



Renata Fortini Moustafá Osman

**Processamento e Caracterização de Nanocompósitos de
Nylon 11 Reforçados por Nanotubos de Titanatos
Modificados por Surfactantes**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Fernando Cosme Rizzo Assunção

Co-Orientador: Prof. Bojan A. Marinkovic

Rio de Janeiro
Abril de 2013



Renata Fortini Moustafá Osman

**Processamento e Caracterização de Nanocompósitos de
Nylon 11 Reforçados por Nanotubos de Titanatos
Modificados por Surfactantes**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Prof. Fernando Cosme Rizzo Assunção

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Prof. Bojan Marincovic

Co-Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Profa. Paula Mendes Jardim

UFRJ

Prof. Marcos Henrique de Pinho Maurício

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 8 de abril de 2013

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Renata Fortini Moustafá Osman

Engenheira de Materiais formada na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010.

Ficha Catalográfica

Osman, Renata Fortini Moustafá

Processamento e caracterização de nanocompósitos de Nylon 11 reforçados por nanotubos de titanatos modificados por surfactantes / Renata Fortini Moustafá Osman ; orientador: Fernando Cosme Rizzo Assunção ; co-orientador: Bojan A. Marinkovic. – 2013.

110 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2013.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Nanotubos de titanato. 3. Surfactantes. 4. Propriedades mecânicas. 5. Nylon 11. 6. Compósitos I. Assunção, Fernando Cosme Rizzo. II. Marinkovic, Bojan A. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Aos meus orientadores Prof. Rizzo e Bojan, que sempre me apoiaram, incentivaram para que meus objetivos fossem cumpridos e acreditaram em meu potencial.

À PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado. À Petrobras por ter oferecido esta bolsa de estudos e esta oportunidade

À Patricia, que com toda a sua sabedoria, persistência e perfeccionismo me mostrou os caminhos certos para o desenvolvimento de uma dissertação de mestrado.

Ao aluno de Iniciação Científica Gerson, pois sem sua força física e dedicação eu jamais teria conseguido fabricar os meus compósitos.

À Slavica que em tão pouco tempo se tornou uma grande amiga e companheira de trabalho.

Ao Victor que teve muita paciência ao ouvir meus desabafos.

Ao Luis Carlos, simplesmente por existir.

À minha mãe, simplesmente por ser a mãe que sempre quis.

A todos que me ajudaram direta ou indiretamente, Juliana, Yuri, Arnon, Aline, Marcos, Márcia, Lidija, Leandro, Mauricio, Antonio Mario, Antonio Gutierrez, Marco Abreu, Prof. Zé Roberto, Prof. Avillez, etc.

Resumo

Osman, Renata Fortini Moustafá; Assunção, Fernando Cosme Rizzo. **Processamento e caracterização de nanocompósitos de Nylon 11 reforçados por nanotubos de titanatos modificados por surfactantes.** Rio de Janeiro, 2013, 110p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Processamento e Caracterização de Nanocompósitos de Nylon 11 reforçados por Nanotubos de Titanatos Modificados com Surfactantes estuda a influência da adição de nanotubos de titanato (TTNTs) nas propriedades mecânicas do Nylon 11 (Poliamida 11). De acordo com estudos prévios, espera-se que pequenas quantidades de TTNTs melhorem propriedades como resistência mecânica e rigidez. No entanto, a incorporação dessas nanopartículas também pode acarretar numa piora dessas propriedades, caso não haja uma dispersão eficaz na matriz polimérica. Assim sendo, também foram avaliados compósitos de Nylon 11 e nanotubos de titanato modificados com 2 tipos de surfactantes, um catiônico (CTAB) e outro aniônico (SDS) para investigação do efeito destes surfactantes na dispersão dos TTNTs e por consequência nas propriedades finais dos compósitos comparados ao Nylon 11 puro. Foi realizado também um estudo da dispersão dos nanotubos com e sem mistura com surfactante em água e butanol, em três intervalos de tempo, 15, 30 e 60 min a fim de se escolher os melhores parâmetros para a dispersão. Foram produzidos compósitos em uma microextrusora e uma microinjetora. Os compósitos com TTNTs tratados com CTAB apresentaram aumentos de 15% e 10% no módulo de elasticidade e os compósitos com TTNTs tratados com SDS apresentaram aumentos de 26% e 20% para essa mesma propriedade, respectivamente nas concentrações de 0.5 e 2% wt de TTNTs, em relação ao Nylon 11 puro.

Palavras-chave

Nanotubos de titanato; surfactantes; propriedades mecânicas; Nylon 11; compósitos.

Abstract

Osman, Renata Fortini Moustafá; Assunção, Fernando Cosme Rizzo (Advisor). **Processing and characterization of Nylon 11 nanocomposites reinforced with titanates nanotubes modified by surfactants.** Rio de Janeiro, 2013, 110p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Processing and Characterization of Nylon 11 Nanocomposites Reinforced with Titanates Nanotubes Modified by Surfactants has investigated the effect of titanate nanotubes (TTNTs) in the mechanical properties of Nylon 11 (polyamide 11) polymer. According to the existing literature small amounts of TTNTs in polymer matrix improve properties such as tensile strength and stiffness. However, the addition of these nanoparticles may also lead to a decrease of strength of the composite if the nanotubes are not well dispersed in the polymer matrix. Therefore, Nylon 11 composites with TTNTs treated with 2 kinds of surfactant - a cationic (CTAB) and an anionic (SDS) - were also investigated. The surfactants act as dispersion agents leading to a better dispersion state of nanotubes and as a final result, promote enhancement of composites' mechanical properties. Also, the dispersion of nanotubes was studied with and without mixing surfactants in distilled water and butanol, in three different time intervals (15, 30 and 60 minutes) to assess the optimal dispersion parameters. Composites were produced in a microextruder and a microinjector. The composites with TTNTs treated with CTAB displayed an increase of 15% and 10% in the Young's Modulus and the composites with TTNTs treated with SDS displayed an increase of 26% and 20% in the same property, respectively in the concentrations of 0.5 and 2% wt of TTNTs, compared to pure Nylon 11.

Keywords

Titanate nanotubes; surfactants; mechanical properties; Nylon 11; composites.

Sumário

1. Introdução	18
2. Revisão Bibliográfica	20
2.1 Materiais Compósitos.....	20
2.1.1 Interface	21
2.1.2 Ligações Interfaciais.....	21
2.2 Nanocompósitos	22
2.2.1 Propriedades mecânicas de nanocompósitos de matriz polimérica termoplástica e partículas inorgânicas.....	23
2.4 Nanotubos de Titanato.....	28
2.4.1 Fabricação de titânia e titanatos nanoestruturados unidimensionais	29
2.4.2 Estrutura e morfologia dos nanotubos de titanato.....	30
2.4.3 Propriedades mecânicas de compósitos de matriz polimérica e nanotubos de titanato	30
2.5 Modificação da superfície com surfactantes.....	33
2.5.1 O que são surfactantes	33
2.5.2 Adsorção de surfactantes e a modificação da interface.....	35
2.5.3 Classificação dos surfactantes	37
2.5.4 Como atuam as forças elétricas na superfície das partículas	37
2.5.5 Estudo de casos.....	38
2.6 Poliamidas	40
2.6.1 Nylon 11.....	41
3. Objetivos	44
4. Materiais e Métodos	45
4.1 Síntese dos Nanotubos (TTNTs).....	45
4.2 Dispersão dos TTNTs com surfactantes	46
4.2.1. Definição da concentração de surfactantes e da massa de TTNTs.....	47
4.3 Caracterização dos TTNTS puros e tratados com surfactantes.....	49
4.3.1 Fotometria de Chama.....	49
4.3.2. Difração de Raios-X (DRX)	49
4.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	49
4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	50
4.3.5 Medições de área superficial específica	50

4.3.6. Medição do potencial zeta.....	50
4.3.7 Análise Termogravimétrica (TGA)	51
4.4 Fabricação dos nanocompósitos.....	51
4.4.1 Nylon 11	51
4.4.2. Processamento dos nanocompósitos de Nylon 11	52
4.5. Caracterização dos nanocompósitos.....	54
4.5.1. Ensaio de tração	54
4.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)	54
4.5.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	55
4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
5. Resultados e Discussão	56
5.1 Caracterização dos nanotubos de titanato puros	56
5.1.1 Caracterização por MET.....	56
5.1.2 Caracterização por DRX.....	57
5.1.3 Análise da área superficial específica.....	59
5.1.4 Análise do potencial zeta.....	60
5.1.5 MEV dos TTNTs.....	61
5.2 Estudo da dispersão dos nanotubos com surfactantes	62
5.2.1 Caracterização por MEV	63
5.3 Caracterização dos TTNTs após o tratamento com surfactantes	69
5.3.1 MEV dos TTNTs com surfactantes	69
5.3.2 TGA dos TTNTs com surfactantes	72
5.4 Caracterização dos compósitos	75
5.4.1 Ensaio de tração.....	75
5.4.2 Análise da superfície de fratura dos compósitos	87
5.4.3 Análise termogravimétrica	91
5.4.4 Calorimetria diferencial de varredura.....	93
6. Conclusões.....	97
7. Referências Bibliográficas	100
Anexo A.....	106

Lista de Figuras

Figura 1: Compósitos com reforço na forma de particulados (a), fibras curtas (b) e fibras longas (c) [3].....	20
Figura 2: Ligações Interfaciais: Ancoragem mecânica (a); Atração eletrostática (b).....	22
Figura 3: Nanomateriais (0D e 1D) e suas possíveis dimensões.....	23
Figura 4: Imagens de MEV (a) de um aglomerado de nanopartículas de TiO ₂ com uma interação de repulsão com o polímero ao redor e (b) um agrupamento de nanopartículas de TiO ₂ modificado com interações de atração com o PMMA [21].....	26
Figura 5: Imagens de MET de CNTs (a) sem tratamento com surfactante; (b) com 1 CMC de Triton x e (c) com 10 CMC de Triton x.	27
Figura 6: Gráfico da resistência à flexão versus concentração de CNTs para compósitos com e sem tratamento com Triton X [22].	27
Figura 7: Gráfico do módulo de flexão versus concentração de CNTs para compósitos com e sem tratamento cm Triton X [22].	28
Figura 8: Imagem de MEV da superfície de fratura de um compósito com 1% em peso TTNTs [30].....	31
Figura 9: Morfologia dos TTNTs após os diferentes processos de secagem: (a, d) secagem ao ar, (b, e) secagem à vácuo e (c, f) secagem por liofilização. A linha de cima apresenta	

imagens de FESEM e a de baixo imagens de MET [15]	32
Figura 10: Estrutura esquemática de um surfactante [32].....	34
Figura 11: Esquema da atuação do CTAB ao ser misturados a TTNTs [33]	34
Figura 12: Ilustração do processo de micelização do surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em solução aquosa [39]	35
Figura 13: Ângulo de contato e tensões superficiais entre as três fases sólida, líquida e gasosa	36
Figura 14: Modelo da Camada Dupla.....	37
Figura 15: Potencial Zeta das soluções de nanotubos de titanato com diferentes quantidades de CTAB a pH 9.5	40
Figura 16: Monômeros da poliamida 6 e da poliamida 6,6	41
Figura 17: Monômero do Nylon 11	41
Figura 18: Seção de um tubo flexível e suas diversas camadas.....	42
Figura 19: Curva Tensão x Deformação para o Nylon 11 e os compósitos de nanoargila em diversas concentrações [20]	43
Figura 20: Reator Berghof usado na síntese dos TTNTs	45
Figura 21: Procedimento padrão para o estudo da dispersão de TTNTs	48
Figura 22: Microextrusora utilizada para a fabricação dos compósitos	52
Figura 23: Microinjetora utilizada para a fabricação dos compósitos	53
Figura 24: Formato do corpo de prova fabricado na microextrusora e na microinjetora.....	54

Figura 25: Imagens de MET: (a, c, e) TTNTs/H; (b, d, f) TTNTs/L	57
Figura 26: Difratoograma da amostra TTNTs/H.	58
Figura 27: Difratoograma da amostra TTNTs/L.....	58
Figura 28: Gráfico do potencial zeta para as amostras TTNTs/H e TTNTs/L.	60
Figura 29: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários dos TTNTs/H com aumentos de 500, 2000, 5000 e 15000x.	62
Figura 30: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários dos TTNTs/H dispersos em butanol e água após 15, 30 e 60 min. Aumento de 33x.	64
Figura 31: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários dos TTNTs/H dispersos com CTAB em butanol e água após 15, 30 e 60 min.	66
Figura 32: Imagem de MEV no modo de elétrons secundários dos TTNTs/L dispersos com SDS em butanol e água após 15, 30 e 60 min.	67
Figura 33: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários das melhores dispersões obtidas.	68
Figura 34: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários da comparação entre as amostras TTNTs, TTNTs/CTAB e TTNTs/SDS.....	70
Figura 35: Imagem de MEV no modo de elétrons secundários de TTNTs após dispersão com SDS em água por 30 min.	71

Figura 36: Imagem de MEV com a demarcação dos pontos analisados por EDS.....	71
Figura 37: Gráficos obtidos com a análise EDS.....	72
Figura 38: Curva termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica para a amostra TTNTs/H.	73
Figura 39: Curva termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica para a amostra TTNTs/CTAB.	73
Figura 40: Curva termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica para a amostra TTNTs/L.	74
Figura 41: Curva termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica para a amostra TTNTs/SDS.....	75
Figura 42: Gráfico da tensão no escoamento versus % em peso de TTNTs.	77
Figura 43: Gráfico da deformação no escoamento versus % em peso de TTNTs.	78
Figura 44: Gráfico da tensão na ruptura versus % em peso de TTNTs.	79
Figura 45: Gráfico da deformação na ruptura versus % em peso de TTNTs.	80
Figura 46: Gráfico do módulo de elasticidade versus % em peso de TTNTs.	81
Figura 47: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários da microestrutura da fratura do Nylon 11: (a) região central da	

fratura; (b) e (c) ampliação da região da vértice da fratura.	87
Figura 48: Imagem de MEV no modo de elétrons secundários da fratura de um compósito de Nylon 11 com 1% em peso de TTNTs/H e os respectivos aumentos (b, c).....	88
Figura 49: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários da superfície de fratura do compósito de Nylon 11 com 0.5% em peso de TTNTs/CTAB.....	89
Figura 50: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários da superfície de fratura do compósito de Nylon 11 com 0.5% em peso de TTNTs/SDS.	90
Figura 51: Imagem de MEV no modo de elétrons secundários de um aglomerado de TTNTs/SDS em meio à matriz de Nylon 11. Imagem da fratura.	91
Figura 54: Curvas térmicas de DSC do Nylon 11.....	94
Figura 55: Curvas térmicas de DSC do compósito com 2% em peso de TTNTs/L.....	95
Figura 56: Gráfico da tensão de escoamento versus % em peso de TTNTs com barras de erro.	106
Figura 57: Gráfico da deformação no escoamento versus % em peso de TTNTs com barras de erro.	106
Figura 58: Gráfico da tensão de ruptura versus % em peso de TTNTs com barras de erro.	107
Figura 59: Gráfico da deformação na ruptura versus % em peso de	

TTNTs com barras de erro.	107
Figura 60: Gráfico do módulo de elasticidade versus % em peso de TTNTs com barras de erro.	108
Figura 59: Curva obtida com a análise termogravimétrica para o Nylon 11 puro.	108
Figura 60: Curva obtida com a análise termogravimétrica para o compósito de Nylon 11 com 2% em peso de TTNTs/CTAB.	109

Lista de tabelas

Tabela 1: Definição da concentração dos surfactantes.....	47
Tabela 2: Relação dos parâmetros da dispersão	48
Tabela 3: Propriedades gerais do Nylon 11 fornecidas pela empresa Arkema	51
Tabela 4: Compósitos produzidos na extrusora de acordo com a amostra de nanotubos utilizada como reforço e as concentrações dos mesmos.....	53
Tabela 5: Área superficial específica das amostras TTNTs/H e TTNTs/L.....	59
Tabela 6: Valores de PIE do TTNTs/H e TTNTs/L obtidos com a medição do potencial zeta.....	60
Tabela 7: Parâmetros da dispersão dos TTNTs.....	69
Tabela 8: Descrição dos compósitos e suas respectivas denominações.....	76
Tabela 9: Resultados da tensão de escoamento em relação ao Nylon 11 puro.....	82
Tabela 10: Resultados da deformação no escoamento em relação ao Nylon 11 puro.....	83
Tabela 11: Resultados da tensão na ruptura em relação ao Nylon 11 puro.....	84
Tabela 12: Resultados da deformação na ruptura em relação ao Nylon 11 puro.....	85

Tabela 13: Resultados do módulo de elasticidade em relação ao Nylon 11 puro.....	86
Tabela 14: Amostras analisadas por TGA.....	92
Tabela 15: Resultados das análises termogravimétricas, em ordem crescente de temperatura de degradação.....	93
Tabela 16: Melhores resultados obtidos na análise por TGA e aumento da temperatura de degradação em relação ao Nylon 11.....	93
Tabela 17: Relação da T_g obtida para cada material, em ordem crescente de temperatura.....	95

Lista de abreviações

BET	Brunauer, Emmett e Teller, autores da metodologia
CNT	Nanotubos de carbono
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio (surfactante)
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
TGA	Análise termogravimétrica
TTNTs	Nanotubos de Titanato
TTNTs/H	Nanotubos de Titanato com alto teor de sódio
TTNTs/L	Nanotubos de Titanato com baixo teor de sódio
TTNTs/CTAB	Nanotubos de titanato tratados com o surfactante CTAB
TTNTs/SDS	Nanotubos de titanato tratados com o surfactante SDS
T _g	Temperatura de transição vítrea
SDS	Dodecil sulfato de sódio (surfactante)