

Young moduli of both PU/talc composites containing Ni-talc or natural talc were slight higher than pure PU. The maximum increment was achieved to the sample of 1%wt Ni-talc, which presented an increase of 5.7% when compared to pure PU.

### SEM analysis

Figure 12 shows the SEM images of Ni-talc nanocomposites with different filler content as well as PU/natural talc composite with 3%wt. It could be highlighted that both are well dispersed in polyurethane matrix suggesting a good compatibility of talc with the polymeric matrix. The talc fillers can interact with the hard segments of the polyurethane through the Ni-OH and Si-OH groups on the edges of the talc layers allowing a good

dispersion of the filler without the addition of coupling agents. The same behavior was related for PVA/talc and PVA/CaCO<sub>3</sub> composites evidencing the important role of the OH present in both talc and CaCO<sub>3</sub> allowing a good dispersion of the fillers.<sup>30</sup> In SEM images of nanocomposites Ni-talc with 3 and 5%wt of filler can be observed a more important change in the morphology with the nucleation points more evidenced. The crystallization temperature (T<sub>c</sub>) of both was higher when compared to pure PU and the nanocomposites with 0.5%wt, 1%wt as well as 2%wt (see Figure 8). These changes allied to a good dispersion of the filler affect directly the thermal and mechanical properties.<sup>20,32,33</sup>

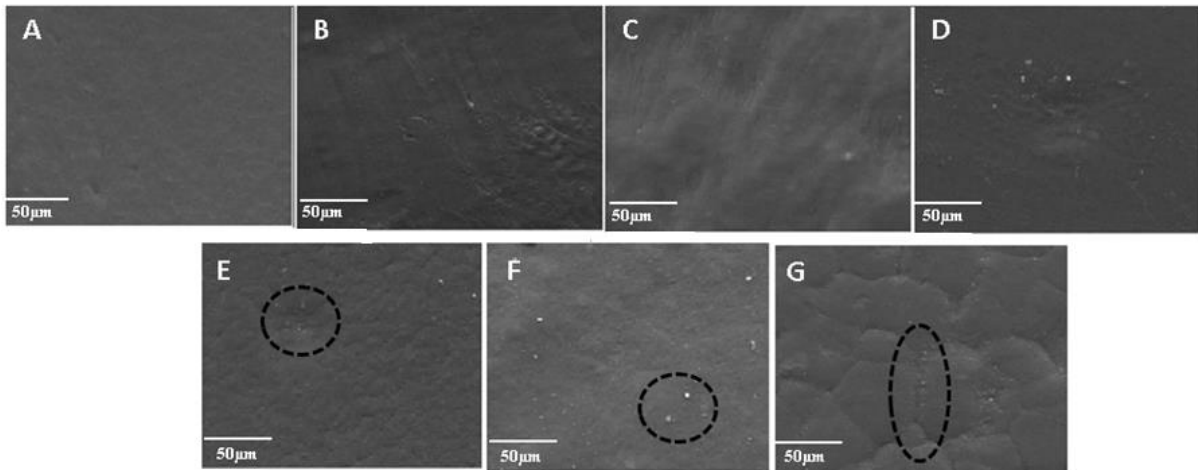


Figure 12. SEM micrographs of the materials at magnification of 10000x; pure PU (A), nanocomposites PU/0.5wt% Ni-talc (B), PU/1% Ni-talc (C), PU/2% Ni-talc (D), PU/3% Ni-talc (E), PU/5% Ni-talc (F) and (G) PU/3% natural talc.

When the SEM image of the nanocomposite PU/3% Ni-talc is compared to the composite of natural talc with the same filler content it can be seen the difference in the polymer morphology. The polymer grains are larger in the composites obtained with natural talc when compared to Ni-talc and an agglomeration of the filler can be noticed in the grain

boundary. This can give an indication of the different thermal properties obtained for the two materials.

## CONCLUSIONS

A series of nanocomposites of polyurethane were prepared by in situ polymerization using new synthetic Ni-talc as filler and compared to natural talc. The content of Ni-talc can influence the thermal and mechanical properties as well as the morphology of the nanocomposites. The best thermal properties were achieved when 3% of Ni-talc was used and the results were superior when compared to natural talc. The XRD analysis has indicated the dispersion in the matrix and intercalation of the polymeric matrix into the filler layers by the increase in  $d_{001}$ -spacing value of the Ni-talc for the nanocomposites when compared to the pristine filler. The new synthetic Ni-talc particles improved the thermal properties and increased the crystallization temperature unlike natural talc.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank PRONEX/FAPERGS for financial support. SE and RL acknowledge CNPq for DT grant and CC CAPES for PNPd post-doc fellowship.

## REFERENCES

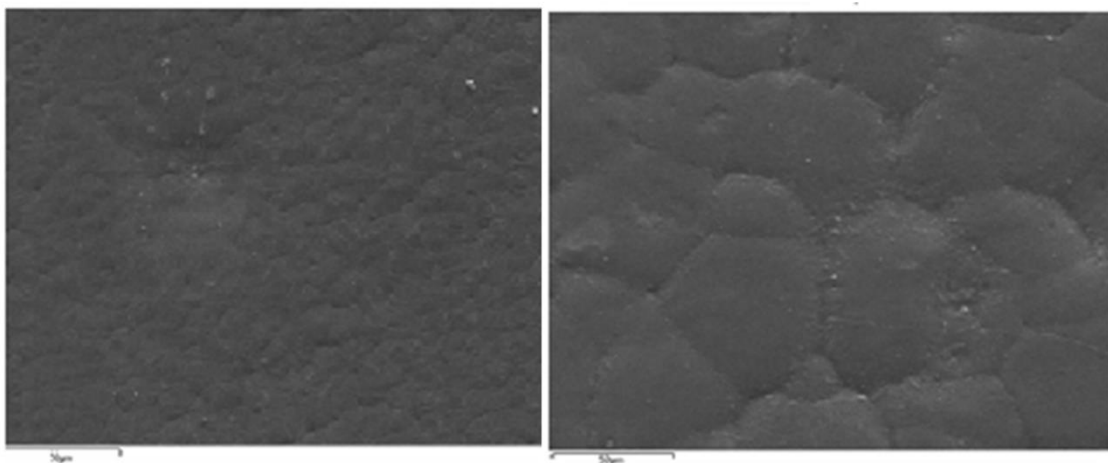
1. Carrado, K.A.; Xu, L. *Chem. Mater.*, **1998**, 10,1440-1445.
2. Esteves, A.C.C.; Timmons, A.B.; Trindade, T. *Quim. Nova*,**2004**, 27, 798-806.
3. Da Silva, V.; Santos, L.M.; Subda, S. M.; Ligabue, R.; Seferin, M.; Carone, C.; Einloft, S. *Polym. Bull.*, **2013**,70,1819-1833.

4. Zia, K.M.; Bhatti, H.N.; Bhatti, I. A. *Reac. Funct. Polym.*, **2007**, 67, 675-692.
5. Muller, M.T.; Dreibe, J.; Haubler, L.; Krause, B.; Potschke, P. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2013**, 51, 680-1691.
6. Yousfi, M.; Livia S.; Dumas A.; Le Roux C.; Crépin-Leblond J.; Greenhill-Hooper M.; Duchet-Rumeau J. *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, 403,29-42.
7. Dumas, A.; Martin, F.; Ferrage, E.; Micoud, P.; Le Roux, C.; Petit, S. *Appl Clay Sci.*, **2013**, 85,8-18.
8. Dumas, A.; Martin, F.; Le Roux, C.; Micoud, P.; Petit, S.; Ferrage, E.; Brendlé, J.; Grauby, O.; Greenhill-Hooper, M. *Phys. Chem. Minerals*, **2013**, 40,361-373.
9. Chabrol, K.; Gressier, M.; Pebere, N.; Menu, M.J.; Martin, F.; Bonino, J.P.; Marichal, C.; Brendle, J. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20,9695-9706.
10. Martin, F.; Micoud, P.; Delmotte, L.; Marichal, C.; Le Dred, R.; De Parseval, P.; Mari, A.; Fortuné, J.P.; Salvi, S.; Béziat, D.; Grauby, O.; Ferret, J. *The Canadian Mineralogist*, **1999**, 37, 997-1006.
11. Wang, B.; Wang, Q.; Li, L.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 130, 3050-3057.
12. Amico, S. C.; Freitag, C. P. M.; Riegel, I. C.; Pezzin, S. H. *Revista Matéria*, **2011**, 16, 597-605.
13. Bajsic, E. G.; Rek, V.; Pavic, B. O. *Journal Elastomers & Plastics*, **2012**, 45,501-522.
14. Bajsic, E. G.; Rek, V.; Pavic, B. O. *Journal of polymers*, **2014**. 1-8.
15. Jo, M-Y.; Ryu Y.J.; Ko, J.H.; Yoon, J-S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 129, 1019-1025.
16. Wang, K.; Bahlouli, N.; Addiego, F.; Ahzi, S.; Rémond, Y.; Ruch, D.; Muller, R. *Polym Degrad Stab.*, **2013**, 98, 1275-1286.
17. Leong, Y.W.; Bakar, M.B.A.; Ishak, Z.A.M.; Ariffin, A.; Puzansky, B. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 91,3315-3326.
18. Castillo, L.A.; Barbosa, S.E.; Capiati, N.J. *J. Polym. Res.*, **2013**, 20:152.
19. Bakar, M. B.; Leong, Y.W.; Ariffin, A.; Ishak, Z.A.W. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 104, 434-441.
20. Jain, S.; Misra, M.; Mohanty, A.K.; Ghosh, A.K.; *J. Polym. Environ.*, **2012**, 20,1027-1037.



21. Yousfi, M.; Livi, S.; Dumas, A.; Crépin-Leblond, J.; Greenhill-Hooper, M.; Duchet-Rumeau, J. J. Appl. Polym. Sci., **2014**, 131, 40453.
22. Salahuddin, N.; Abo-El-Enein, S.A.; Selim, A.; El-Dien, S. Applied Clay Sci., **2010**, 47, 242-248.
23. Martin, F.; Ferret, J.; Lèbre, C.; Petit, S.; Grauby, O.; Bonino, J.-P.; Arseguel, D.; Decarreau, A.; Ferrage, E. Int Pat WO, 009,799, **2008**.
24. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. J. Am. Chem. Soc., **1938**, 60, 309-319.
25. Zhang, M.; Hui, Q.; Lou, X.J.; Redfern, S. A. T.; Salje, E.K.H. Tarantino, S. American Mineralogist, **2006**, 91, 816-825.
26. Silva, C.; Fonseca, M.; Barone, J.; Airoidi, C. Chem Mater., **2002**, 14, 175-179.
27. Russell, J. D.; Farmer, V. C.; Velde, B. Mineralogical Magazine, **1970**, 37, 870-879.
28. Fonseca, M. G.; Silva, C.R.; Barone, J. S.; Airoidi, C. Mater. Chem, **2000**, 10, 789-795.
29. Chattopadhyay, D. K.; Raju, K. V. S. N. Prog. Polym. Sci., **2007**, 32, 352-418.
30. Wang, G.; Ma, G.; Hou, C.; Guan, T.; Ling, L.; Wang, B. J. Appl. Polym. Sci., **2014**, 131, 40526.
31. Mishra, A. K.; Mishra, R. S.; Narayan, R.; Raju, K. V. S. N. Prog. Org. Coat., **2010**, 67, 405-413.
32. Castillo, L.; López, O.; Zaritzky, N.; García, M.A. Carbohydrate Polymers, **2013**, 95, 664– 674.
33. Castillo L. A.; Barbosa, S.E.; Capiati, N.J. J. Appl. Polym. Sci., **2012**, 126, 1763–1772.

#### GRAPHICAL ABSTRACT



PU Ni-talc 3%wt

PU natural talc 3%wt

## 5. CONCLUSÕES

Após a síntese dos nanocompósitos estes foram caracterizados visando avaliar a sua formação, bem como, as propriedades térmicas, mecânicas e variações morfológicas. Também foi sintetizado um compósito com talco natural visando comparar com o nanocompósito PU/Ni-talco obtido.

Por FTIR se observou o aparecimento o aumento da intensidade das bandas de  $465\text{ cm}^{-1}$  característica de oxigênio livre da estrutura do talco e na banda de  $438\text{ cm}^{-1}$  característica de Ni-OH caracterizando a incorporação do talco na matriz polimérica.

Pela análise de DRX do Ni-talco puro e para os nanocompósitos observamos que o pico de difração em  $d = 9,5\text{ \AA}$ , associado ao Ni-talco, aumenta praticamente linearmente com o aumento da quantidade de carga. Comparando os valores de CSD do Ni-talco com os nanocompósitos notamos que a interação entre a carga e a matriz ocorreu e que a matriz polimérica esta intercalada entre as lamelas do Ni-talco. O decréscimo do número de camadas indica uma diminuição do empilhamento das camadas durante a formação do nanocompósito. Para 3 e 5% de carga não ocorreu mudança no número de camadas o que mostra uma forte interação entre a carga e a matriz até 3% de Ni-talco.

Nas análises de GPC tanto o Ni-talco quanto o talco natural tiveram resultados semelhantes de diminuição da massa molar em relação ao PU puro, o que se atribui à presença de grupos OH na superfície do talco que durante a reação de polimerização competem com as hidroxilas presentes no polioli.

As análises de DSC mostraram um aumento na  $T_c$  para os nanocompósitos de Ni-talco devido a estes materiais possuírem uma estrutura ordenada e uma alta

área superficial agindo como agente nucleante, facilitando a cristalização. O nanocompósito de talco natural apresentou valores  $T_c$  semelhantes ao do PU puro. Acredita-se que este comportamento seja devido a sua área superficial menor que a do Ni-talco, apesar de possuir uma estrutura ordenada. A  $T_m$  dos nanocompósitos não sofreu variações significantes, mas apresentou uma tendência ao aumento conforme aumenta a quantidade de Ni-talco.

Pelas análises de TGA observamos um aumento na temperatura inicial de degradação para todos os nanocompósitos quando comparados ao PU puro. Os nanocompósitos de talco natural mostraram valores de degradação semelhantes ao PU puro. Este comportamento pode ser atribuído a área superficial do Ni-talco ser maior que a do talco natural o que facilita a interação das hidroxilas do talco com a matriz polimérica melhorando o comportamento térmico dos nanocompósitos.

Os resultados de tensão x deformação para os nanocompósitos de Ni-talco nas proporções 0,5, 1 e 2% apresentaram valores de tensão superiores para baixos valores de deformação quando comparados ao PU puro. Os nanocompósitos com 3 e 5% de Ni-talco foram os mais frágeis e apresentaram os resultados mais baixos. A diminuição para os valores de tensão para os nanocompósitos com maior percentual de carga pode ser devido a maior interação carga-carga do que carga-matriz polimérica. Quando comparado com o nanocompósito de talco natural observamos que este obteve valores elevados de tensão para maiores deformações. Os módulos de Young para os nanocompósitos de Ni-talco e de talco natural mostraram valores mais elevados quando comparados ao PU puro.

Analisando as morfologias de MEV concluímos que tanto os nanocompósitos de Ni-talco quanto os de talco natural mostraram-se bem dispersos na matriz de PU. Nas amostras de 3 e 5% de carga ocorre a formação de esferulitos o que possivelmente acarreta um aumento na  $T_c$  dos materiais. Uma boa dispersão das cargas na matriz melhoram as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos.

Pela análise dos resultados obtidos podemos concluir que os nanocompósitos de Ni-talco mostraram os melhores resultados térmicos quando comparados ao PU

puro e aos compósitos de talco natural, comprovando que cargas sintéticas podem produzir nanocompósitos com propriedades superiores aos compósitos obtidos com talco natural. Outro ponto a destacar é a possibilidade de modificar o talco sintético visando o incremento de determinada propriedade no nanocompósito.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. DUMAS, C. Le Roux, F. Martin, P. Micoud (2012) Method for preparing a hydrogel comprising silico-metallic mineral particles and hydrogel. Patent WO 2013/093339 A1, 27/06/2013.

ADIB, K. M. et. al. Mechanical and Thermo-Physical Properties of High-Density Polyethylene Modified with Talc. **J. Appl. Polym. Sci.** DOI: 10.1002/APP.38945,2013.

AHMADI, S.J; Huang, D; Li, W. Review synthetic routes, properties and future application of polymer-layered silicate nanocomposites. **Journal of materials science**, v.39, p.1919-1925, 2004.

BAJSIC et. al. Preparation and Characterization of talc filled thermoplastic polyurethane/polypropylene blends. **Journal of Polymers**. Volume 2014, Article ID 289283, 8 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/289283>.

BAJSIC et.al. The influence of talc content on the thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane/polypropylene blends. *Journal of Elastomers and Plastics*, DOI: 10.1177/0095244312458602, 2013.

BISTRICIC, L; et al. Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites. **European Polymer Journal**, v.46, p.1975-1987, 2010.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5a ed. Rio de Janeiro. LTC, 2002, 591p.

CARDENAS, M. E. P. **Evaluación de La incorporación de celulosa de bagazo de cana em La síntesis de espumas de poliuretano**. Medellín. 2013. (Trabalho de graduação para obtenção de título de engenheiro químico). Universidad Pontificia Bolivariana. Colômbia.

CARRADO, K.A; Xu, Langqiu. In situ synthesis of polymer-clay nanocomposites from silicate gels. **Chem. Mater**, v.10, p.1440-1445, 1998.

CHABROL, K., Gressier, M., Pebere, N., Menu, MJ., Martin, F., Bonino, JP., Marichal, C., Brendle, J. Functionalization of synthetic talc-like phyllosilicates by alkoxyorganosilane grafting. **J. Mater. Chem.**, v 20, p. 9695-9706, 2010.

CHATTOPADHYAY, D. K.; Raju, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Prog. Polym.Sci**, v.32, p.352-418, 2007.

CHATTOPADHYAY, D.K; Webster. D. C. Thermal stability and flame retahdancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**, v.34, p.1068-1133, 2009.

DUMAS et.al. Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. **Phys. Chem. Minerals**, v.40, pp-361-373, 2013.

DUMAS et. al. Synthetic talc advances: Coming closer to nature, added value, and Industrial requirements. **Applied Clay Science**, v 85, pp.8-18, 2013.

DA SILVA, V; Santos, L.M; Subda, S. M; Ligabue, R; Seferin, M; Carone, C; Einloft, S. Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization. **Polym. Bull. v.70**, 2013. p.1819-1833.

ESTEVEES, A.C.C; Timmons, A.B; Trindade, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. **Quim. Nova**. V.27, p.798-806, 2004.

FENGMEI Yu et.al. Effects of Talc on the Mechanical and Thermal Properties of Polylactide. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 125, pp.E99–E109, 2012.

FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Material Science and Engineering C**, v.23, p.763-772, 2003.

GAO, X; et al. Synthesis and characterization of polyurethane/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Applied surface science**, v.257, p.4719-4724, 2011.

GAO, X; et al. Synthesis and characterization of polyurethane/zinc borate nanocomposites. **Colloids and surfaces. A physicochem. Eng. Aspects**, v.384, p.2-8, 2011.

GACITUA et. al. Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Fillers a Review. *Maderas, Cienc. tecnol.* [Online]. Vol.7, n° 3, pp. 159-178, 2005.

HE, J; et al. In situ preparation of poly(ethylene terephthalate)-SiO<sub>2</sub> nanocomposites. **European Polymer Journal**, v.42, p.1128-1134, 2006.

HERRERA-ALONSOA, J.M; et al. Transport properties in polyurethane/Clay nanocomposites as barrier materials: Effect of processing conditions. **Jornal of Membrane Science**, v.337, p.208-214, 2009.

JIANG et. al. In situ preparation of poly (ethylene terephthalate) –SiO<sub>2</sub> nanocomposites. **European Polymer Journal**.Vol.42, pp.1128–1134, 2006.

JIN, X; et al. Preparation and properties of polyurethane-coated talcum/polypropylene composite materials. **Journal of Vinyl e Additive Technology**, v.10, p.64-69, 2010.

KAGGWA, G.B; et al. The influence of polymer structure and morphology on talc wettability. **Langmuir**, v.22, p.3221-3227, 2006.

LIMA DE, Viviane. Kinetic Study of Polyurethane Synthesis Using Different Catalytic Systems of Fe, Cu, Sn, and Cr. **Journal of Applied Polymer Science**, v.115, p.1797-1802, 2010.

MITTAL, Vikas. Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A review. **Materials**, v.2, p.992-1057, 2009.

MULLER, M.T; Dreibe, J; Haubler, L; Krause, B; Potschke, P. Influence of Talc with Different Particles Sizes in Melt-Mixed LLDPE/MWCNT Composites. **J.Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.** v **51**, 2013. P1680-1691.

NAGUIB, H.F; et al. Thermal properties of biodegradable poly (PHB/PCL-PEG-PCL) urethanes nanocomposites using clay/poly(-caprolactone) nanohybrid based masterbatch. **Applied Clay Science**, v.57, p.55-63, 2012.

PAUL, D.R; Robeson, L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v.49, p.3187-3204, 2008.

PAVLIDOUA, S; Papaspyrides, C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v.33, p.1119-1198, 2008.

**Plastic – The facts 2012. An analysis of european plastics production, demand and waste data for 2011.** Disponível em: <[www.plasticseurope.org](http://www.plasticseurope.org)> Acesso em julho de 2014.

PRASATH, G. Balamurugan and S.N. Maiti. Effects of Nanotalc Inclusion on Mechanical, Microstructural, Melt Shear Rheological, and Crystallization Behavior of Polyamide 6-Based Binary and Ternary Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, DOI 10.1002/pen.21724,2010.

PREMALAL, H.G.B; Ismail, H; Baharin, A. Comparison of the mechanical properties os rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites. **Polymer Testing**, v.21, p.833-839, 2002.



RAY, S.S; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Prog. Polym. Sci**, v.28, p.1539-1641, 2003.

ROGERS, M. E.; Long, T. E. (Ed.). Synthetic Methods in Step-Growth Polymers. United States of America: **John Wiley & Sons**, 2003. p. 197-258.

SALAHUDDIN, N; Abo-El-Enein, S.A; Selim, A; Salah El-Dien. Synthesis and characterization of polyurethane/organo-monymorrilonite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v.47, p.242-248, 2010.

SHAKOOR, A. and N.L. Thomas. Talc as a Nucleating Agent and Reinforcing Filler in Poly (lactic acid) Composites. **Polymer Engineering and Science**. DOI 10.1002/pen, 2013.

SHIKHA, Jain et. al. Thermal, Mechanical and Rheological Behavior of Poly (lactic acid)/Talc Composites. **J. Polym. Environ**. Vol.20, pp.1027–1037, 2012.

SOUZA DE, V. H.R. **Síntese e caracterização e avaliação de revestimentos de base uretânica a partir de polióis obtidos de óleo vegetal modificado**. Curitiba, 2011. (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná, Brasil.

VILAR, Walter. **Química e tecnologia de poliuretanos**. Disponível em: <[www.Poliuretanos.com.br](http://www.Poliuretanos.com.br)> Acesso em: setembro 2013.

YOUSFI, M., Livi, S., Dumas A. , Le Roux C. , Crépin-Leblond J. , Greenhill-Hooper M., Duchet-Rumeau J. Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: thermal and mechanical properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 403, p. 29-42, 2013.

YOUSFI, M., Livi, S., Dumas A., Crépin-Leblond, J. , Greenhill-Hooper M., Duchet-Rumeau J. Compatibilization os polypropylene/polyamide 6 blends using new synthetic nanosized talc filler: Morphology, thermal and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 2014, DOI: 10.1002/APP.40453.

ZIA, K.M; Bhatti, H.N; Bhatti, I. A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. **Reactive e Functional Polymers**, v.67, p.675-692. 2007.

ZHAO, G et al. Studies on wettability, mechanical and tribological properties of the polyurethane composites filled with talc. **Applied Surface Science**, Vol.258, pp.3557– 3564, 2012.

ZHOU, X; et al. Intercalated structure of polypropylene/in situ polymerization-modified talc composites via melt compounding. **Polymer**, v.48, p.3555-3564, 2007.

WEGENER, G. et al. Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. **Applied Catalysis A: General**, Dormagen, Germany, v. 221, p. 303-335, 2001.

## 7. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTE TRABALHO

Síntese e caracterização de nanocompósitos poliuretano / talco Ni via polimerização *in situ*. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, 2013.

PRADO, M. A.; Dias, G.; Carone, C.; Einloft, S.; Ligabue, R. A.; Dumas, A.; Martin, F. Synthesis and Characterization of Polyurethane/Ni-Talc Nanocomposites obtained by *in situ* Polymerization. European Polymer Congress. Pisa, 2013.

PRADO, M. A.; Dias, G.; Carone, C.; Einloft, S.; Ligabue, R. A.; Dumas, A.; Martin, F.; Roux, C. L.; Micoud, P. Synthesis and characterization of new polyurethanes/synthetic talc-Ni nanocomposites. XIV Latin American Symposium on Polymers. Porto de Galinhas, 2014.

# ANEXO A

ScholarOne Manuscripts

Página 1 de 2

---

ScholarOne Manuscripts™	Sandra Einloft ▾	Instructions & Forms
-------------------------	------------------	----------------------

---



---

[Main Menu](#) / [Submitting Author Dashboard](#) / [Submission Confirmation](#)

## Submission Confirmation

Thank you for submitting your manuscript to *Journal of Applied Polymer Science*.

Manuscript ID: APP-2014-07-2496

Title: Synthetic Ni-talc as filler for producing polyurethane nanocomposites

Prado, Manoela  
Dias, Guilherme  
Carone, Carlos Leonardo  
ligabue, rosane  
Authors: Dumas, Angela  
Leroux, Christophe  
Micoud, Pierre  
Martin, François  
Einloft, Sandra

Date Submitted: 14-Jul-2014

 Print  Return to Dashboard