

# Compósitos e nanocompósitos

# Compósitos

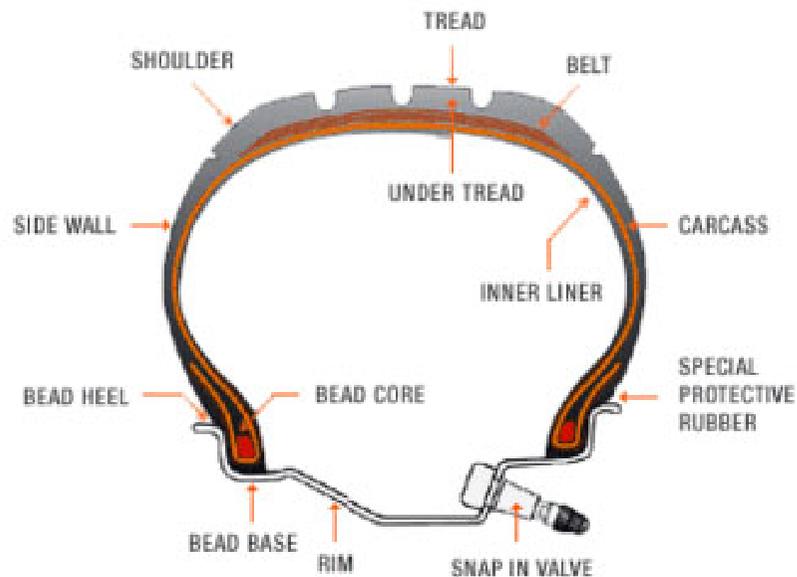
- São tipos de plásticos que resultam da ligação de dois ou mais materiais homogêneos com propriedades diferentes.
  - O objetivo é atingir um determinado conjunto de propriedades previamente definidas.
- Muitos compósitos são formados por uma matriz plástica e um material fibroso, que reforça mecanicamente o plástico.
  - A matriz é tenaz mas tem pouca elasticidade e resistência à ruptura.
  - São os “plásticos reforçados com fibras”.
- As propriedades do compósito dependem das propriedades mecânicas dos constituintes, da relação de volumes, comprimento e orientação das fibras.

# Fibras

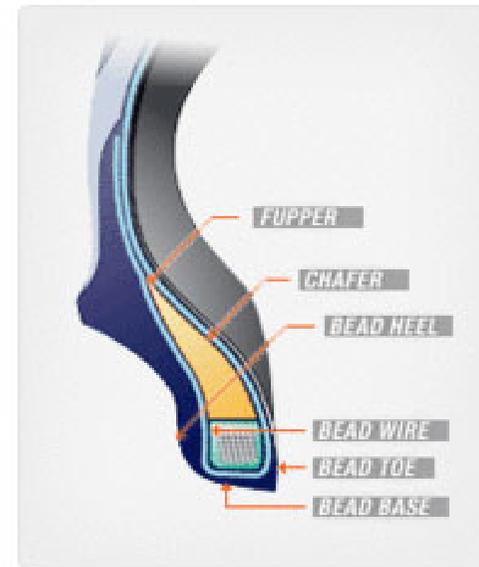
- Os três tipos mais importantes: vidro, carbono e aramida.
  - Fibra de vidro: em aplicações militares no início da 2a. Grande Guerra.
  - Fibra de carbono e aramida: produção em fins dos anos 60.

# Existem há muito tempo. Sempre mudando.

- Tecidos emborrachados
- Pneus



The structure of a tire and part names

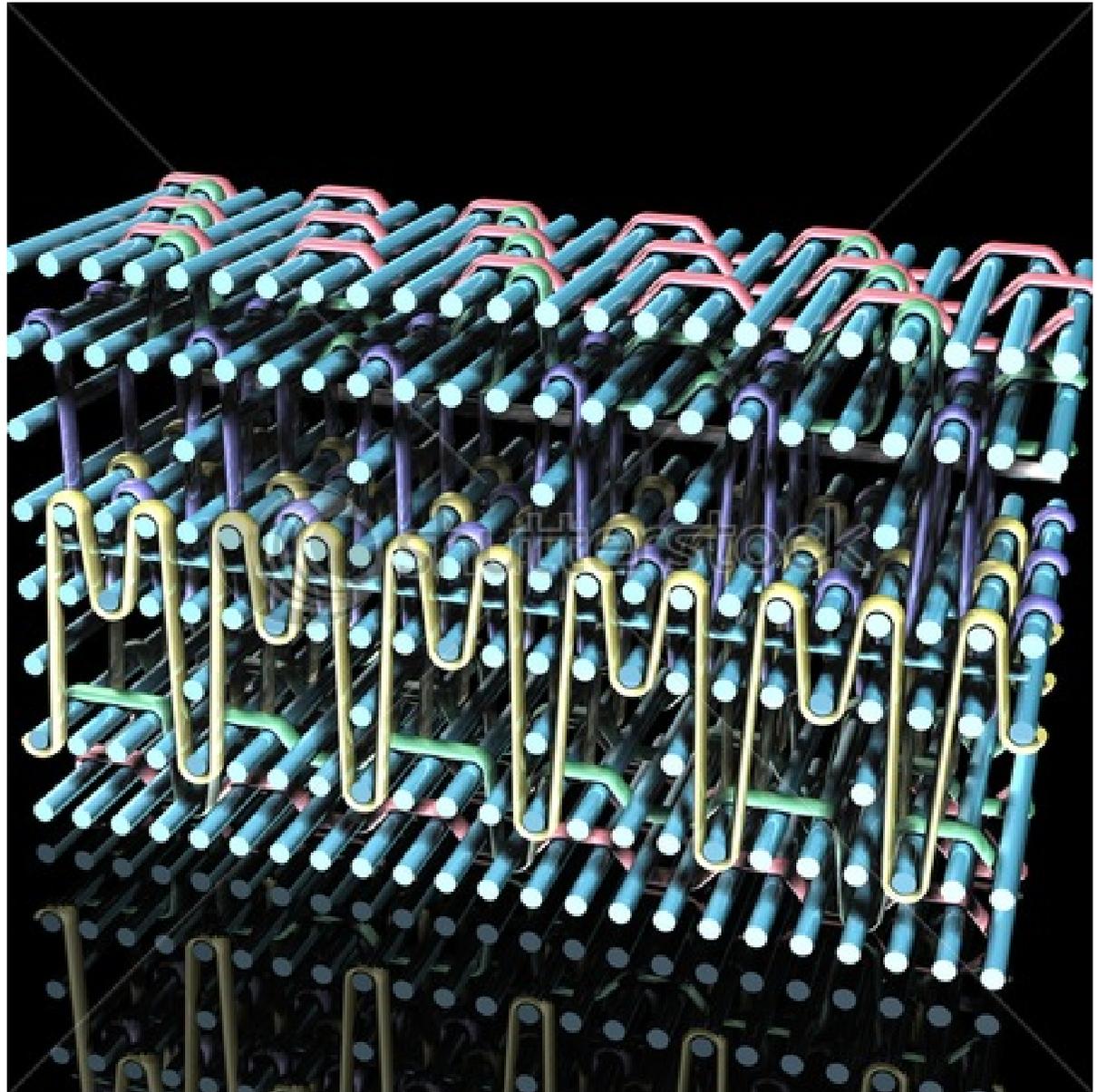


Close-up of a passenger car bead

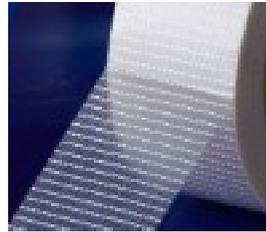
<http://www.firenza.jp/technology.html>

# 2D e 3D

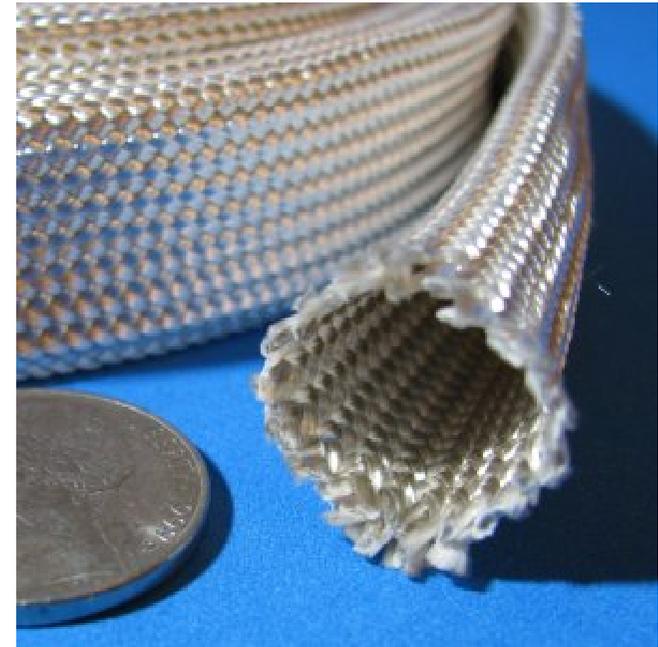
- 2D: estrutura laminada, fibras orientadas no plano.
  - desvantagens em custo e processamento: técnicas especiais
  - anisotropia, menor resistência no eixo z.
- 3D:
  - fibras alinhadas segundo os três eixos.



# Fibra de vidro



- Boro-silicatos de alumínio, cálcio e magnésio, não cristalinos.
- Fabricados fundindo a mistura dos pós: sílica, alumina, óxido de boro, cal e magnésia.
- Vidro fundido a 1300 graus C passa em fieiras (9 a 17  $\mu\text{m}$ ).
- Filamentos são enrolados em cordas e enrolados em bobinas.



# Fibras de carbono

- Formadas na carbonização de filamentos de poliacrilonitrilas (PAN), piche ou rayon.
- Oxidação + pirólise.
- Propriedades são melhoradas por grafitização e estiramento das fibras.
- Mesma faixa de diâmetros das fibras de vidro (9 a 17  $\mu\text{m}$ ).
- Enroladas formando fios ou cordas que são tecidas formando telas, malhas análogos aos de vidro.



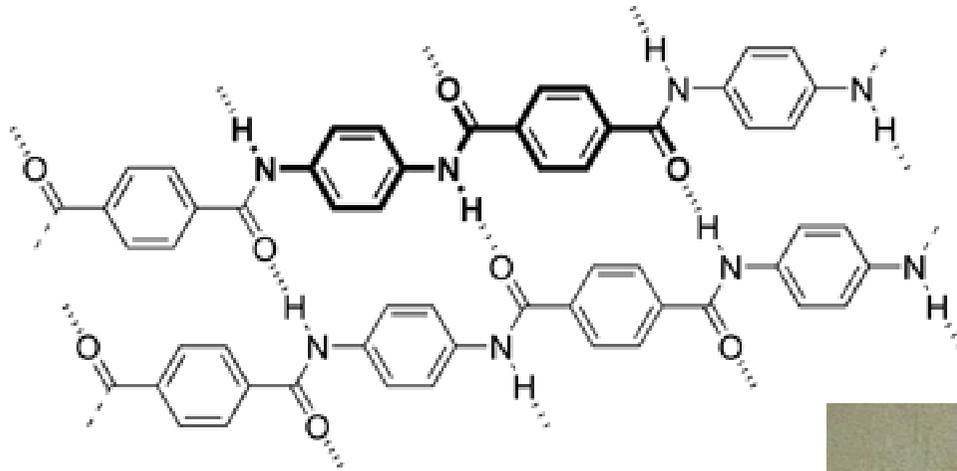
# Vantagen

## S

- Leme do Airbus A310
- Vantagens sobre a peça feita de alumínio:
  - redução de peso: 25%
  - redução no número de componentes: 95%, combinando partes e formas.
- Redução de custos operacionais, economia de partes reduzindo custos de produção e de combustível.



# Aramida

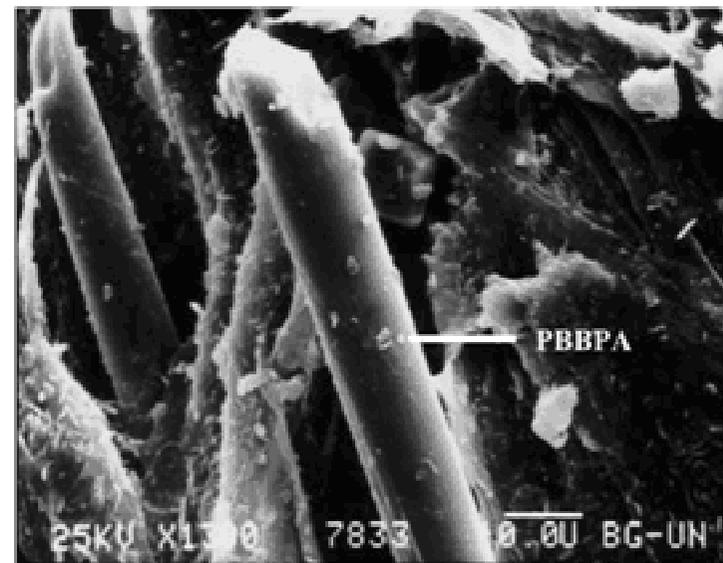
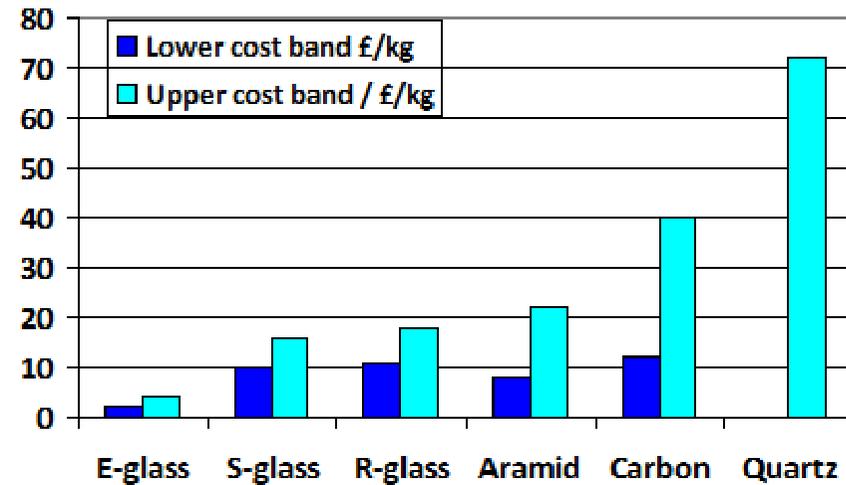


- Marcas: Kevlar, Nomex, Technora.
- Amidas aromáticas.
- Dissolvidas em um solvente (ácido sulfúrico concentrado), fiadas e tecidas.
- Pode-se variar as propriedades mecânicas, para conseguir propriedades de processamento e de uso desejadas.



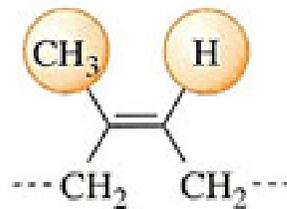
# Dois problemas

- Conseguir uma excelente adesão entre as fibras e a matriz polimérica
- Custo

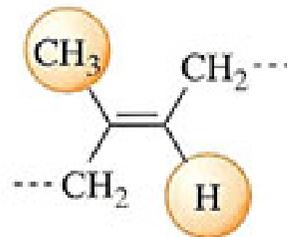


# Borracha natural

- Cis-poliisopreno
  - Só?



*cis*-polyisoprene



*trans*-polyisoprene



*Borrcha natural é um arranjo complexo de poli-isopreno, proteínas, fosfolipídios, nanopartículas e íons de cálcio, com propriedades mecânicas notáveis e muito superiores às do cis-poli(isopreno) sintético.*

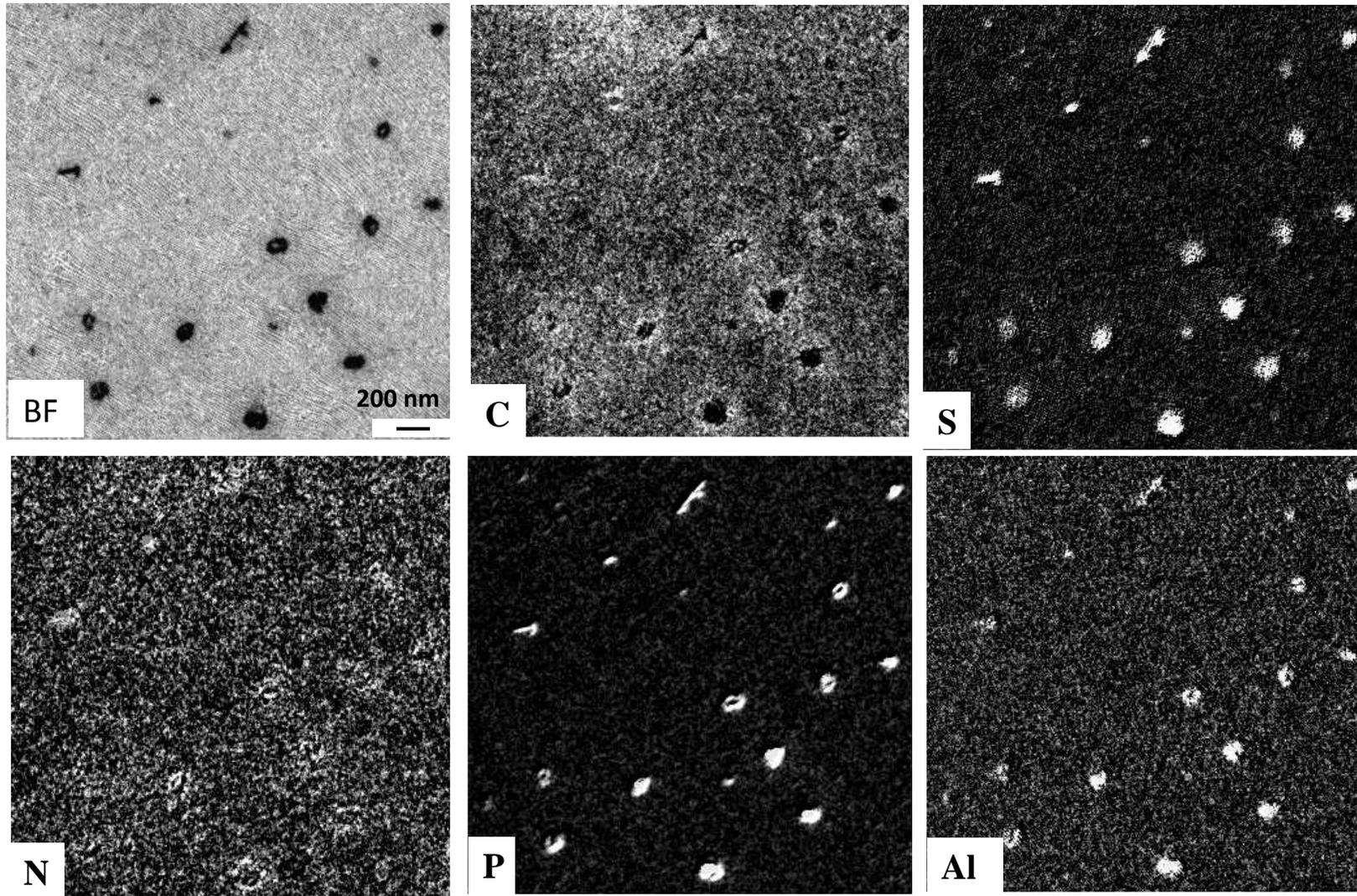
# O “mistério da borracha natural”

- Ainda insubstituível em muitos produtos.
  - Pneus, adesivos
- Por quê?
- **Qual é o papel** dos constituintes inorgânicos, proteínas e fosfolipídios nas propriedades da borracha?

Yasuyuki Tanaka - Structural Characterization of Natural Polyisoprenes-Solve the Mystery of Natural Rubber Based on Structural Study, *RC&T* 74 (3) 355 (2001)

# Filmes de borracha natural dialisada

Mapas elementares ESI-TEM



Densificação de C, N em torno das partículas

# Borracha natural é um nanocompósito

- Contém:
  - Muitas partículas com diâmetros de 200 nm a algumas dezenas.
  - Partículas fortemente aderentes à matriz de borracha.
  - Polímero denso, os domínios associados a acumulação de cálcio não escoam.
  - Íons de cálcio são móveis e formam nanocristalitos, com o envelhecimento da borracha.

## GROWTH

### U.S. nanomaterials markets to expand significantly

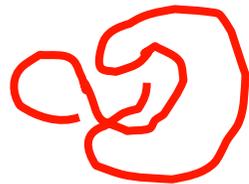
<b>\$ MILLIONS</b>	<b>2002</b>	<b>2007</b>	<b>2012</b>	<b>2020</b>	<b>ANNUAL GROWTH 2002-20</b>
Minerals	\$140	\$675	\$2,100	\$11,500	28%
Metals	45	150	500	3,000	26
Polymers & chemicals	5	175	1,400	15,500	56
New materials <sup>a</sup>	10	100	500	5,000	41
<b>TOTAL</b>	<b>\$200</b>	<b>\$1,100</b>	<b>\$4,500</b>	<b>\$35,000</b>	<b>33%</b>

<sup>a</sup> Includes carbon nanotubes. **SOURCE:** Freedonia Group

# Estruturas nanométricas em polímeros

- **Unidades monoméricas**  
(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)
  - Propriedades funcionais
- **Cadeias**
  - Entrelaçamento
  - Coesão
  - Plasticidade, rigidez
  - Tenacidade
- **Estruturas supramoleculares**
  - Cristais
  - Líquidos cristalinos
- **Superfície**
  - Adesão, limpeza, atrito, dureza

*...são conhecidas e exploradas há muito tempo.*



# Novos tipos de nanodomínios em polímeros

Muitos tipos

- Argilas e nanotubos em nanocompósitos
  - Nanopartículas
- Nanodomínios elétricos

Novas propriedades

Novas funções

Novas estruturas

## 437 patentes no USPTO <nanocomposite and polymer>: 50 entre 30/3 e 17/8/2004

- [6,777,480 Networked polymer/clay alloy](#)
- [6,777,479 Polyamide nanocomposites with oxygen scavenging capability](#)
- [6,773,823 Sequential synthesis of core-shell nanoparticles using reverse micelles](#)
- [6,770,697 High melt-strength polyolefin composites and methods for making and using same](#)
- [6,765,049 High acid aqueous nanocomposite dispersions](#)
- [6,764,617 Ferromagnetic conducting lignosulfonic acid-doped polyaniline nanocomposites](#)
- [6,762,237 Nanocomposite dielectrics](#)
- [6,762,233 Liquid crystalline composites containing phyllosilicates](#)
- [6,759,446 Polymer nanocomposite foams](#)
- [6,758,148 Fire blocking method and apparatus](#)
- [6,757,094 Optical shutter assembly](#)
- [6,756,444 Oxygen scavenging polyamide compositions suitable for pet bottle applications](#)
- [6,753,360 System and method of preparing a reinforced polymer by supercritical fluid treatment](#)
- [6,750,282 Flameproof polymer composition](#)

- Sequestro de oxigênio (cerveja)
- Fundido resistente
- Condutor ferromagnético
- Dielétrico
- Espuma sólida
- Anti-chama
- Processamento supercrítico
- Filme fino resistivo
- Meio para registro de imagens, detector de radiação, guias de onda, registro magnético, memória ótica 3D, chaves ópticas, membranas, eletrodos, catalisadores...

[...6,777,480 Networked polymer/clay alloy](#) [26,777,479 Polyamide nanocomposites with oxygen scavenging capability](#) [36,773,823 Sequential synthesis of core-shell nanoparticles using reverse micelles](#) [46,770,697 High melt-strength polyolefin composites and methods for making and using same](#) [56,770,696 Preparation of clay-dispersed polymer nanocomposite](#) [66,767,952 Article utilizing block copolymer intercalated clay](#) [76,767,951 Polyester nanocomposites](#) [86,765,050 Complexes of clay and polyoxyalkylene amine and method for producing the same](#) [96,765,049 High acid aqueous nanocomposite dispersions](#) [106,764,617 Ferromagnetic conducting lignosulfonic acid-doped polyaniline nanocomposites](#) [116,762,237 Nanocomposite dielectrics](#) [126,762,233 Liquid crystalline composites containing phyllosilicates](#) [136,759,464 Process for preparing nanocomposite, composition and article thereof](#) [146,759,463 Emulsion polymerization methods involving lightly modified clay and compositions comprising same](#) [156,759,446 Polymer nanocomposite foams](#) [166,758,148 Fire blocking method and apparatus](#) [176,757,094 Optical shutter assembly](#) [186,756,444 Oxygen scavenging polyamide compositions suitable for pet bottle applications](#) [196,753,373 Polyolefin compositions and method of use thereof in molded products](#) [206,753,360 System and method of preparing a reinforced polymer by supercritical fluid treatment](#) [216,750,282 Flameproof polymer composition](#) [226,749,813 Fluid handling devices with diamond-like films](#) [236,749,648 Lithium metal oxides](#) [246,748,960 Apparatus for supercritical processing of multiple workpieces](#) [256,746,791 Nano-ionic products and devices](#) [266,746,508 Nanosized intermetallic powders](#) [276,745,703 Composite pallet member](#) [286,743,463 Method for spray-coating a medical device having a tubular wall such as a stent](#) [296,740,701 Resistive film](#) [306,740,698 Oxygen scavenging high barrier polyamide compositions for packaging applications](#) [316,737,667 Image recording medium, image retrieving method and image retrieving apparatus](#) [326,737,486 Polymerization process](#) [336,737,464 Polymer nanocomposite comprising a matrix polymer and a layered clay material having a low quartz content](#) [346,737,463 Nanomaterials and magnetic media with coated nanostructured fillers and carriers](#) [356,736,149 Method and apparatus for supercritical processing of multiple workpieces](#) [366,733,946 Three dimensional optical memory storage](#) [376,730,719 Process for treating smectite clays to facilitate exfoliation](#) [386,728,456 Waveguide with nanoparticle induced refractive index gradient](#) [396,727,311 Light weight rubber composition containing clay](#) [406,726,992 Nano-engineered phosphors and related nanotechnology](#) [416,726,989 Fibers including a nanocomposite material](#) [426,724,512 Optical switch device](#) [436,724,006 Solid state radiation detector](#) [446,723,674 Multi-component ceramic compositions and method of manufacture thereof](#) [456,723,464 Membrane-electrode-assembly with solid polymer electrolyte](#) [466,723,443 Nylon polymer blends and films made therefrom](#) [476,720,074 Insulator coated magnetic nanoparticulate composites with reduced core loss and method of manufacture thereof](#) [486,716,525 Nano-dispersed catalysts particles](#) [496,713,559 Sol-gel coating](#) [506,713,547 Process for preparing high barrier nanocomposites...](#)

Nanotecnologia é pervasiva : tem algo para  
qualquer indústria

# Padrão de patenteamento no Brasil (2004)

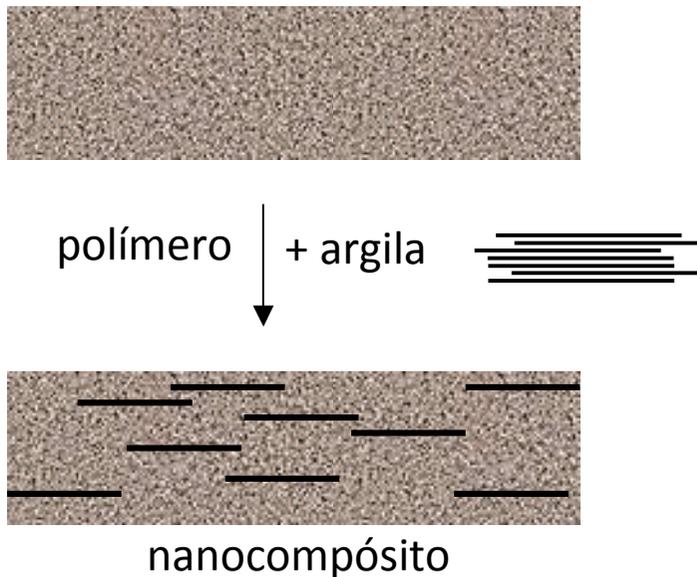
- Dominância de algumas empresas:
  - Procter and Gamble, Dow Chemical, L'Oreal e Rohm & Haas, (acima de 20.000 patentes depositadas no Exterior)
- Não participam empresas como a Hewlett-Packard, IBM, Motorola, Siemens
  - inexistência de uma produção industrial brasileira significativa, na área de semicondutores e equipamentos de TI
- Pouca participação de empresas farmacêuticas

# Como manipular as estruturas nanométricas

- Síntese química
  - Fazendo moléculas e macromoléculas
  - Químicos orgânicos fazendo OLEDs, monitores de celulares
- Auto-organização
  - Estruturas supramoleculares
    - Também um problema de Filosofia, Sociologia
- Nanomanipulação
  - A manipulação individual de átomos

# Design de um produto nanotecnológico: nanocompósito

- Gerar novos materiais poliméricos aproveitando Nanotecnologia



- Separar lâminas de silicato, dispersar e orientar as lâminas em matriz de polímero.
- A permeabilidade do polímero a gases pode ser reduzida a 10% ou menos.
- A resistência do polímero à flexão diminui: aumento da temperatura de trabalho.
- Coeficiente de armazenamento elástico aumenta.

# Como se faz

- A argila tratada com um sal de **amônio quaternário**
- Resulta argila **organofílica**
- Argila organofílica é misturada ao polímero em extrusora
- Nos casos de sucesso, a argila se dispersa no polímero na forma de **lamelas com espessura nanométrica**

# Quem patenteia, no mundo?

- Número de patentes depositadas com as palavras-chaves "nanocomposite(s) AND clay(s)": 216 patentes concedidas e 76 requeridas, total de 292 patentes\*
- Número de patentes recuperadas com a palavra-chave "nanocomposite(s)": 807 concedidas e 347 requeridas, total de 1154 patentes.\*
- As dez empresas que mais patentearam em nanocompósitos poliméricos: Eastman Kodak, AMCOL International, Eastman Chemical, Dow Chemical, BASF, Bekaert, Sumimoto Special Metals, Rohm and Haas, Exxonmobil Chemical Patents e Matsushita Electric.
- Entre as instituições de pesquisa que depositaram patentes constam: University of South Carolina Research Foundation, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Industrial Technology Research Institute de Taiwan, University of Chicago, University of Massachusetts, Cornell Research Foundation, Kawamura Institute of Chemical Research e MIT (Massachusetts Institute of Technology).

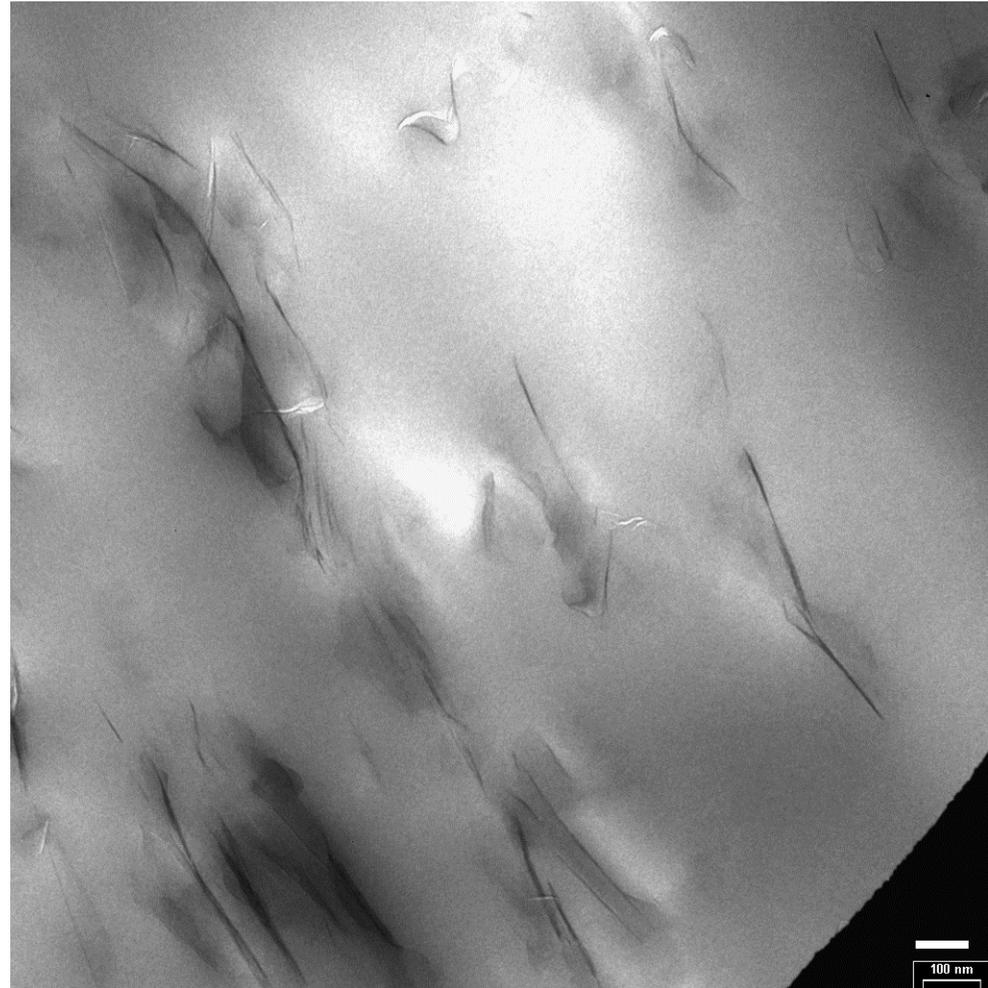
\*Informações obtidas no site da Thompson Delphion™ <https://www.delphion.com/cgi-bin/patsearch> período 1997-2004.

# Exemplos de Patentes Depositadas

<b>Empresa [n° de patentes]</b>	<b>Exemplos de sistemas</b>
<b>AMCOL [39]</b>	Nanocompósitos de resina epóxi intercalada com argilas modificadas com sais de ônio na utilização como selantes em componentes eletrônicos, adesivos, encapsulamento e isolante eletrônico. Nanocompósitos de polipropileno com polipropileno-anidrido maleico são preparados por extrusão com argilas modificadas.
<b>Eastman Kodak [14]</b>	Referentes a nanocompósitos com argilas, têm aplicação como barreira para gases, na fabricação de embalagens para alimentos, medicamentos e bebidas, formados por poliamida ou poliéster, podendo ou não ter reagente catalítico para eliminação de oxigênio seqüestrado e usando argilas do tipo das esmectitas
<b>The Dow Chem [5]</b>	Nanocompósito dendritico preparado pela reação in situ de compostos inorgânicos formando nanopartículas que ficam imobilizadas no polímero. O tamanho das nanopartículas é determinado e controlado pelo polímero dendritico. Dentre as possíveis preparações estão um nanocompósito de sulfito de prata em PAMAM (poliamiodoamina) ou sulfito de ferro nesta mesma matriz. A obtenção deste tipo de nanocompósito permite a solubilização de metais, a aplicação na aquisição de imagens de ressonância magnética, catalise, aplicações ópticas, magnéticas, fotolíticas e eletroativas

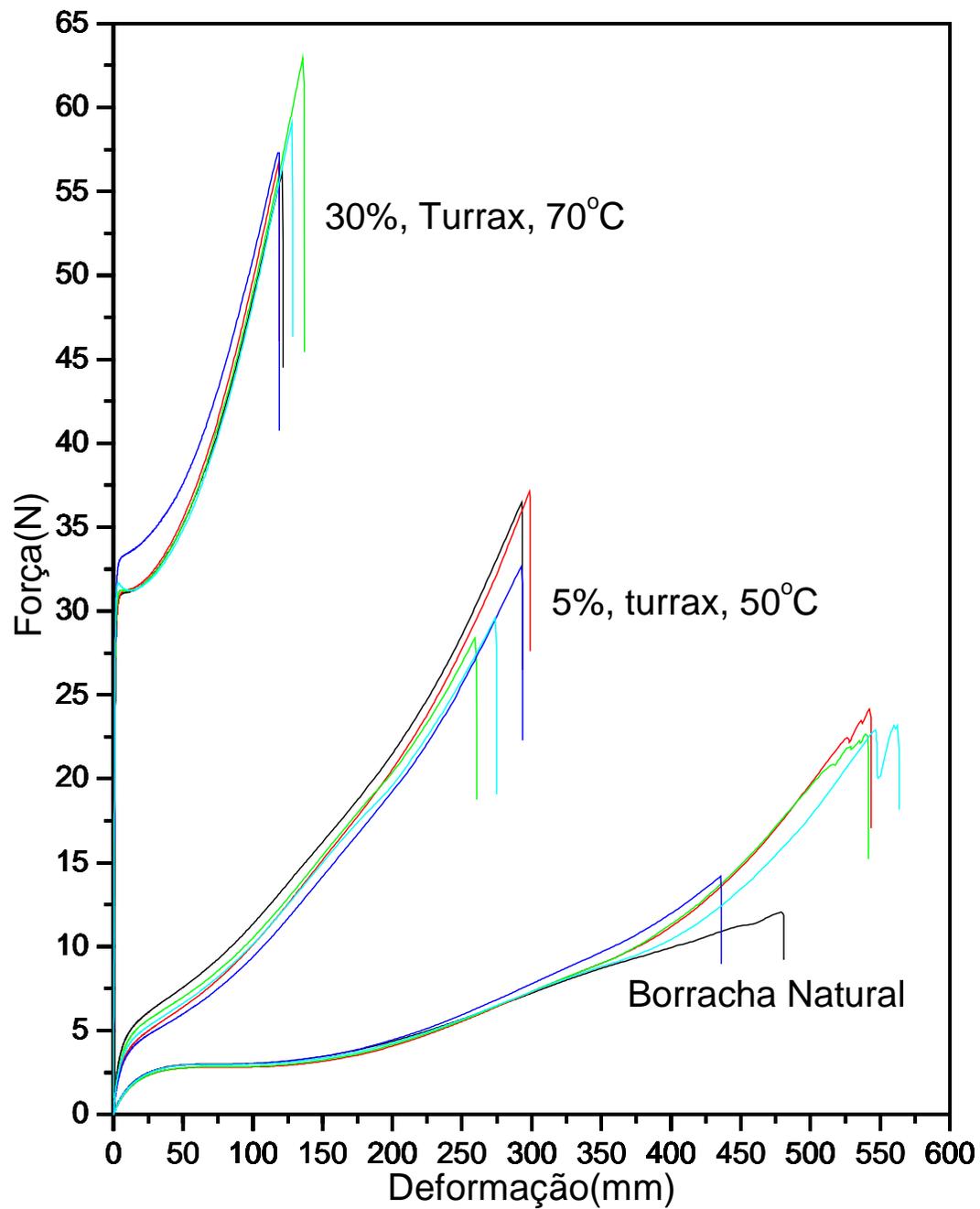
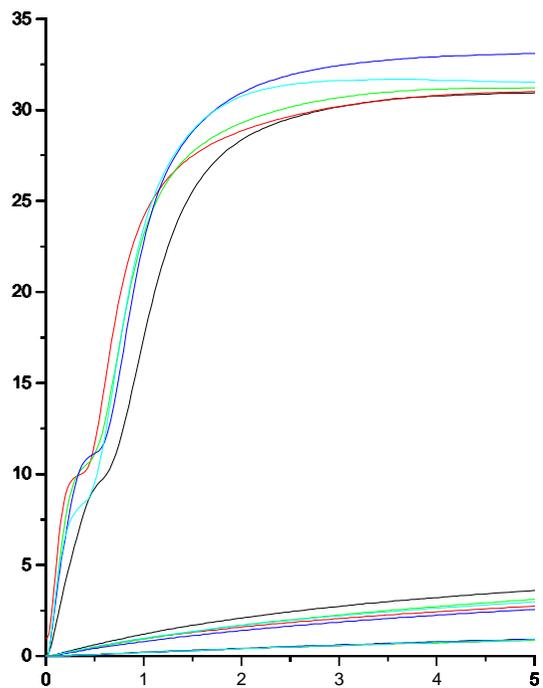
# Nanocompósitos de látex

- **Água** é o melhor esfoliante conhecido, de argila
- **Água** é o dispersante de látexes
- Látex + argila em água
- Depois de seco: nanocompósito

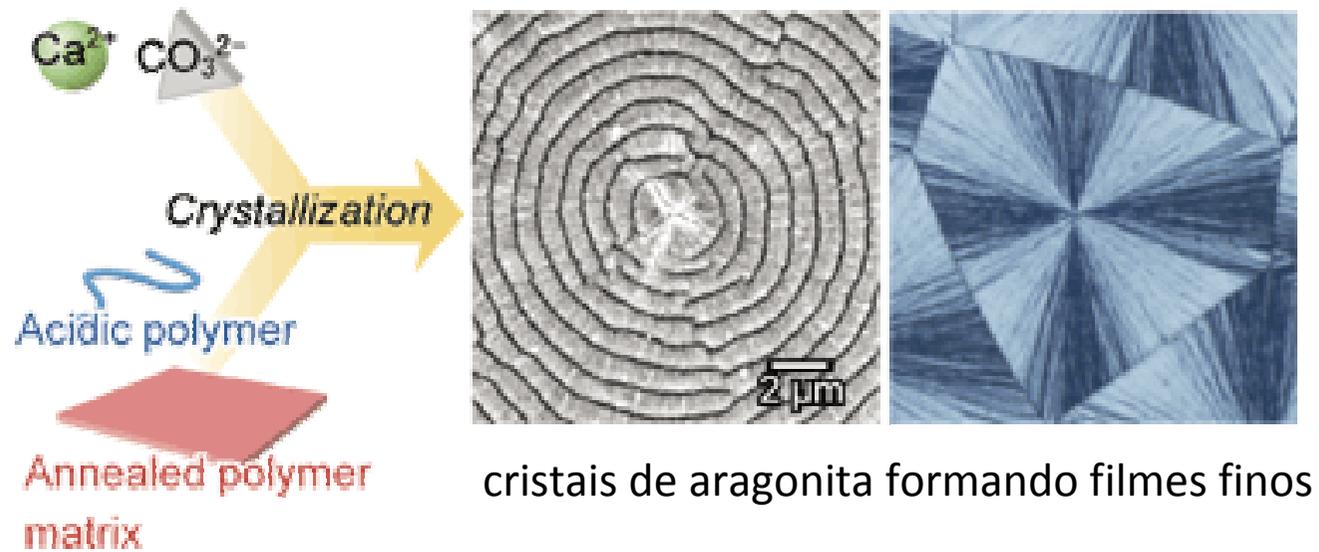


100 nm

## Propriedades mecânicas inéditas



# Biomimética



[http://www.spsj.or.jp/c5/pj/pj09/pj09jul\\_ga/PJ2009024figc.gif](http://www.spsj.or.jp/c5/pj/pj09/pj09jul_ga/PJ2009024figc.gif)

<http://www.spinalkinetics.com/m6-l/m6-l-overview/>



# Exercícios

1. Um material fibroso que foi muito usado no passado mas acabou sendo banido em muitos países é o amianto. Qual é o problema no seu uso?
2. Silanos são usados para melhorar a adesão entre fibras de vidro e matrizes poliméricas. Escreva as reações químicas relevantes e explique como os silanos funcionam.
3. Consulte uma patente posterior ao ano 2000 que descreva um nanocompósito. Como é feito e qual é a aplicação pretendida?
4. Escreva as reações químicas que ocorrem na fabricação de uma aramida e de filamentos de carbono, desde os monômeros.