

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

DIEGO SATIRO DA CRUZ

**EFEITO DA MODIFICAÇÃO COVALENTE DA SUPERFÍCIE DE
NANOTUBOS DE CARBONO NAS PROPRIEDADES DE
NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM POLIURETANAS
TERMOPLÁSTICAS**

Belo Horizonte

2013

UFMG/ ICEx/ DQ 955^a

D 528^a

DIEGO SATIRO DA CRUZ

**EFEITO DA MODIFICAÇÃO COVALENTE DA SUPERFÍCIE DE
NANOTUBOS DE CARBONO NAS PROPRIEDADES DE
NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM POLIURETANAS
TERMOPLÁSTICAS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Físico-Química.

BELO HORIZONTE

2013

Cruz, Diego Satiro da
C957e Efeito da modificação covalente da superfície de
2013 nanotubos de carbono nas propriedades de
D nanocompósitos preparados com poliuretanas
termoplásticas. / Diego Satiro da Cruz. 2013.
ix, 105 f. : il.

Orientador: Rodrigo Lassaroti Lavall.
Co-orientador: Glaura Goulart Silva.

Dissertação(mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Bibliografia: f. 97-105.

1. Físico química - Teses 2. Poliuretanas
termoplásticas- Teses 3. Nanotubos de carbono de
paredes múltiplas - Teses 4. Nanocompósitos
poliméricos - Teses I. Lavall, Rodrigo Lassaroti,
Orientador II. Silva, Glaura Goulart, Co-orientadora
III. Título.

CDU 043



**"Efeito da Modificação Covalente da Superfície de Nanotubos de Carbono nas
Propriedades de Nanocompósitos Preparados com Poliuretanas
Termoplásticas"**

Diego Satiro da Cruz

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Rodrigo Lassaroté Lavall
UFMG

Profa. Mercês Coelho da Silva
UNIFEI

Prof. Dario Windmüller
UFMG

Belo Horizonte, 25 de março de 2013.

Este trabalho foi desenvolvido sob orientação do
Profº. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall

*Dedico esse trabalho aos meus pais José
Penha e Selecir e também aos meus
irmãos Eduardo e Simony.*

AGRADECIMENTO

À Deus por todas as oportunidades e bençãos recebidas, por me proteger e me guiar por bons caminhos.

À meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall pela orientação desse trabalho. Obrigado por suas várias contribuições científicas, confiança, incentivos e por acreditar em minhas capacidades. Agradeço por todos os ensinamentos concedidos durante esta etapa da minha vida.

À Prof^a Glaura Goulart Silva, pela co-orientação e pelas suas importantes contribuições.

À Prof^a Patrícia Patricio, pela valiosa contribuição, pelo exemplo de cientista e pelas oportunidades de aprendizado.

À Prof^a Hallen, pela amizade, inúmeras ajudas e boas conversas no laboratório 133.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Lambert Oréface, pelo uso do equipamento de ensaio mecânico de tração.

Aos professores e profissionais do Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física, Andre Santarosa Ferlauto, Luiz Orlando Ladeira e Sergio de Oliveira, pelas amostras de nanotubos.

Aos amigos Magno, Felipe (Pin) e Elisa Castro pela amizade, discussões e indispensável ajuda no laboratório.

Aos alunos do Laboratório 133, Rafael, Franciele, Merly, Alessandra, Marcos, Aline , os meus sinceros agradecimentos

A Luciana Gomes pela amizade, preocupação, atenção e pelas boas risadas.

Aos demais amigos do Grupo de Materiais, Raquel, Hélio, Juliana, Wellington, Meiriane, Marcelo, Vinícios, Marco Túlio, João Paulo, Vitor pela boa convivência e ajuda frequente.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do departamento de Química, em especial os amigos da época de Viçosa, Barbara Daros, Elisa Piló, Marcio Oliveira.

Aos amigos Júlio, Wallace, Vitor, Lauro, pela amizade e convivência nesse período do mestrado.

Aos amigos QUI2005 Ana Beatriz, Gabriela, Lívia, Daniele pela amizade, ajudas e preocupações.

Aos amigos, Guilherme e Pligrichinha pela amizade, conselhos e apoio nas horas certas e, principalmente, nas horas incertas! Muito obrigado!

A toda a minha família pelo constante incentivo e apoio.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Nanotubo de carbono	1
1.1.1 - Propriedades do nanotubo de carbono	2
1.1.2 - Funcionalização	4
1.2 – Poliuretana	7
1.3 – Compósitos	9
1.4 - Testes mecânicos	12
OBJETIVO	15
2 – PARTE EXPERIMENTAL	16
2.1 – Reagentes	16
2.2 – Equipamentos	17
2.3 – Metodologia	18
2.3.1 – Modificação as superfície dos nanotubos de carbono por tratamento ácido	18
2.3.2 - Síntese dos compósitos TPU/MWCNT	19
2.4 – Caracterização	19
2.4.1 - Análise Termogravimétrica (TG)	19
2.4.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	19
2.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	20
2.4.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	20
2.4.5 - Ensaio de Nanoindentação	20
2.4.6 - Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)	21
2.4.7 – Espectroscopia Raman	21
2.4.8 – Espectroscopia de Vida Média do Póstron (EVMP)	21
2.4.9 – Ensaio de tração	22
2.4.10 – Determinação dos grupos funcionais por titulação de Boehm	23
2.4.10.1 – Extração dos ácidos fúlvicos	23

2.4.10.2 – Titulação potenciométrica	23
3 - CARACTERISTICAS DOS MATERIAS PRECURSORES.....	25
3.1 – Poliuretanas termoplásticas.....	25
3.1.1 – Espectroscopia na região do Infravermelho	25
3.1.2 – Termogravimetria	29
3.1.3 – Calorimetria exploratória diferencial.....	30
3.1.4 – Espectroscopia Raman	32
3.2 – MWCNT	32
3.2.1 – Espectroscopia na região do Infravermelho	32
3.2.2 – Termogravimetria	33
3.2.3 – Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão	34
3.2.4 – Espectroscopia Raman	37
4 - CARACTERIZAÇÃO DOS MWCNT MODIFICADOS	39
4.1 – Espectroscopia na região do Infravermelho	39
4.2 – Termogravimetria	40
4.3 – Microscopias eletrônica de varredura e de transmissão.....	42
4.4 – Titulação potenciométrica	45
4.5 - Espectroscopia Raman.....	47
5 – CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS	49
5.1 – Compósitos com Huntsman e NT-5	49
5.2 – Compósitos com TPU Bayer 990R.....	57
5.2.1 – Compósitos com Bayer 990R e MWCNT não modificado.....	57
5.2.2 – Compósitos com Bayer 990R e NT-5	64
5.2.3 – Compósitos com Bayer 990R e NT-9	73
5.3 – Avaliação da influência dos ácidos fúlvicos nas propriedades mecânicas de compósitos TPU/MWCNT oxidado	88
6 – CONCLUSÕES.....	95
7 – REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS.....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de diferentes formas do carbono elementar: (a) diamante, (b) grafite, (c) carbono amorfo, (d) fulereno C ₆₀ , (e) nanotubo de carbono de parede simples.....	1
Figura 2 - Representação esquemática dos CNT: (a) SWCNT e (b) MWCNT	2
Figura 3: Principais vetores que caracterizam os nanotubos de carbono a partir de um plano hexagonal de carbono. m e n são inteiros. Os vetores a_1 e a_2 possuem o mesmo módulos sendo $ a_1 = a_2 = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \cdot 1,42 = 2,46\text{Å}$	3
Figura 4 - Estrutura dos grupos funcionais: (a) carboxílico, (b) anídrico carboxílico (formado pela união de grupos carboxílicos vizinhos), (c) lactônico, (d) lactol, (e) fenólico, (f) carbonil, (g) cromoeno e (h) pirora (BOEHM, 1994; LOPEZ-RAMON, 1999).	6
Figura 5 – Reação química típica de obtenção da PU.	7
Figura 6 – Função química característica do grupo dos uretanos	7
Figura 7 – Imagem da maquina universal de ensaio de tração: (a) antes de iniciar a corrida e (b) durante o ensaio.	12
Figura 8 - Curvas de tensão-deformação obtida nos ensaios de tração de uma poliuretana	13
Figura 9 – Espectro de Infravermelho das TPU Bayer.....	26
Figura 10 – Fórmulas estruturais para a TPU (geral) e seus constituintes: isocianato (MDI), poliól-poliéter (PTMG) e extensor de cadeia (1,4-butanodiol). O MDI e o 1,4-butanodiol dão origem aos segmentos rígidos e o PTMG aos segmentos flexíveis da Texin 990R.....	26
Figura 11 – Espectro de Infravermelho das TPU Huntsman.....	27
Figura 12 – Unidades monoméricas que compõem a TPU Huntsman: (A) segmentos rígidos formados por diisocianato e os segmentos flexíveis compostos por (B) ácido dicarboxílico e (C) diois.	27
Figura 13 – Deconvolução da banda de deformação axial C=O da TPU's (a) Huntsman e (b) da Bayer 990R.	28
Figura 14 – Modelo de separação de fases nas poliuretanas (PICHAIYUT, 2012).....	29
Figura 15 – Curvas TD e DTG para as poliuretanas (a) Huntsman e (b) Bayer.	29
Figura 16 - Curva DSC da segunda corrida de aquecimento para as TPU's (a) Huntsman e (b) Bayer 990R	31
Figura 17 – Espectro Raman ($\lambda = 514,5$ nm) das poliuretanas Bayer e Huntsman.	32
Figura 18 – Espectro de Infravermelho do MWCNT não modificado.	33

Figura 19 – Curvas TD e DTG para o MWCNT puro.	34
Figura 20 – Imagens de MEV do nanotubo de carbono em diferentes aumentos.	35
Figura 21 - Imagens de MET dos nanotubos de carbono. Amostra preparada gotejando uma dispersão de nanotubos sobre uma grade metálica.	36
Figura 22 - Distribuição dos diâmetros externos dos nanotubos de carbono. A amostragem adotada foi de 97 nanotubos.	37
Figura 23 - Distribuição dos comprimentos dos nanotubos de carbono. A amostragem adotada foi de 80 nanotubos.	37
Figura 24 – Espectro Raman ($\lambda = 514,5$ nm) do MWCNT puro.	38
Figura 25 – Espectro de Infravermelho dos (a) MWCNT não modificado, (b) tratado com o procedimento 1, (c) tratado com o procedimento 2, (d) tratado com o procedimento 3.	40
Figura 26 – Curvas TG (a) e DTG (b) dos MWCNT não modificado, tratado com o procedimento 1 (NT-5), tratado com o procedimento 2 (NT-8), tratado com o procedimento 3 (NT-9).	41
Figura 27 - Imagens de MEV dos MWNTC oxidados: (a - b) NT-5, (c - d) NT-8 e (e - f) NT-9.	43
Figura 28 - Imagens de MET dos MWCNT oxidados: (a - b) NT-5, (c - d) NT-8 e (e - f) NT-9.	44
Figura 29 - Solução básica de NaOH após o refluxo com MWNTC oxidado.	46
Figura 30 - Espectro Raman ($\lambda = 514,5$ nm) dos MWCNT.	48
Figura 31 – Curvas (a) TG e (b) DTG da poliuretana Huntsman e alguns compósitos.	50
Figura 32- Curva DSC para o filme da TPU Huntsman e dos compósitos com o NT-5 (a). Em (b) destaque para as T_g 's.	52
Figura 33 – Imagens de MEV dos compósitos de TPU Huntsman com (a-b) 0,02% (em massa) e (c-d) 0,1% (em massa) de NT-5.	54
Figura 34 - Curvas de tensão-deformação da poliuretana Huntsman e dos compósitos 0,02% (em massa) e 5,0% (em massa) de NT-5.	55
Figura 35. Efeito comparativo da (a) resistência à tração, (b) módulo de elasticidade e (c) alongamento na força máxima do filme da TPU Huntsman e dos compósitos com NT-5.	56
Figura 36 – Curvas (a) TG e (b) DTG do filme da poliuretana Bayer 990R e de alguns compósitos com MWCNT não modificado (NTNM)	58
Figura 37- Curva DSC da segunda corrida de aquecimento para o filme da TPU Bayer e dos compósitos com o MWCNT não modificado (a). Em (b) destaque para as T_g 's.	60
Figura 38 – Imagens de MEV dos compósitos de TPU Bayer com (a) 0,05%, (b-d) 0,1%. ...	61

Figura 39 - Curvas de tensão-deformação da poliuretana Bayer e dos compósitos 0,05% (em massa) e 1,0% (em massa) de NT-NM.	62
Figura 40 - Efeito comparativo da (a) módulo de elasticidade, (b) resistência à tração, e (c) alongamento na força máxima do filme da TPU Bayer e dos compósitos com MWCNT não modificado.	63
Figura 41 – Curvas (a) TG e (b) DTG da poliuretana Bayer e de alguns compósitos com NT-5.	65
Figura 42- Curva DSC da segunda corrida de aquecimento para o filme da TPU Bayer e dos compósitos com o NT-5 (a). Em (b) destaque para as T_g 's.	67
Figura 43 – Imagens de MEV dos compósitos de TPU Bayes com 0,1% de NT-5.	68
Figura 44 – Espectro de Infravermelho da TPU e dos compósitos com o NT-5.	69
Figura 45 – Espectro Raman da TPU, NT-5 e compósitos.	70
Figura 46 - Curvas de tensão-deformação da poliuretana Bayer e dos compósitos 0,02% (em massa) e 5,0% (em massa) de NT-5.	71
Figura 47 - Efeito comparativo da (a) módulo de elasticidade, (b) resistência à tração e (c) alongamento na força máxima do filme da TPU Bayer e dos compósitos com NT-5.	72
Figura 48 – Curvas (a) TG e (b) DTG do filme da poliuretana Bayer 990R e de alguns compósitos com NT-9	73
Figura 49 - Curva DSC da segunda corrida de aquecimento para o filme da TPU Huntsman e dos compósitos com o NT-9 (a). Em (b) destaque para as T_g 's	75
Figura 50 - Avaliação da evolução do parâmetro Tau3 com a temperatura: exemplo do polímero puro e compósitos com 0,02 e 0,1% (em massa) de MWCNT (NT-9).	77
Figura 51 – Imagens de MEV dos compósitos de TPU Bayer com (a-b) 0,02%, (c-d) 0,05% e (e-f) 1,0% de NT-9.	79
Figura 52 – Imagens de MET dos compósitos de TPU Bayer com (a) 0,02%, (b,c,d) 1,0% de NT-9.	80
Figura 53 – Espectro de Infravermelho da TPU e dos compósitos com o NT-9	80
Figura 54 – Espectro Raman da TPU, NT-9 e compósitos	81
Figura 55 – Desenho esquemático de um nanoindentador (TILLEY, 2004).	82
Figura 56 – Curvas de nanoindentação do (a) filme da TPU Bayer e dos compósitos com (b) 0,02% e (c) 0,05% de MWCNT.	82
Figura 57 – Histograma do módulo de Young do (a) filme da TPU Bayer e dos compósitos com (b) 0,02% e (c) 0,05% de MWCNT.	83

Figura 58 - Curvas de tensão-deformação da poliuretana Bayer e dos compósitos 0,02% (em massa) e 5,0% (em massa) de NT-9.	84
Figura 59 - Efeito comparativo da (a) módulo de elasticidade, (b) resistência à tração e (c) alongamento na força máxima do filme da TPU Bayer e dos compósitos com NT-9.	85
Figura 60 - Efeito comparativo da, (a) módulo de elasticidade (b) resistência à tração e (c) alongamento na força máxima do filme da TPU Bayer e dos compósitos com diferentes MWNTC.	87
Figura 61 – Representação esquemática do comportamento dos nanocompósitos TPU 990R/MWCNT frente ao ensaio de tração. (a) Material antes do ensaio. (b) Quanto tensionado na região elástica, as cadeias das regiões flexíveis inicialmente se estendem. (c) Quando as cadeias do polímero já não podem acomodar a tensão, os segmentos flexíveis/MWCNT se deformam e o material se rompe. (Adaptado de TILLEY, 2004).	88
Figura 62 - Curvas TG (a) e DTG (b) para a TPU e compósitos nas concentrações 0,02% e 0,05% com e sem ácidos fúlvicos.	90
Figura 63 - Curvas DSC para a TPU e compósitos com NT-8.	91
Figura 64 - Curvas de tensão-deformação da poliuretana Bayer e dos compósitos 0,05% (em massa) de NT-8 com e sem ácidos fúlvicos.	92
Figura 65 - Efeito comparativo da (a) resistência à tração, (b) módulo de elasticidade e (c) alongamento na força máxima da TPU e dos compósitos preparados com nanotubo com e sem ácidos fúlvicos nas concentrações 0,02% e 0,05% (em massa) de MWCNT.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados e sua procedência.....	1
Tabela 2: Concentrações de compósitos preparados.....	2
Tabela 3 – Deconvolução da banda de deformação axial C=O	3
Tabela 4 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG das amostras de TPU.....	6
Tabela 5 – Tipos de grupos funcionais e respectivas concentrações presentes nos MWCNT oxidados.	7
Tabela 6 – Resultados das análises das áreas das bandas D e G nos MWCNT	7
Tabela 7 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG dos compósitos com a poliuretana Huntsman e NT-5	12
Tabela 8 – Propriedades térmicas, para o filme da TPU Huntsman e nanocompósitos com NT-5, retiradas da segunda corrida de aquecimento	13
Tabela 9 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG dos compósitos com a poliuretana Bayer e MWCNT não modificado.....	26
Tabela 10 – Propriedades térmicas, para o filme da TPU Bayer e nanocompósitos com MWCNT não modificado, retiradas da segunda corrida de aquecimento	26
Tabela 11 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG dos compósitos com a poliuretana Bayer e NT-5	27
Tabela 12 – Propriedades térmicas, para o filme da TPU Bayer e nanocompósitos com NT-5, retiradas da segunda corrida de aquecimento	28
Tabela 13 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG dos compósitos com a poliuretana Bayer e NT-9.	29
Tabela 14 – Propriedades térmicas, para o filme da TPU Bayer e nanocompósitos com NT-9, retiradas da segunda corrida de aquecimento	29
Tabela 15 - Valores médios de dureza e módulo de elasticidade e os respectivos desvios padrão (média ± DP).	31
Tabela 16 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG..	32
Tabela 17 – Propriedades térmicas, para TPU e os compósitos, retiradas da segunda corrida de aquecimento.	33

LISTA DE ABREVIATURAS

AF	–	Ácido Fúlvico
ASTM	–	American Society for Testing and Materials
BD	–	1,4 - Butanodiol
CP	–	Compósitos
CVD	–	Deposição Química em Fase Vapor
DSC	–	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	–	Primeira derivada da massa em relação a temperatura
EVMP	–	Espectroscopia de Vida Média do Póstron
HMDI	–	4,4 – Diciclohexilmetano Diisocianato
HPLC	–	Cromatográfica Líquida de Alta Eficiência
ISO	–	International Organization for Standardization
IV	–	Infravermelho
MDI	–	4,4-Difenilmetano Diisocianato
MET	–	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT	–	Multi-walled Carbon Nanotubes
NTC	–	Nanotubo de Carbono
NTNM	–	Nanotubo de Carbono não Modificado
PHAE	–	Poli-hidroxi-amino-eter
PTMG	–	Poli(tetrametileno glicol)
PU	–	Poliuretana
SWCNT	–	Single-walled Carbon Nanotubes
T _c	–	Temperatura de Cristalização
T _{fus}	–	Temperatura de Fusão
T _g	–	Temperatura de Transição Vítrea

TG	–	Termogravimetria
THF	–	Tetrahidrofurado
TPU	–	Poliuretana Termoplástica
XPS	–	Espectroscopia de Raio X de Fotoelétrons

RESUMO

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono de paredes múltiplas com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas de duas matrizes de poliuretanas termoplásticas (TPUs) comerciais. Promoveu-se a modificação química da superfície dos nanotubos (funcionalização) por tratamento ácido. Esses MWCNTs modificados com diferentes graus de funcionalização foram dispersos nas matrizes comerciais de TPU pelo método de mistura em solução em diferentes concentrações de MWCNT a fim de avaliar sua influência nas propriedades mecânicas dos compósitos por meio de ensaios de tração. Os nanocompósitos também foram caracterizados por análises físico-químicas na tentativa de correlacionar a estrutura obtida com as propriedades do material. Os dados mostram que a dispersão alcançada utilizando nanotubos funcionalizados proporcionou melhorias significativas nas propriedades mecânicas do compósito em comparação ao polímero puro. Os compósitos preparados com nanotubo/TPU Bayer apresentaram aumento de propriedades mecânicas superiores aos observados nos compósitos preparados com a TPU Huntsman indicando que a interação nanotubo/matriz foi mais efetiva nos compósitos com a TPU Bayer. Os melhores resultados foram obtidos com nanotubos modificados com maior grau de funcionalização em concentrações na faixa de 0,01% a 0,05% em massa de MWCNT. Os MWCNTs melhoraram o módulo de elasticidade e a resistência à tração sem perda de alongamento na ruptura. Ganhos da ordem de 30-40% em propriedades mecânicas, como os obtidos no presente trabalho, podem tornar viável a aplicação comercial de nanocompósitos poliméricos com MWCNT, principalmente quando pequenas quantidades de carga precisam ser empregadas.

Palavras-chave: Poliuretanas termoplásticas. Nanotubo de Carbono de paredes múltiplas. Nanocompósitos poliméricos.

ABSTRACT

In this work polymer nanocomposites were prepared with multi-walled carbon nanotubes in order to improve the mechanical properties of two commercial thermoplastic polyurethanes (TPUs). Chemical modification of the nanotubes surface (functionalization) was carried out by acid treatment. Those modified MWCNTs with different degrees of functionalization were dispersed in the commercial TPU matrixes by the solution mixing method at different concentrations of MWCNT in order to evaluate its influence on the composite mechanical properties by employing tensile tests. The nanocomposites were also characterized by physicochemical methods on the effort to correlate the obtained structure with the materials properties. The data showed that the dispersion achieved using functionalized nanotubes provided significant improvements in the mechanical properties of the composites compared to the pure polymer. The composites prepared with nanotube/TPU Bayer showed superior mechanical properties in comparison with those observed in the composites prepared with the Huntsman TPU indicating that the interaction nanotube/matrix was more effective on the composites with Bayer TPU. The best results were obtained with nanotubes that present higher degree of functionalization at concentrations ranging from 0.01% to 0.05 wt% MWCNT. The MWCNTs have improved modulus and tensile strength without loss of elongation at break. Gains of 30-40% in mechanical properties, such as those obtained in this study, may boost the demand for commercial application of polymer nanocomposites with MWCNT, especially when small amounts of filler need to be employed.

Keywords: thermoplastic polyurethanes, multi-walled carbon nanotubes, polymer nanocomposites, mechanical properties.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Nanotubo de carbono

O carbono é um dos elementos químicos mais importantes da natureza e o que forma o maior número de estruturas distintas e complexas. Quando consideramos apenas ligações de carbono com outros átomos de carbono, o diamante e o grafite são suas formas alotrópicas mais conhecidas. Além dessas estruturas mais conhecidas, há outras formas alotrópicas estáveis do carbono como, por exemplo, os carbonos amorfos, fulerenos e nanotubos de carbono (Figura1) (FERRARI, 1998).

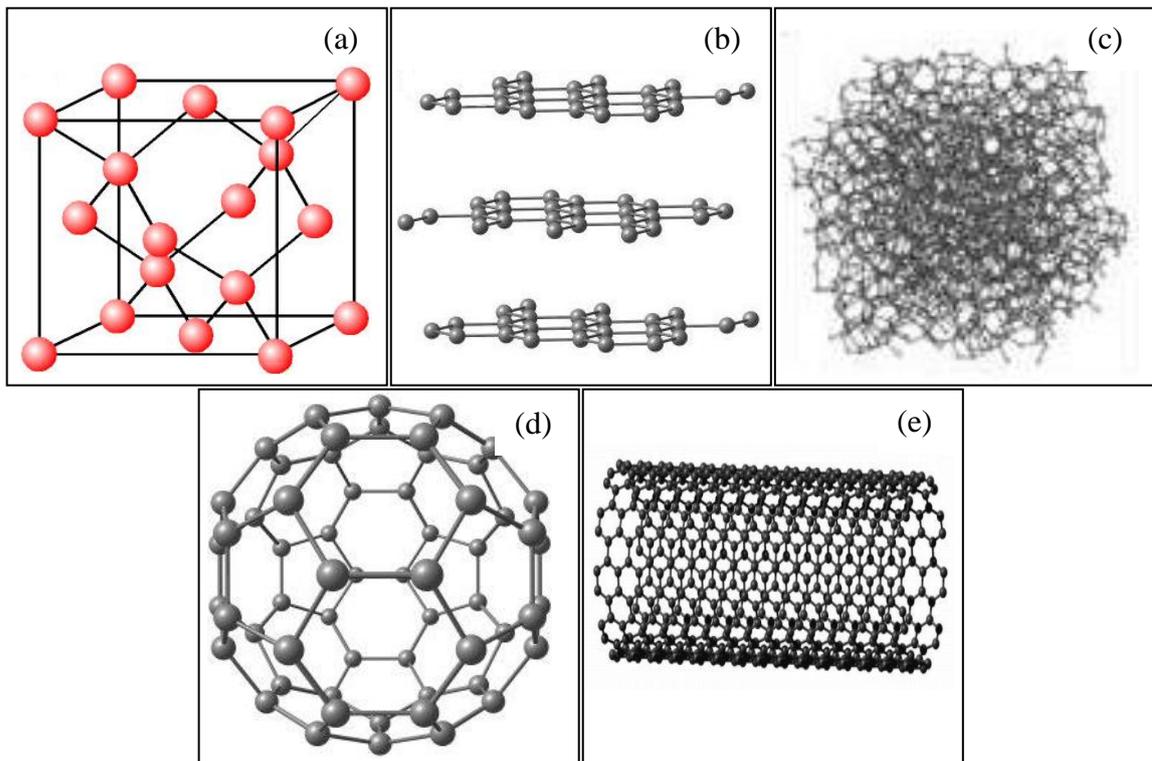


Figura 1 - Estrutura de diferentes formas do carbono elementar: (a) diamante, (b) grafite, (c) carbono amorfo, (d) fulereno C₆₀, (e) nanotubo de carbono de parede simples.

Em 1991, Sumio Iijima (1991), durante os estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados num equipamento de descarga elétrica para a síntese de fulerenos, observou uma forma alotrópica de carbono com morfologia tubular: os nanotubos de carbono (NTC). Os NTCs são estruturas tubulares formadas por carbono com hibridação sp^2 . Pode-se imaginar um nanotubo como sendo uma camada de grafite enrolada formando um cilindro cujo diâmetro está na escala nanométrica. Os NTC podem ser classificados quanto ao número de

camadas como sendo, (i) nanotubos de parede simples (SWCNT, do inglês single-walled carbon nanotubes) que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite; e (ii) nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês multi-walled carbon nanotubes), que são constituídos por vários cilindros concêntricos de grafite, com espaçamento interplanar de 0,34 nm, referente ao espaçamento das folhas de grafite (Figura 2) (AJAYAN, 1999).

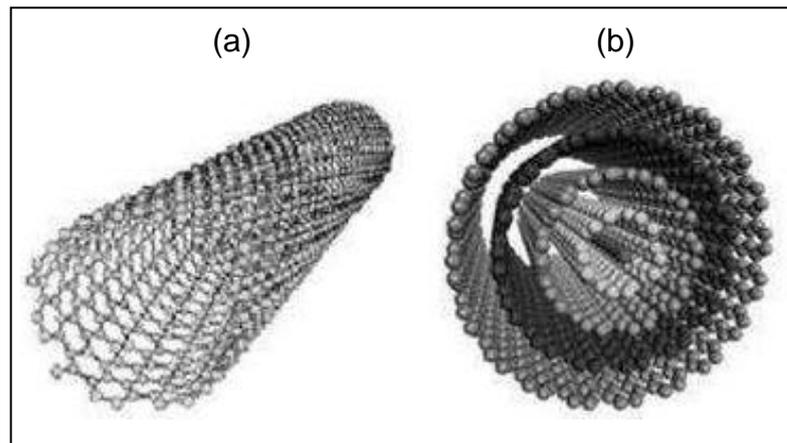


Figura 2 - Representação esquemática dos CNT: (a) SWCNT e (b) MWCNT

Três métodos são, atualmente, os mais utilizados na preparação dos nanotubos de carbono: descarga por arco (ZHAO, 2004b), ablação por laser (ZHANG, 1999) (métodos de alta temperatura), e deposição química em fase vapor (UCHINO, 2005) CVD (método de baixa temperatura).

Os métodos de descarga por arco e ablação por laser envolvem a vaporização de grafite a altas temperaturas ($> 3000\text{K}$). Os MWCNT's são produzidos quando o grafite puro é utilizado, enquanto SWCNT's são formados quando uma pequena quantidade de catalizadores metálicos é misturada ao grafite (GUO, 1995).

O método de deposição química de vapor (CVD) é um método que tem um custo mais baixo se comparado ao método de descarga por arco e de ablação por laser, e requer temperaturas mais baixas, ($500 - 1000^{\circ}\text{C}$), podendo gerar tanto SWCNT quanto MWCNT. Neste método, os parâmetros são mais facilmente controlados, já que ele ocorre a uma temperatura mais baixa. No processo ocorre à reação de decomposição de um vapor ou de um gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente hidrocarbonetos, sob atmosfera inerte e na presença de um catalisador metálico. O catalisador consiste em partículas nanométricas de um único metal (Fe, Co ou Ni), mistura de metais ou ainda de metalocenos (que são usados como precursor de carbono e catalisador ao mesmo tempo) (KUMAR, 2010; LEE, 1999; YOON, 2001). O método CVD além de ser uma técnica barata para a produção de NTC apresenta alto

rendimento e baixa produção de carbono amorfo. A principal desvantagem do método CVD é que, como as temperaturas empregadas neste tipo de crescimento são baixas, os nanotubos produzidos apresentam maior quantidade de defeitos estruturais.

1.1.1 - Propriedades do nanotubo de carbono

O grande interesse em se estudar nanotubos de carbono está relacionado às suas magníficas propriedades eletrônicas e estruturais, propiciando sua utilização em várias aplicações, afetando grandes áreas da ciência e da tecnologia (RUOFF, 1995).

No modelo teórico utilizado, o nanotubo é considerado como uma folha de grafeno enrolada. A maneira pela qual essa folha de grafeno se enrola irá determinar a estrutura dos nanotubos e suas propriedades. Existem várias possíveis direções para a camada de grafeno se enrolar segundo um vetor quiral (DRESSELHAUS, 2004; THOSTENSON, 2001).

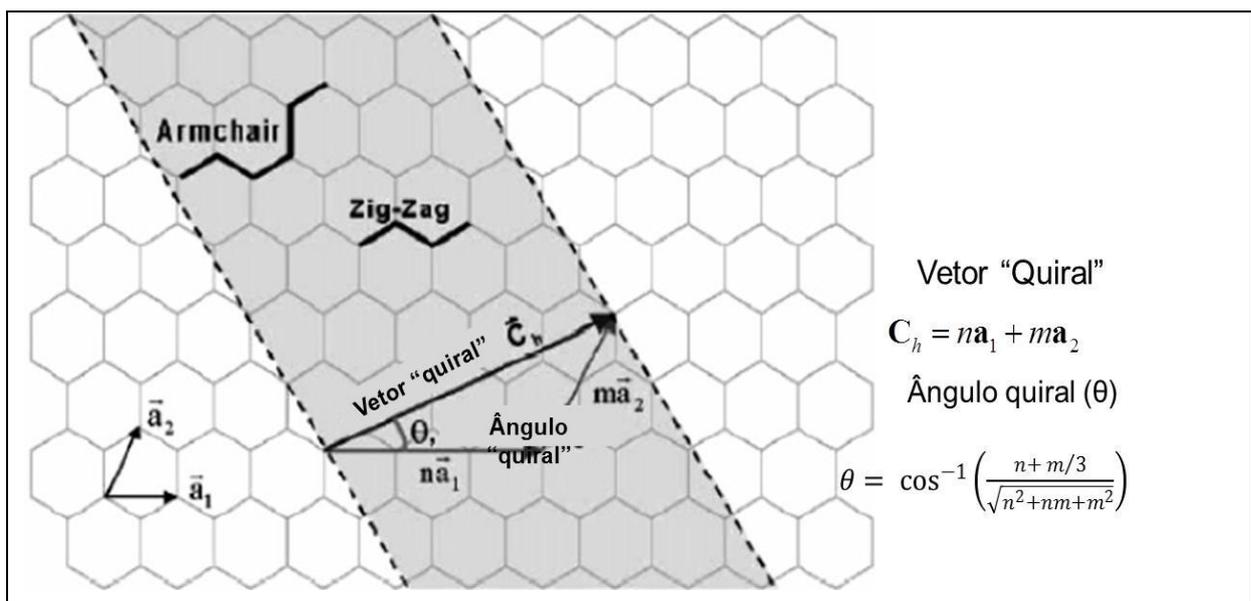


Figura 3: Principais vetores que caracterizam os nanotubos de carbono a partir de um plano hexagonal de carbono. m e n são inteiros. Os vetores a_1 e a_2 possuem o mesmo módulos sendo $|a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \cdot 1,42 = 2,46\text{\AA}$.

Os nanotubos com $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 30^\circ$ são aquirais e denominados de “zig-zag” ($n, 0$) e “armchair” (n,n), respectivamente. Os nanotubos com $0^\circ < \theta < 30^\circ$ são denominados de quirais. No caso dos nanotubos de parede múltiplas, cada um dos cilindros pode possuir natureza distinta, ou seja, armchair, zig-zag ou quiral. As propriedades dos SWCNT são fortemente influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, principalmente as propriedades eletrônicas (DRESSELHAUS, 2004; FILHO, 2007). As propriedades eletrônicas dos NTC dependem da sua geometria, pois a maneira de enrolar a folha de grafeno influencia

inteiramente na posição das bandas de valência e condução desse material (FILHO, 2007). Desta forma, os NTC apresentam comportamento metálico ou semicondutor, dependendo de sua quiralidade. Nanotubos tipo armchair são metálicos, os zig-zag e quirais, são semicondutores ou semimetálicos (BAUGHMAN, 2002). Os MWCNTs possuem condutividade entre um metal e um semicondutor.

As propriedades mecânicas extremamente interessantes dos NTC levam a um potencial significativo de aplicações em varias áreas. A ligação química C-C sp^2 em uma camada de grafeno é a mais forte conhecida na natureza (RUOFF, 1995). Isso faz dos NTC um dos materiais mais duros e resistentes conhecidos atualmente. Os nanotubos possuem um módulo de Young na ordem de TPa (SALVETAT, 1999). Para os SWCNT, o módulo de Young encontra-se entre 0,640 GPa e 1TPa, e a resistência a tração entre 150-180 GPa, enquanto que para os MWCNT esse módulo varia de 0,27 a 0,95 TPa e a resistência à tração de 11 a 63 GPa (MONIRUZZAMAN, 2006; YU, 2000). Quando nanotubos de paredes múltiplas são expostos a elevadas tensões, somente a última camada tende a romper, deslizando sobre as camadas mais internas. Além disso, são materiais altamente flexíveis e poderem ser estirados sem que danos estruturais significativos sejam causados, indicando que sua estrutura é notavelmente flexível e elástica. A presença de defeitos em sua estrutura pode modificar os valores descritos, mas mesmo assim, sua resistência é extremamente alta quando comparada a outros materiais (ELETSKII, 2007). Devido a essas incríveis propriedades mecânicas, estudos vêm sendo desenvolvidos para aplicação dos NTC em compósitos, visando o desenvolvimento de materiais mais resistentes mecanicamente.

As propriedades térmicas dos nanotubos de carbono também são interessantes. Os NTC possuem alta condutividade térmica, que pode atingir valores superiores a $3000 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ em temperatura ambiente, e esta alta condutividade é comparada à do grafite e à do diamante, que apresentam os maiores valores de condutividade térmica conhecidas (KIM, 2001; THESS, 1996).

1.1.2 - Funcionalização

Os nanotubos de carbono não são solúveis em solventes, mas podem ser dispersos em dimetilformamida e outros solventes aminados com auxílio de energia (em geral emprega-se ultrassom). Isso se deve ao alto número de interações van der Waals ao longo dos tubos, formando grandes agregados. Separar esses agregados em nanotubos individuais para permitir sua manipulação e emprego de suas propriedades excepcionais é um dos grandes desafios da

área. Para determinadas aplicações, como por exemplo, nanocompósitos polímero/nanotubo, podem ser feitas modificações da sua superfície para minimizar essas interações e proporcionar dispersão adequada. Essas modificações podem ser de natureza não covalente ou covalente (funcionalização). O processo de funcionalização consiste na ligação de grupos funcionais à superfície dos NTC, mudando quimicamente estas estruturas. Essas moléculas quimicamente ligadas aos nanotubos podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos nanotubos com moléculas orgânicas biológicas (YEHIA, 2007), com outros grupos químicos como fármacos ou moléculas tóxicas (KONG, 2000).

Nanotubos de carbono normalmente apresentam defeitos em suas paredes, e nas extremidades da estrutura tubular que possuem alta reatividade quando comparado com átomos do interior do tubo, e por isso, são regiões onde a funcionalização ocorre com maior facilidade.

Entre vários métodos utilizados para promover essas modificações, um método muito conhecido é a oxidação em que os NTC são submetidos a banhos ácidos em um ultrassom ou refluxo, sendo que, em alguns casos a agitação é adicionada ao processo. Podem-se usar diferentes tipos de ácidos, individualmente ou combinados como, por exemplo, HNO_3 (ROSCA, 2005), $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ (KIM, 2005b), $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (YU, 1998) e $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (SATISHKUMAR, 1996). A utilização do ultrassom (ou refluxo) enquanto os NTC estão na presença de ácidos oxidantes leva ao rompimento dos feixes de tubo no local do ataque, o que aumenta a reatividade da estrutura e facilita a funcionalização.

Diferentes grupos funcionais são aderidos na parede do nanotubos após tratamento ácido e podem ser de caráter ácido ou básico. A Figura 4 apresenta a estrutura dos diferentes grupos funcionais que podem ser encontrado na superfície dos NTC oxidados. Os grupos de (a) a (e) são de caráter ácido enquanto os grupos (f), (g) e (h) são de caráter básico.

Diferentes métodos podem ser usados para a determinação dos grupos funcionais tais como: técnicas titulométricas, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de dessorção térmica e medidas eletrocinéticas (BOEHM, 2002). A identificação dos grupos funcionais por técnicas titulométrica foi desenvolvida por Boehm na qual os grupos ácidos presentes na superfície do carbono reagem com uma série de bases e a quantidade de base neutralizada é medida. Cada classe de grupo ácido possui valor constante de acidez bastante diferente uma das outras o que permite que elas sejam diferenciadas por volumetria ácido-base (POLOVINA, 1997). A força ácida dos grupos diminui na seguinte ordem: carboxílicos > lactônicos > fenólicos (BANDOSZ, 1999).

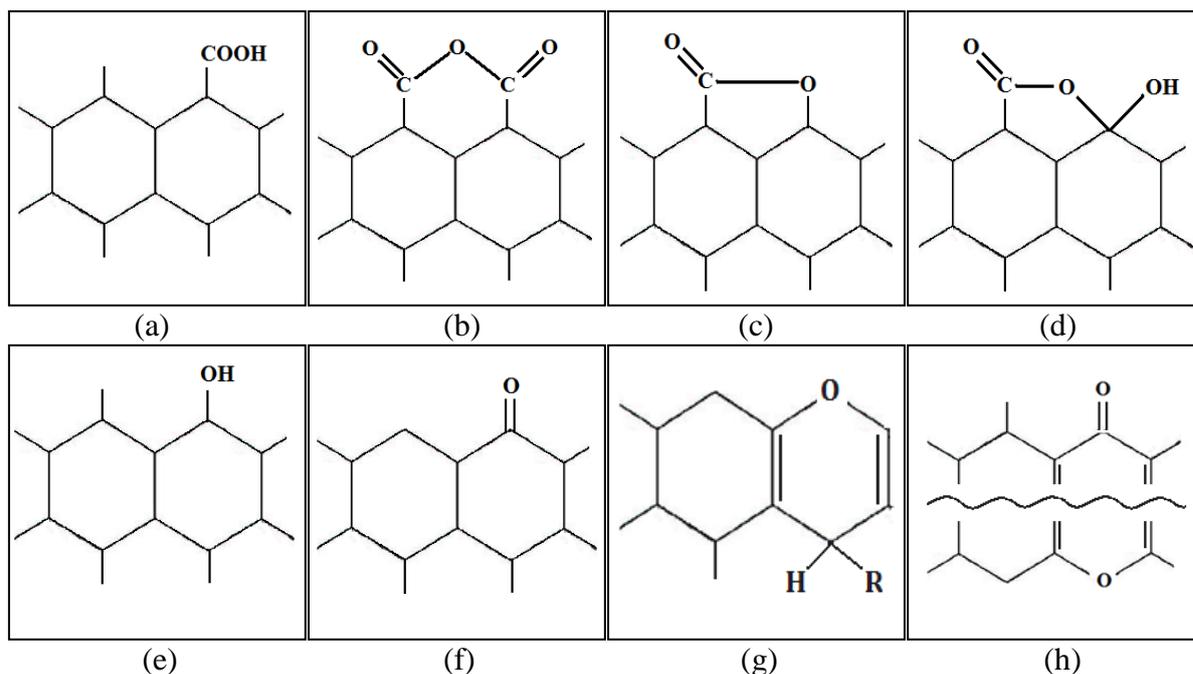


Figura 4 - Estrutura dos grupos funcionais: (a) carboxílico, (b) anídrico carboxílico (formado pela união de grupos carboxílicos vizinhos), (c) lactônico, (d) lactol, (e) fenólico, (f) carbonil, (g) cromeno e (h) pirora (BOEHM, 1994; LOPEZ-RAMON, 1999).

De acordo com Boehm, a quantidade dos grupos ácidos é calculada a partir da consideração de que NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos; Na_2CO_3 neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos e NaHCO_3 neutraliza apenas os grupos carboxílicos. O método de Boehm fornece informações quantitativas sobre a superfície dos NTC, porém essas informações são limitadas a compostos tais como fenóis, lactonas e ácidos carboxílicos, ignorando os outros grupos.

A basicidade presente na superfície dos NTC ainda não é bem entendida. Uma teoria atribui a basicidade à presença de estruturas tipo cromeno e pirona, enquanto que outros pesquisadores creditam a basicidade à sítios da estrutura do NTC que atuam como base de Lewis (BARTON, 1997; DAVINI, 2002).

Com tratamento ácido, além de formar grupos funcionais na superfície, pode ocorrer uma digestão oxidativa nas camadas dos nanotubos de carbono, levando a formação de substâncias aromáticas policíclicas. Esses fragmentos são conhecidos como ácidos fúlvicos (AF) e são facilmente adsorvidos nos NTC por interações via π - π . São substâncias constituídas principalmente por grupos carboxílicos e fenólicos e desempenham um papel fundamental na determinação da estabilidade dos nanotubos de carbono em diferentes solventes (WANG, 2009; ROSCA, 2005) e podem afetar a reatividade do NTC com outras espécies reativas (WORSLEY, 2009). No entanto, os ácidos fúlvicos são dissolvidos em

solução alcalina forte, como NaOH, devido à repulsão eletrostática entre os grupos funcionais ionizados do AF e nanotubos de carbono, e são facilmente removidos da superfície dos nanotubos de carbono.

1.2 – Poliuretana

Uma importante classe dos polímeros é a Poliuretana (PU). As PU's foram desenvolvidas por Otto Bayer em 1937 a partir da reação de um diisocianato com um poliéster e sua aplicação comercial foi iniciada na Alemanha na década de 40 (HOWARD, 2002). Assim, esses polímeros são obtidos pela reação de poliadição de um isocianato (no mínimo bifuncional) e um polioliol contendo mais de duas hidroxilas livres (Figura 5). Essa reação ocorre com a adição de pólios à dupla ligação (C=N), formando ácidos ésteres carbônicos, denominados uretanos (Figura 6).

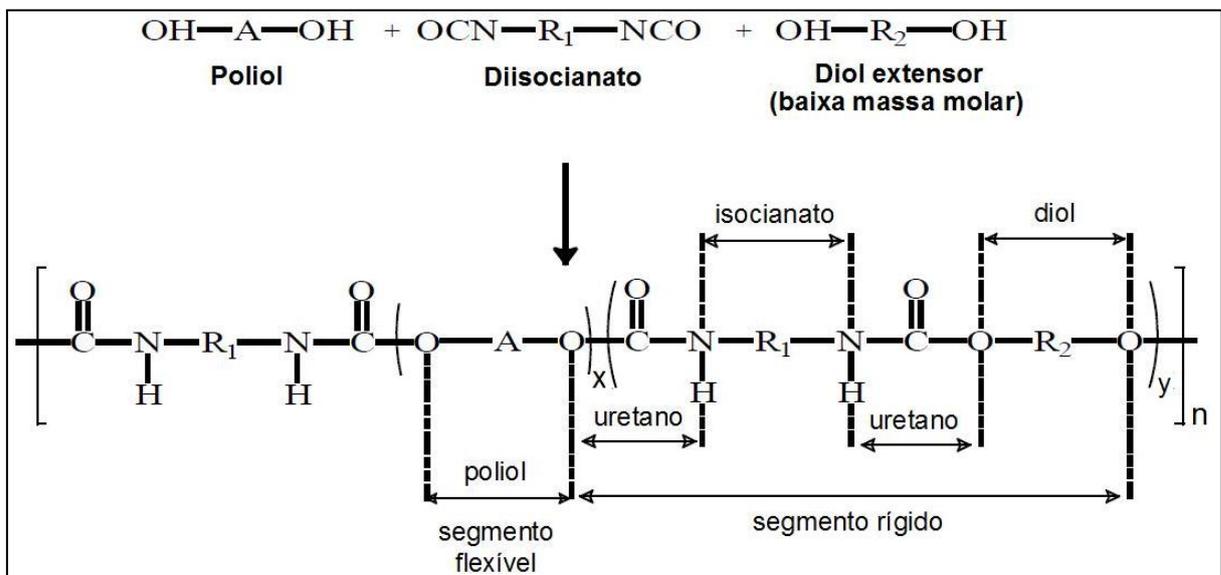


Figura 5 – Reação química típica de obtenção da PU.

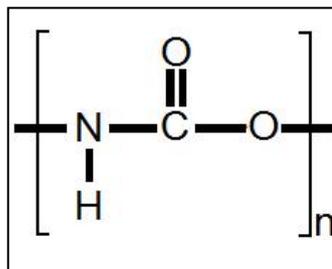


Figura 6 – Função química característica do grupo dos uretanos

Dependo dos reagentes e condições da síntese, PUs com diferentes propriedades podem ser produzidas. Isso possibilita a escolha do material mais indicado para cada aplicação, podendo ser sintetizados polímeros mais elásticos e macios ou mais duros e de estrutura reticulada. O polioliol confere características ao polímero final, como flexibilidade, maciez, propriedades mecânicas como alta resistência à tração e alongamento. Ele pode variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade e são encontrados na forma de polieter ou poliéster (ODIAN, 2004). A funcionalidade e a estrutura do isocianato também influenciam as propriedades físicas e a reatividade contribuindo para a reticulação, originando polímeros, por exemplo, com uma dureza, rigidez e resistência mais elevadas. Eles podem ser aromáticos, alifáticos ou policíclicos. Essa flexibilidade de escolha de reagente permite obter uma infinita variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, e faz com que os poliuretanos ocupem uma posição importante no mercado de polímeros sintéticos de alto desempenho (HOWARD, 2002; VILAR, 2005).

Um PU pode ser visto como um copolímero em bloco constituído por fases rígidas e por fases flexíveis (FRICK, 2004). A fase rígida é composta de um diisocianato e um diol de cadeia curta, denominado extensor de cadeia. A fase flexível é formada por um polioliol elastomérico de cadeia longa. As fases rígidas se atraem fortemente devido ao hidrogênio que está entre os agrupamentos dos uretanos e, podem até ser capazes de cristalizar. A Figura 6 esquematiza uma reação para obtenção do PU. A mobilidade das cadeias macromoléculas depende significativamente da natureza química e do tamanho dos segmentos flexíveis. Boas propriedades elastomérica, especialmente resistência ao impacto, são obtidas a partir de segmento flexível amorfo e com baixa temperatura de transição vítrea (T_g). PUs com elasticidade de borracha são preparadas usando normalmente poliois com massa molar média entre 1000 e 4000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, o que corresponde a um tamanho molecular da fase flexível entre 12 e 30nm (HEPBURN, 1992).

As poliuretanas vêm substituindo os alguns materiais por varias razões: apresentam alta resistência à tração e pontos de fusão, tornando-os mais duráveis. São excelentes materiais para a substituição de materiais plásticos, pois exibem uma maior resistência à degradação pela água, óleos, solventes. Exibe uma excelente aderência a várias substâncias, resistência à abrasão, e à intempérie para fins industriais. Os fabricantes de automóveis estão substituindo látex de borracha em assentos de carro e estofamento por espuma de poliuretano por causa da menor densidade e maior flexibilidade. Poliuretanos termoplásticos são utilizados em aplicações, tais como o isolamento dos fios, painel automóvel, calçado (botas de

esqui, chuteiras de futebol), rodas (industrial, skate), e adesivos (ODIAN, 2004; HOWARD, 2002).

1.3 – Compósitos

Compósitos são materiais estruturais originados da combinação de dois ou mais constituintes. São formados por múltiplos domínios de fases diferentes (não gasosos) no qual pelo menos um tipo de domínio de fase é uma fase contínua. (WORK, 2004). Um dos constituintes do compósito é denominado de fase reforço ou fase dispersa (carga) e o outro é onde a carga está “impregnada”, conhecido como matriz. A matriz representa a fase contínua, de maior fração volumétrica na mistura. Os constituintes dos compósitos são combinados em nível macroscópico e não são solúveis entre si.

As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases constituintes, da fração volumétrica, das suas quantidades relativas, formato e tamanho das partículas (ou fibras) na fase dispersa, da sua distribuição e orientação e interações entre a fase dispersa e a matriz (MARTINS, 2002; RIBEIRO, 2000).

O compósito é tido como material projetado para exibir uma combinação das melhores características de cada um dos componentes originando propriedades diferentes devido ao sinergismo entre eles. A maioria dos compósitos é desenvolvida com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, onde a carga atua como reforço. O termo reforço, em compósitos poliméricos, representa o aumento do desempenho mecânico, principalmente em relação à resistência ao rasgamento e à tração, podendo aumentar a vida útil do material (MARTINS, 2002). O mecanismo de reforço ocorre quando a matriz suporta maior carga (tensão mecânica) que é aplicada, melhorando com isso o limite de escoamento, limite de resistência à tração e a dureza (COLEMAN, 2006). Além disso, há outras razões para desenvolvimento dos compósitos, viabilizando, por exemplo, o aumento da ductibilidade ou da resistência ao impacto, redução na permeabilidade de gases e líquidos, modificação nas propriedades elétricas, resistência às condições ambientais e às altas temperaturas, redução no custo do material polimérico, entre outros. (CALLISTER, 2008).

Quando um determinado compósito é formado com ao menos um de seus componentes em escala nanométrica, ele é chamado de nanocompósito (WORK, 2004). Devido à sua estrutura nanométrica, essa classe de matérias pode apresentar propriedades únicas, diferentes dos compósitos convencionais e dos seus constituintes. Por isso há uma importância na síntese e no estudo dessas nanomateriais, pois eles podem apresentar grandes

perspectivas no campo das ciências dos materiais, gerando novas tecnologias e oportunidades de negócios.

Desde meados da década de 80, os nanocompósitos ganharam uma atenção por ser uma nova categoria de materiais compósitos. As nanopartículas de diferentes morfologias têm sido empregadas como cargas de preenchimento em nanocompósitos poliméricos. Essas partículas, em escala nanométrica, podem ser partículas esféricas como sílica e titânia (ZHOU, 1997), matérias lamelares tais como argila e silicato (BARBOSA, 2006; MORGAN, 2006) e matérias derivado do carbono, como carbono amorfo, fibra de carbono, grafenos e nanotubos de carbonos SWCNT ou MWCNT (CHEN, 2006a; ZHAO, 2004a).

Os nanotubos de carbono são partículas de reforços adequadas em compósitos poliméricos devido à sua alta razão de aspecto (geralmente >1000), baixa densidade, alta resistência mecânica, elevada dureza e alta condutividade. Em 1994, Ajayan e colaboradores reportaram o primeiro nanocompósito polimérico usando nanotubos de carbono e, desde então, diversos trabalhos vem desenvolvidos nesse grupo. Além de serem usados como elemento de reforço, os nanotubos são usados para obtenção de materiais condutores (ZHANG, 2009).

Para obtenção de compósitos em que a transferência de cargas mecânicas ou cargas elétricas entre polímero e nanotubo seja eficaz, parâmetros para o seu desenvolvimento são estudados afim de estabelecer as condições mais adequadas. Há quatro principais requisitos do sistema para a obtenção de reforço efetivo (COLEMAN, 2006). Relação de aspecto é um dos requisitos. Nanotubos curtos transportam cargas de forma menos eficiente do que os NTC longos. Outro requisito é a boa dispersão dos NTC na matriz polimérica. Eles devem estar uniformemente dispersos com nanotubos individualmente isolados revestidos com polímeros. Isso é imprescindível para se obter a transferência de carga eficiente entre matriz e os NTC, resultando em uma distribuição mais uniforme da tensão e minimizando a presença dos centros de concentrações de tensão. Uma dispersão pobre pode ser observada quando a concentração do NTC é elevada, gerando a formação de agregados e conseqüentemente originando uma diminuição na resistência à tração. O terceiro requisito é o alinhamento. Se durante a aplicação de uma tensão sobre o compósito os NTC estiverem alinhados na mesma direção, o polímero e o nanotubo serão igualmente tensionados. Com isso, pode-se dizer que o alinhamento é necessário para maximizar a resistência e rigidez. O último requisito e o mais importante é a transferência interfacial de tensão. Quando a matriz esta sobre *stress*, ou seja, quando é submetida a uma tensão externa, há transferência de tensão efetiva para o nanotubo

denominada transferência interfacial de tensão. A transferência de tensão efetiva está relacionada à existência de interação interfacial eficiente carga/matriz.

Existem três técnicas principais aplicadas ao processo de obtenção de nanocompositos polímero/NTC: polimerização *in situ*, mistura em solvente e mistura mecânica por fusão. Na polimerização *in situ* é utilizado um monômero como meio para dispersão do NTC, seguida da polimerização. Esse método é útil na preparação de compósitos com polímeros que não podem ser processados por solução ou fundidos, como por exemplo, polímeros insolúveis em solvente e termicamente instáveis. O método de preparação dos compósitos por mistura mecânica consiste basicamente na mistura do polímero fundido com os nanotubos de carbono através da aplicação de uma intensa força de cisalhamento em altas temperaturas. Essa força ajuda a quebrar os aglomerados de NTC e ainda prevenir a sua formação. O processamento por fusão é uma alternativa mais comum e simples, e é particularmente útil para polímeros termoplástico. As vantagens dessa técnica são a rapidez e simplicidade e a compatibilidade com as práticas industriais. A mistura em solvente consiste em dispersar tanto o polímero quanto o NTC em um solvente e evaporar o último para formar uma película composta. Esse método é uma técnica de execução mais rápida e menos trabalhosa, com produção de filmes finos. Além disso, é uma técnica que proporciona uma boa dispersão dos NTC na matriz polimérica. De acordo com Chen e Tao (2006a), o solvente penetra nas TPU e afetam as estruturas dos segmentos rígidos que estão ligadas por ligações de hidrogênio. Com isso, esses segmentos tornam mais relaxados e alinhados. A evaporação do solvente é conhecida por ser uma via preferida de processamento devido à prevenção na degradação dos polímeros associado com o processo de dissolução (CHEN, 2006a). Esse método consiste basicamente em três etapas: (i) dispersão do NTC no solvente com uma agitação vigorosa e/ou sonicação; (ii) mistura do nanotubo e do polímero em solução com uma agitação energética; (iii) evaporação controlada do solvente com ou sem condições de vácuo. Há casos em que o NTC é disperso em um solvente juntamente com o polímero. A agitação de alta energia é fornecida por meio de agitação magnética, mistura por cisalhamento, refluxo ou emprego de ultrassom. A sonicação pode ser de duas formas: sonicação suave por meio de banho ou de alta energia usando um ultrassom de ponta. Jin e colaboradores (1998) utilizaram esse método para produção de compósitos. No seu trabalho, o MWCNT foi disperso em clorofórmio por 1 hora. Em seguida o polímero polihidroxiaminoeter (PHAE) foi dissolvido nessa dispersão. Essa mistura foi sonicada mais uma vez por uma hora e transferida para uma placa de teflon para a evaporação o solvente e formação do compósito.

1.4 - Testes mecânicos

Há diversos parâmetros usados para caracterizar os compósitos e os polímeros com relação ao seu comportamento mecânico. Dentre eles estão o alongamento, resistência à tração e o módulo de elasticidade em testes de tração e a dureza. As amostras são submetidas a ensaios que são padronizados, por diferentes normas, com os corpos de prova possuindo determinadas características. O comportamento mecânico dos polímeros depende da mobilidade molecular, ou seja, da sua estrutura química. A composição química governa as propriedades do material, mas a estrutura é afetada pelo processamento a que foi submetido (CANEVAROLO Jr., 2006; MANO, 1985).

Um tipo de ensaio é o de tração que consiste basicamente em submeter à amostra a uma deformação à velocidade constante. Inicialmente são preparados os corpos de prova das amostras, conforme a norma adotada, que são fixados nas garras do aparelho que realizará o ensaio de tração conforme a Figura 7.

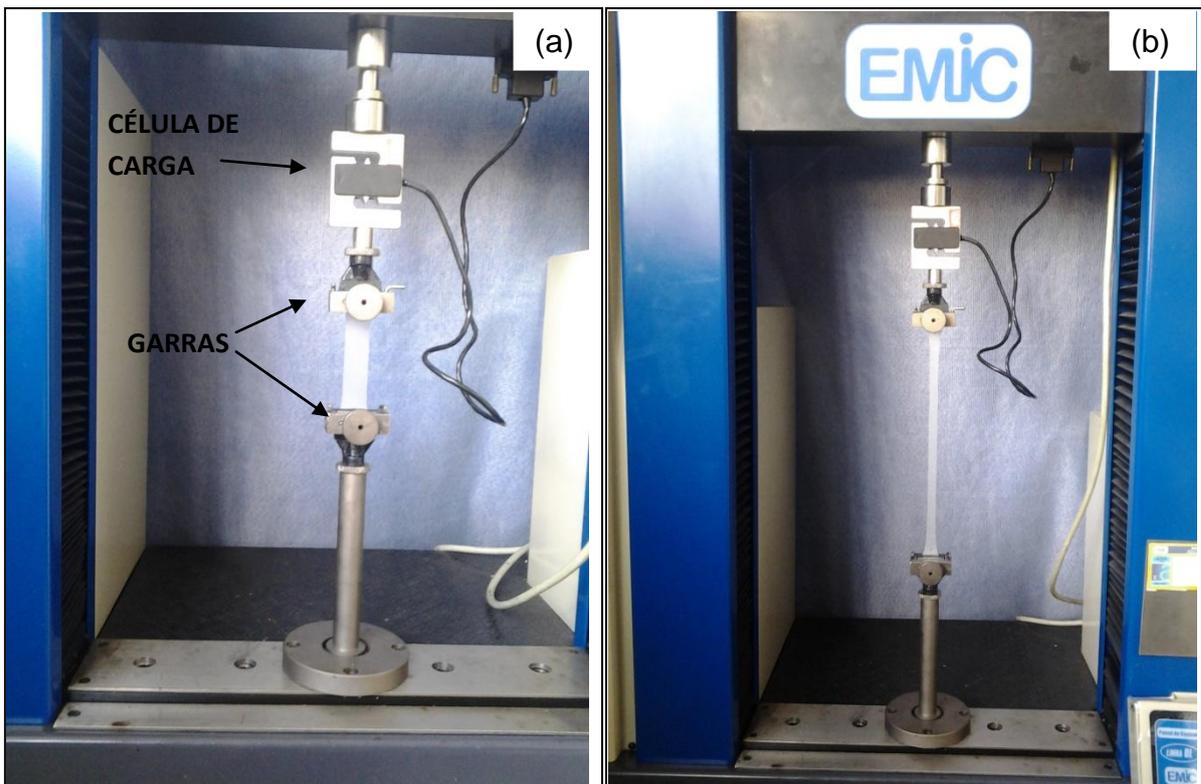


Figura 7 – Imagem da máquina universal de ensaio de tração: (a) antes de iniciar a corrida e (b) durante o ensaio.

À medida que o ensaio ocorre, é medida a deformação sofrida pela amostra em função da força que está sendo aplicada por meio de uma célula de carga. A partir da força aplicada e

a área do corpo de prova, determina-se a tensão em função do deslocamento (Figura 8). Alguns fatores externos precisam ser controlados, pois podem influenciar os resultados dos ensaios como, por exemplo, a temperatura, o tempo de ensaio, a forma e dimensão do corpo de prova (SOUZA, 2010).

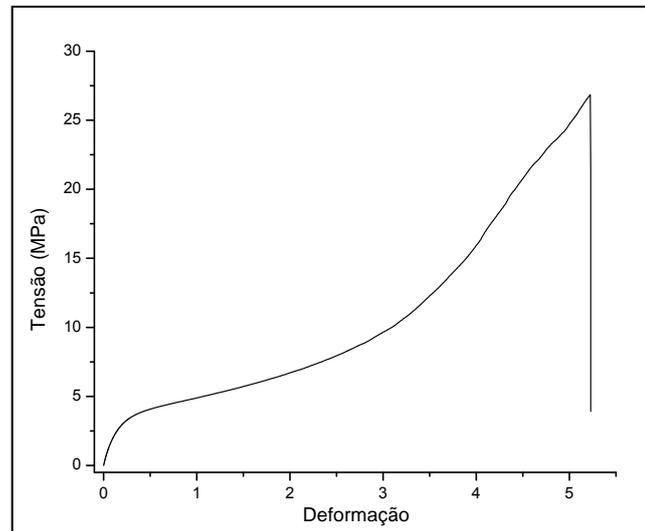


Figura 8 - Curvas de tensão-deformação obtida nos ensaios de tração de uma poliuretana

Alongamento representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tração. Os polímeros têm de até 900% sendo uma característica de polímeros, principalmente de borrachas ou elastômeros (CALLISTER, 2008). O alongamento sob força máxima pode ser determinado da seguinte forma:

$$\epsilon = \frac{L_i - L_o}{L_o} = \frac{\Delta L}{L_o}$$

sendo que L_o é o comprimento inicial e o L_i é o comprimento da amostra no momento em que atinge a força máxima

A resistência à tração é uma característica importante dos polímeros e corresponde a tensão quando a força sobre o corpo de prova é máxima. Força máxima corresponde a maior força que o corpo de prova suporta durante o ensaio, quando ultrapassa o ponto de escoamento. Para materiais sem ponto de escoamento, a força máxima é o valor máximo obtido durante o ensaio (ASTM D882; CALLISTER, 2008). A partir do gráfico tensão-deformação (Figura 9), além de obter o valor da resistência à tração, podem ser obtidos os módulos de elasticidade em diferentes percentagens de estiramento. A tensão do ponto máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) da curva tensão-deformação pode ser expressa da seguinte forma:

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A}$$

sendo $F_{m\acute{a}x}$ a força máxima exercida sobre a área A da seção reta do corpo de prova.

Modulo de elasticidade é determinado pela razão entre a tensão e a deformação dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente recuperável e proporcional à tensão. Pode ser aplicado tanto à tração quanto à compressão (CALLISTER, 2008). O valor módulo de Young (E) é proporcional à inclinação inicial da curva tensão-deformação ($\sigma - \varepsilon$):

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \left(\frac{F}{A}\right) \cdot \frac{L_o}{(L - L_o)}$$

onde (F/A) é a força aplicada a seção transversal da amostra, L_o é o comprimento da amostra no início da deformação, L é o comprimento da amostra após a força aplicada. O módulo de elasticidade pode ser considerado como média da rigidez, ou uma resistência do material à deformação elástica (que causa aumento da entropia configuracional do sistema).

A dureza é a resistência à deformação local aplicada, relacionada com as propriedades mecânicas do material. O teste para a determinação dessa medida consiste, basicamente, na medida da profundidade quando um pequeno penetrador é forçado contra a superfície de um material a ser testado, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação (CALLISTER, 2008).

São inúmeros os trabalhos relatados na literatura envolvendo polímeros juntamente com nanotubos de carbono. Nesses estudos são avaliados a dependência de parâmetros sobre o comportamento mecânico dos materiais compósitos, como o tipo de poliuretana, o tipo de NTC utilizado, dispersão dos nanotubos e alinhamento. McClory e colaboradores (2007) apresentaram um estudo relatando a preparação de compósitos com MWCNT e PU. Examinaram a morfologia e o grau de dispersão dos nanotubo no polímero, bem como as propriedades mecânicas dos compósitos. Prepararam nanocompósitos por polimerização in situ, com carga de 0,01 e 1% (em massa). A partir dos seus resultados, nota-se que foi obtido um efeito de reforço com a adição de MWCNT na PU. A adição de apenas 0,1% (em massa) de nanotubo resultou em melhorias significativas na dureza, rigidez e resistência. Sahoo, et al. (2010) pesquisaram os compósitos de polímero/nanotubo de carbono incluindo o estudo sobre as propriedades mecânica, térmica, elétrica e óptica e aplicações desses polímeros. Com relação à propriedade mecânica dos compósitos com poliuretana, o grupo do Sahoo mostrou

que houve uma melhoria com a incorporação de nanotubo de carbono. Com 10% de MWCNT-COOH houve um aumento de 108% na resistência à tração em relação à PU pura. Utilizando o MWCNT não modificado houve um aumento de 68%. Compósitos com 20% de nanotubo de carbono funcionalizado apresentaram um aumento de 180% (7,6 MPa na PU pura para 21,3 MPa no compósito). De acordo com os autores, devido a forte interação entre os MWCNT oxidados e a matriz polimérica a dispersão melhorou substancialmente, bem como a adesão interfacial, reforçando com isso o desempenho global mecânico do compósito.

OBJETIVO

Este projeto tem como objetivo geral a preparação de nanocompósitos com poliuretanas termoplásticas e nanotubos de carbono de paredes múltiplas visando melhoria das propriedades mecânicas da matriz.

Objetivos específicos

- i) Modificação da superfície (funcionalização) e caracterização de MWCNT por tratamento ácido;
- ii) Preparação de compósitos poliméricos empregando diferentes matrizes comerciais de PU e nanotubos de carbono de paredes múltiplas com diferentes graus de funcionalização e faixa ampla de concentração no intuito de avaliar sua influencia nas propriedades mecânicas dos compósitos formados;
- iii) Caracterização físico-química dos compósitos, na tentativa de correlação estrutura x propriedade.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Reagentes

Os materiais utilizados nesse trabalho estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados e sua procedência

Material	Reagente	Procedência
Poliuretana termoplástica	Irogran PS455-203	Huntsman Polyrethanes
	Texin 990R	Bayer Material Science
Nanotubo de Carbono (CNT)	Nanotubo de Carbono de Paredes Multiplas (MWCNT)	MWCNT sintetizados no Laboratório de Nanomateriais (FIS/UFMG)
Ácido	Ácido Sulfúrico (PA)	Fmaia
	Ácido Nítrico (PA – 65%)	Fmaia
	Ácido Clorídrico (PA – 37%)	Cromatos Produtos Químicos
Solvente	Tetraidrofurano (THF)	IsoFAR
Base	Hidróxido de Sódio	Merck
Sal	Bicarbonato de Sódio (PA – ACS)	Dinamica
	Carbonato de Sódio	

Todos os reagentes listados não foram submetidos a tratamentos prévios, sendo utilizados como recebidos.

Os Nanotubos foram produzidos pelo método de Deposição Química da Fase de Vapor (CVD) e possuem (determinado pelo fabricante):

- Pureza > 93%;
- Outras estruturas de carbono < 2%;
- Contaminantes de Pó catalisador (MgO – Co – Fe) <5%.

A Irogran PS455-203 é uma poliuretana termoplástica à base de polioli polieter e polioli poliéster. De acordo com os fabricantes, é uma PU “macia”, com grande alongamento, resistente, com boas propriedades em baixas temperaturas e uma ampla janela de processamento. Dados da literatura indicam que ela é composta por 9,9% de grupos uretano

(segmentos rígidos), 31,8% de ácido dicarboxílico e 58,2% de diol, esses dois últimos compondo os segmentos flexíveis da TPU (KOERNER, 2005).

A Texin 990R também é uma poliuretana termoplástica, porém a base de poliéter. Essa PU oferece excelente resistência à abrasão, resistência ao impacto, dureza e flexibilidade. Além de apresentar excelente estabilidade hidrolítica. Dados levantados pelo grupo indicam que ela possui aproximadamente 14% de segmentos rígidos e 86% de segmentos flexíveis e M_w igual a $160.488 \text{ g.mol}^{-1}$ (LAVALL, 2008; LAVALL 2011).

2.2 – Equipamentos

Os equipamentos empregados para o preparo dos diferentes matérias estão descrito a seguir:

✓ Balança Analítica

Para o preparo dos compósitos foi utilizado uma balança analítica da SARTORIUS, modelo BP210D.

✓ Ultrassom

Nesse trabalho utilizou-se o ultrassom de banho e o ultrassom de ponta. O ultrassom de banho de marca UNIQUE modelo USC - 1880A foi utilizado no processo de funcionalização do nanotubo de carbono e o ultrassom de ponta, Ultrasonic Processor, modelo CP70T, foi utilizado para o preparo dos compósitos.

✓ Centrífuga

A centrífuga Bio Eng, modelo BE-4004 foi usado durante o procedimento de lavagem do nanotubo de carbono após o tratamento ácido (Cap. 2.3.1). Os MWCNT foram separados da água de lavagem por decantação.

✓ Estufa

A estufa utilizada nesse trabalho foi da marca Quimis, modelo 317B122.

✓ Placas de agitação e aquecimento

A placa utilizada para agitação e/ou aquecimento dos diferentes matérias foi da marca Fisatam, modelo 752 A.

✓ **Micrômetro digital**

Para a determinação das espessuras dos filmes produzidos, utilizou-se o medidor digital MITUTOYO modelo ID-C125B com precisão de 1 um.

✓ **pHmetro**

Para a quantificação dos grupos funcionais presentes nos nanotubos oxidados utilizou-se o pHmetro Marconi, modelo PA200P.

2.3 – Metodologia

2.3.1 – Modificação as superfície dos nanotubos de carbono por tratamento ácido.

O MWCNT sintetizado no Laboratório de Nanomaterias (FIS/UFMG) foi submetido a diferentes tratamentos ácidos. Os tratamentos utilizados foram escolhidos com base nos estudos que o grupo de pesquisa vem estudando. Três procedimentos foram empregados:

❖ **Procedimento 1:**

Transferiu-se 1 g de MWCNT para um balão de fundo redondo e adicionou-se 240 mL da mistura de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ($v/v = 1/3$). O balão ficou em banho de ultrassom por 3 h. Após esse tratamento ácido, a mistura foi lavada até o pH da água de lavagem ficar igual ao pH da água destilada e filtrado sob vácuo usando membrana de PTMG. O nanotubo oxidado foi seco em estufa a 100°C por 1 h.

❖ **Procedimento 2:**

Transferiu-se 3 g de MWCNT para um balão de fundo redondo e adicionou-se 170 mL da mistura de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ($v/v = 1/3$). O balão ficou sobre o banho de ultrassom por 8 h, sobre agitação com uma velocidade de 470 rpm. Após esse tratamento a mistura foi lavada até o pH da água de lavagem ficar igual ao pH da água destilada, filtrado sob vácuo usando membrana de PTMG e levado a estufa a 100°C por 1 h.

❖ **Procedimento 3:**

Transferiu-se 0,75 g de MWCNT para um balão de fundo redondo e adicionou-se 500 mL da mistura de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ($v/v = 1/3$). O balão ficou sobre o banho de ultrassom por 4 h e após esse período, a mistura ficou em repouso por 24 h. Em

seguida o MWCNT oxidado foi lavado até o pH da água de lavagem ficar igual ao pH da água destilada, filtrado sob vácuo usando membrana de PTMG e levado a estufa a 100°C por 1 h.

2.3.2 - Síntese dos compósitos TPU/MWCNT

Os compósitos foram preparados a partir de suspensões de MWCNT (diferentes concentrações) em solução de TPU em THF como descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Concentrações de compósitos preparados.

Concentração dos compósitos MWCNT/TPU (% em massa de MWCNT)								
0	0,01	0,02	0,05	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0

Em diferentes frascos adicionou-se 1 g de poliuretana (Bayer ou Huntsman), nanotubo de carbono (diferentes massas foram empregadas conforme a concentração do compósito) em 50 mL de THF. Essas suspensões ficaram em repouso por um período mínimo de 18 h. Em seguida, as suspensões foram sonicadas com ultrassom de ponta por dois períodos de 20 min com intervalo de repouso de 5 min entre eles. Após isso, depositou-se em uma placa de Teflon e transferiu-se para um dessecador. O compósito foi produzido por evaporação do solvente (*casting*) com obtenção do filme. Após um período mínimo de 15 h dentro do dessecador, os filmes foram secos em estufa por um período de 2 h a 70°C e armazenados em dessecador.

2.4 – Caracterização

As técnicas empregadas para a caracterização dos materiais preparados foram:

2.4.1 - Análise Termogravimétrica (TG)

As análises de TG (TA Instruments – TGA Q5000-IR) foram realizadas na faixa de temperatura entre 40°C e 800°C, sob atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5°C/min para os MWCNT e 10°C/min para os materiais poliméricos com fluxo de gás de 25 mL/min.

2.4.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC (TA Instruments – DSC Q2000) foram realizadas sob atmosfera de hélio (He), com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram submetidas a três ciclos de resfriamento/aquecimento: aquecimento de 40°C até 200°C; resfriamento de 200°C até -80°C; e aquecimento de -80°C até 200°C. A segunda corrida de aquecimento foi utilizada para determinar as propriedades térmicas.

2.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas em dois microscópios eletrônicos de varredura do Centro de Microscopia da UFMG. No microscópio FEI Company modelo Quanta 200 FEG as imagens foram obtidas utilizando-se tensão de 15 kV. Nas imagens do microscópio JEOL JSM, modelo 6360LV, a tensão foi de 5 kV. Os compósitos foram crio-fraturados e dispostos em fita dupla-face de carbono previamente colado sobre o porta-amostra. Em seguida foram metalizadas em um metalizador fabricado pela Bal-Tec, modelo MD20. Os nanotubos dispersos em acetona foram gotejados sobre uma placa de silício e essa placa foi aderida ao porta-amostra.

2.4.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado é um FEI Company modelo Tecnai Spirit (Centro de Microscopia da UFMG), operando com aceleração de elétrons de 120 kV no modelo campo claro. As amostras de nanotubos foram dispersas em acetona e gotejadas diretamente sobre uma tela de cobre de 300 mesh. Os filmes compósitos foram cortados no ultramicrotomo (Leica, modelo UC6) usando faca de diâmetro em uma angulação de 30°, sempre no sentido perpendicular à espessura do filme. Os cortes foram depositados em grades de cobre com orifícios de 200 mesh.

2.4.5 - Ensaio de Nanoindentação

O ensaio foi realizado no nanoindentador Asylum Research, modelo MFP Nanoindenter nas instalações do Centro de Microscopia da UFMG. As medidas foram feitas utilizando-se uma ponta Berkovich e um método de deformação controlada, com profundidade máxima de 300 nm com 10 segundos no carregar e o mesmo tempo para descarregar. As amostras foram cortadas e coladas no porta-amostras, de modo a apresentarem a superfície de medida plana, sem inclinações que pudessem

comprometer os resultados dos experimentos. A área de indentação foi de 50 μm X 50 μm , com 36 pontos de medição. O método utilizado está em conformidade com a norma ISO 14577. O módulo de Young e a dureza foram calculados a partir das curvas de indentação, empregando-se o método de Oliver & Pharr (1992).

2.4.6 - Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho para as amostras de MWCNT foram adquiridas com as amostras em pastilha (KBr) no espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Spectrum GX na região de 4000-400 cm^{-1} . As medidas para as poliuretanas e os compósitos foram realizados no instrumento Thermo Scientific Smart Performer, modelo Nicolet 380, utilizando-se ATR (attenuated total reflection) na região de 4000-650 cm^{-1} .

2.4.7 – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada à temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Dilor XY. A fonte utilizada foi um laser de Ar (514,5 nm) com potência ajustada em 1 $\text{mW} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ para evitar aquecimento de material. Os espectros coletados foram tratados para a correção da linha de base utilizando o programa *peak-fit*. Nos espectros do MWCNT foram determinados a posição, largura a meia altura e área integrada das bandas principais.

2.4.8 – Espectroscopia de Vida Média do Pósitron (EVMP)

As medidas de Espectroscopia de Vida Média do Pósitron (EVMP) foram efetuadas em atmosfera de ar, na faixa de temperatura entre 35°C e 80°C, em um sistema de coincidência rápido-rápido (ORTEC), com resolução temporal de 260 ps. Como fonte de pósitrons foi utilizado $^{22}\text{NaCl}$ (Perkin Elmer) colocado entre duas folhas de Kapton de 7 μm de espessura. A atividade da fonte era de aproximadamente 22 μCi . Filmes de cada material foram empilhados até ser obtida espessura de 0,65mm e, no meio dos blocos (de 0,75mm cada), foi colocada a fonte de pósitrons numa configuração do tipo “sanduíche”. Os espectros de tempo de vida foram analisados com três componentes, utilizando-se o programa Positronfit Extend (KIRKEGAARD, 1974), que forneceu os parâmetros tempo de vida (τ_i) e intensidade relativa (I_i), em

que $i = 1, 2, 3$, representam as espécies p-Ps, e⁺ e o-Ps, respectivamente. Para os tempos de vida obtidos, a componente mais curta ($\tau_1 = 0,125$) foi associada ao p-Ps e foi mantida fixa na análise dos espectros. A análise com esse parâmetro livre forneceu resultados semelhantes, dentro do erro experimental da medida. Os tempos de vida, determinados na análise do espectro experimental, são valores médios da distribuição de tempos de vida das espécies positrônicas. De acordo com o modelo do volume livre (TAO, 1972), é possível correlacionar o tempo de vida médio do o-Ps com a dimensão dos volumes livres utilizando a expressão semi-empírica,

$$\tau_3 = \frac{1}{\lambda_3} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2} \pi \operatorname{sen} \left(2\pi \frac{R}{R_0} \right) \right]^{-1}$$

em que $R_0 = R + \Delta R$. e ΔR é um parâmetro empírico determinado como sendo igual a 1,66 Å (Nakanishi, 1988).

2.4.9 – Ensaio de tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em dois laboratórios: Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom) da Universidade Federal de Minas Gerais em equipamento de ensaio universal EMIC modelo DL3000 com uma célula de carga de 200 N; e no Laboratório de Ensaio Destrutivo do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais em equipamento de ensaio universal SHIMADZU AUTOGRAPH, modelo AG-X, com uma célula de carga de 10 KN. Ambos os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D882 com velocidade de 35 mm/min, sem extensômetro. Foram obtidos valores de módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento. Foram utilizados no mínimo seis corpos de prova para cada tipo de compósito. Os corpos de prova foram cortados em tiras retangulares conforme a norma, pois a espessura dos filmes eram inferiores a 1 mm. As dimensões das tiras foram de 20 mm de largura por 80 mm de comprimento. A espessura foi determinada pelo Micrometro digital.

2.4.10 – Determinação dos grupos funcionais por titulação de Boehm

2.4.10.1 – Extração dos ácidos fúlvicos

Transferiu-se 100 mg de nanotubo oxidado para um balão de fundo redondo e refluxou-se o sistema com NaOH 1,0 mol. L⁻¹ por 2 h. Em seguida filtrou-se e lavou-se o NT até que o pH do meio estivesse próximo do pH da água destilada (pH≈5). Novamente, refluxou-se o MWCNT com HCl 1,0 mol. L⁻¹ por 2 h, seguida de filtração e lavagem para neutralização do meio. Secou-se o NTC em uma estufa por 3 h a 100°C.

2.4.10.2 – Titulação potenciométrica

Em um erlenmeyer adicionou-se 20 mg do MWCNT seco e 20 mL de uma das soluções:

→ NaOH 0,01 mol.L ⁻¹ com 0,1 mol de NaCl	}	Determinação dos grupos ácidos.
→ Na ₂ CO ₃ 0,01 mol.L ⁻¹ com 0,1 mol de NaCl		
→ NaHCO ₃ 0,01 mol.L ⁻¹ com 0,1 mol de NaCl		
→ HCl 0,01 mol.L ⁻¹ com 0,1 mol de NaCl	}	Determinação dos grupos básicos

Os erlenmeyer foram colocados no banho de ultrassom por 15 min a fim de retirar o CO₂ do meio (desgaseificação). Saturou-se com atmosfera de N₂ e lacrou-se o sistema. As soluções ficaram sob agitação por 24 h. Para a determinação dos grupos funcionais após a filtração da mistura, titulou-se cada solução da seguinte forma:

- ❖ para as bases NaOH e NaHCO₃ adicionou-se 5 mL da solução em um erlenmeyer com 10 mL de uma solução de HCl (0,01 mol.L⁻¹, com 0,1 mol de NaCl). Ferveu-se brandamente por 2 min e após o resfriamento do meio, titulou-se com NaOH (0,01 mol.L⁻¹, com 0,1 mol de NaCl) sob N₂. O mesmo procedimento é feito para a solução de Na₂CO₃, adicionando-se uma alíquota de 3 mL da solução;
- ❖ para o frasco com a solução de HCl, adicionou-se 5 mL da solução, fervendo-a brandamente e titulou-se com NaOH (0,01 mol.L⁻¹, com 0,1 mol de NaCl) sob N₂.

A quantidade de grupos básicos (Q_B), carboxílicos (Q_C), lactônicos (Q_L) e fenólicos (Q_F) em termos de miliequivalente por grama (meq/g) foram determinados a partir da diferença do volume de solução de NaOH gasto na titulação da amostra e do branco de acordo com as Equações 1, 2, 3 e 4.

$$Q_B(\text{meq/g}) = \frac{(V_b - V_{am}) \cdot f_c \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} \quad (1)$$

$$Q_C(\text{meq/g}) = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot f_c \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} \quad (2)$$

$$Q_L(\text{meq/g}) = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot f_c \cdot 2 \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} - Q_C \quad (3)$$

$$Q_F(\text{meq/g}) = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot f_c \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} - (Q_L + Q_C) \quad (4)$$

onde V_{am} é o volume gasto para titular a amostra (mL); V_b o volume gasto para titular o branco (mL); f_c é o fator de correção da solução padrão de NaOH; M é a concentração ideal da solução de NaOH (mol.L^{-1}); V_e é o volume de solução utilizado inicialmente (L); V_{al} é o volume da alíquota retirado do filtrado (mL); e m é a massa da amostra (g). Os volumes V_{al} e V_e são os volume da solução de HCl, NaHCO_3 , Na_2CO_3 ou NaOH tomada inicialmente para realizar cada experiência.

A quantidade de grupos carboxílicos (Q_B) foi dada pelo valor calculado a partir da titulação com bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos lactônicos (Q_L) foi encontrada a partir da diferença entre a quantidade de grupos determinados na titulação com carbonato de sódio e a titulação com bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos fenólicos (Q_F) foi dada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrada na titulação da com hidróxido de sódio e a titulação com carbonato e bicarbonato de sódio.

3 - CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAS PRECURSORES

Como descrito no Capítulo 2, foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas e duas poliuretanas termoplástica, uma a base de polioliol poliéter e outra formada por uma mistura de polioliol poliéter e polioliol poliéster. Essas matérias foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e espectroscopia Raman.

3.1 – Poliuretanas termoplásticas

3.1.1 – Espectroscopia na região do Infravermelho

A Figura 9 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho para as poliuretanas. Há várias bandas de absorção no espectro de IV correspondente as vibrações de diferentes grupos presentes nos matérias precursores. As atribuições realizadas são descritas a seguir.

No espectro de Infravermelho da poliuretana Bayer 990R (Figura 9), cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 10 (LAVALL, 2008), as bandas em 3517 e 3321 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial do grupo N-H (BARICK, 2010; VICENTINE, 2007). O estiramento C-H dos carbonos alifáticos podem se observado nas bandas 2935, 2920 e 2850 cm^{-1} (XIONG, 2008). As bandas de absorção em 1730 e 1699 cm^{-1} referem-se ao estiramento C=O que estão livres e que participam de ligações de hidrogênio, respectivamente (BARICK, 2010; LAVALL, 2010). Em 1597 cm^{-1} tem-se o estiramento C=C do anel aromático e em 1527 cm^{-1} observa-se a deformação N-H do agrupamento amida e do estiramento C-H (BARICK, 2010; XIONG, 2008). A banda 1079 cm^{-1} é associada ao estiramento C-O-C e as bandas 816 e 771 cm^{-1} se referem à deformação C-H (VICENTINE, 2007).

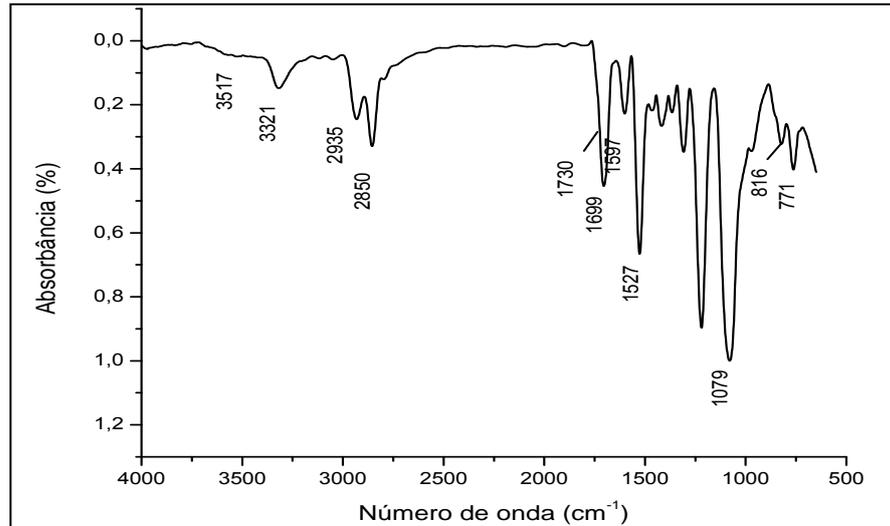


Figura 9 – Espectro de Infravermelho das TPU Bayer.

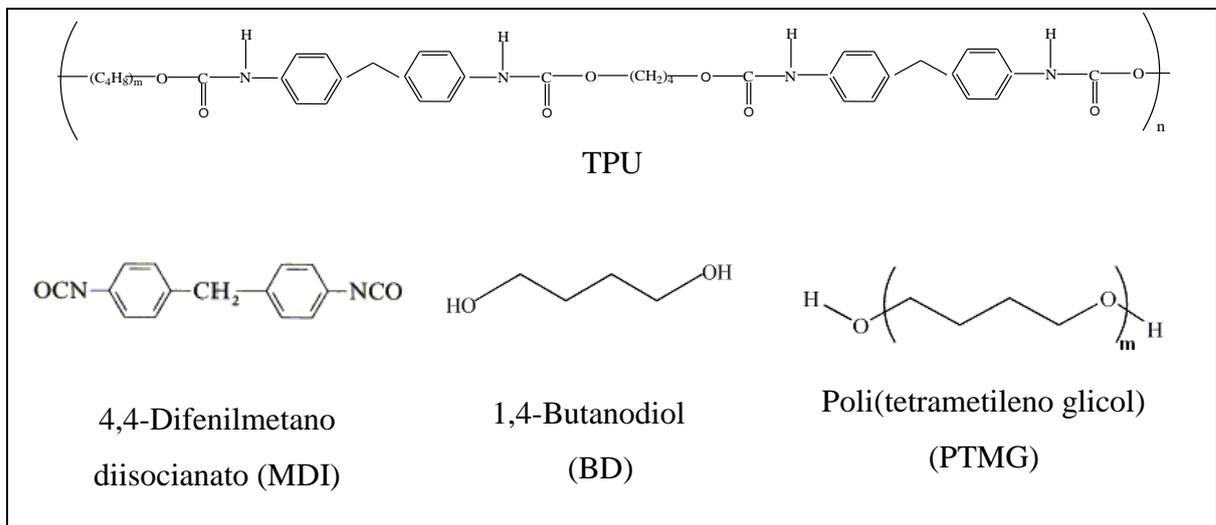


Figura 10 – Fórmulas estruturais para a TPU Bayer (geral) e seus constituintes: isocianato (MDI), poliál-poliéter (PTMG) e extensor de cadeia (1,4-butanodiol). O MDI e o 1,4-butanodiol dão origem aos segmentos rígidos e o PTMG aos segmentos flexíveis da Texin 990R.

No espectro de infravermelho da TPU Hunstman (Figura 11), cuja fórmula é mostrada na Figura 12, as bandas de absorção em torno de 3442 e 3332 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do grupo N-H livre e interagindo por ligação de hidrogênio, respectivamente (BARICK, 2010; VICENTINE, 2007). As bandas em 2943 e 2879 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C-H (XIONG, 2006). A banda de absorção em 1726 cm^{-1} refere-se aos estiramentos dos grupos C=O livre (banda amida) (BARICK, 2010; LAVALL, 2010). Em 1602 cm^{-1} tem-se o estiramento C=C do anel aromático e em 1527 cm^{-1} observa-se a deformação N-H do grupamento amida e do estiramento C-H (BARICK, 2010; XIONG, 2006). As bandas em 1462 e 1362 cm^{-1} referem-se aos modos de flexão e balanço do grupo -

CH₂ (BARICK, 2010). As bandas em 1245, 1155 e 1057 cm⁻¹ são associadas ao estiramento C-O-C e as bandas 820 e 734 cm⁻¹ são referentes à deformação C-H (VICENTINE, 2007; LAVALL, 2010).

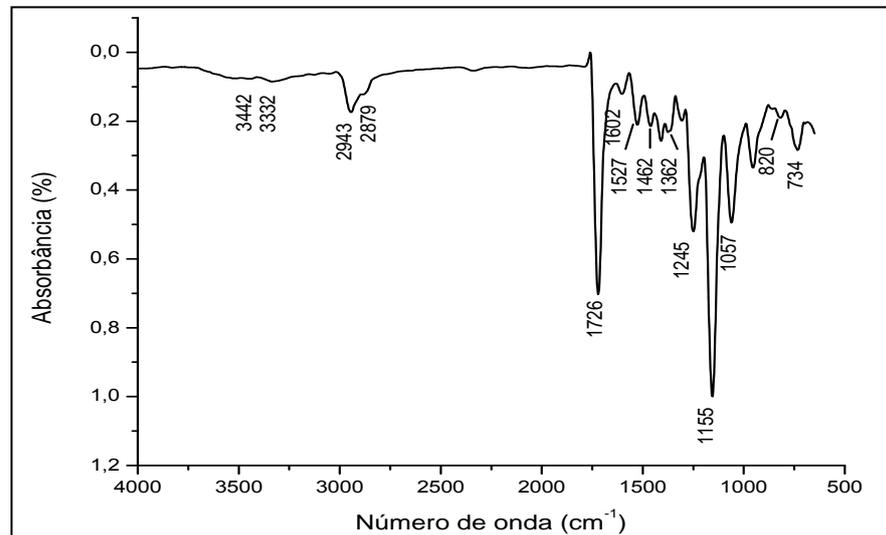


Figura 11 – Espectro de Infravermelho das TPU Huntsman.

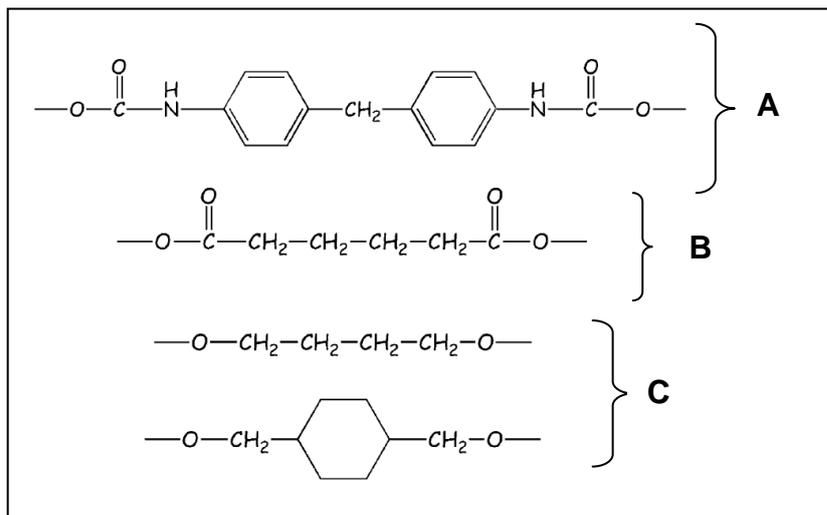


Figura 12 – Unidades monoméricas que compõem a TPU Huntsman: (A) segmentos rígidos formados por diisocianato e os segmentos flexíveis compostos por (B) ácido dicarboxílico e (C) dióis.

As bandas próximas a 1725 e 1700 cm⁻¹, características da carbonila, podem ser empregadas para estudo do grau de interação entre os segmentos rígidos e flexíveis. Investigou-se a natureza das ligações de hidrogênio que estão presentes nas estruturas das TPU's segundo o procedimento descrito por Lee et al. (2003). O procedimento está baseado na deconvolução da banda característica utilizando função Gaussiana (LEE, 2003). Lee e colaboradores (2003) mostraram que a banda de deformação axial C=O pode ser

deconvoluída em duas bandas a partir das quais o grau de interação entre os diferentes segmentos poderia ser inferido. A banda 1, em torno de 1725 cm^{-1} é atribuída à deformação do estiramento C=O livre; a banda 2, em torno de 1700 cm^{-1} , é devida ao estiramento C=O participando de ligações de hidrogênio. Segundo esses autores, os grupos carbonila uretânicos livres, referente à banda 1, estão associado às ligações de hidrogênio entre grupos uretânicos e o poliéter. A banda 2 que se refere aos grupos carbonilas uretânicos interagindo por ligações de hidrogênio, estão associados às ligações de hidrogênio entre grupos uretânicos.

A Figura 13 mostra espectro de IV com deconvolução Gaussiana em uma extensão de 1760 à 1640 cm^{-1} para a TPU (a) Bayer 990R e (b) Huntsman que corresponde às interações livres e específicas entre grupos carbonilas e aminas. A vibração acoplada na região 1 e 2 corresponde a deformação axial C=O.

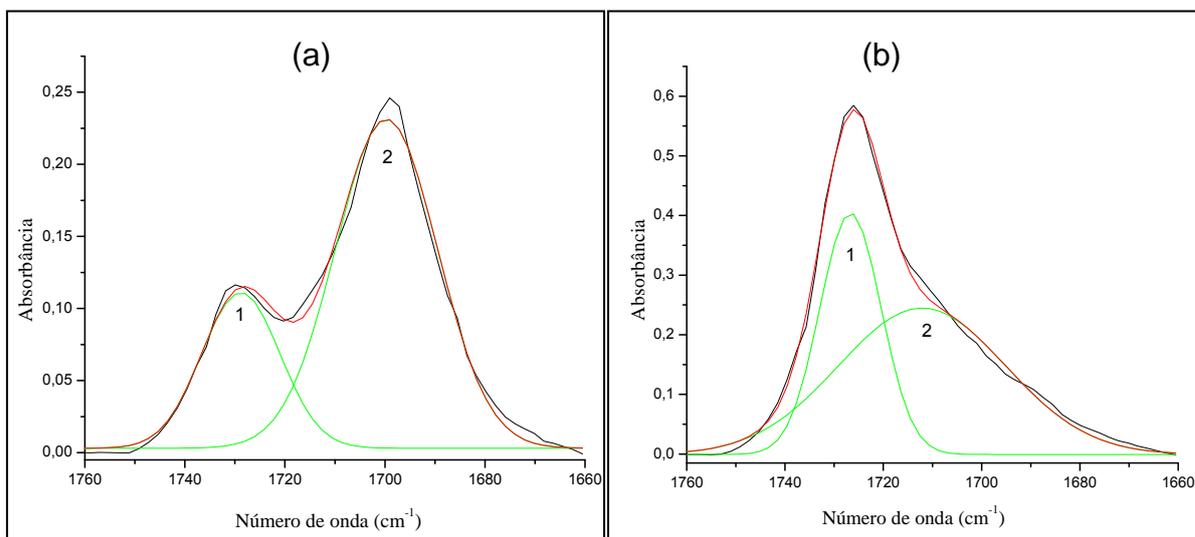


Figura 13 – Deconvolução da banda de deformação axial C=O da TPU's (a) Huntsman e (b) da Bayer 990R.

As áreas das bandas foram normalizadas em relação à área total da banda característica da deformação. A área (em porcentagem) relaciona quantitativamente com relação à contribuição total do modo de estiramento (Tabela 3).

Tabela 3 – Deconvolução da banda de deformação axial C=O

TPU – Banda de deformação axial C=O				
TPU	Banda 1 (cm^{-1})	Banda 2 (cm^{-1})	Área 1 (%)	Área 2 (%)
Bayer 990R	1728	1699	29	71
Huntsman	1726	1713	36	64

Analisando os resultados da Tabela 3, nota-se que a maior parte das ligações de hidrogênio nas poliuretanas estudadas acontece via interação segmento rígido-segmento rígido o que dá origem a uma estrutura de separação de fases observada frequentemente para as PUs (Fig. 14).

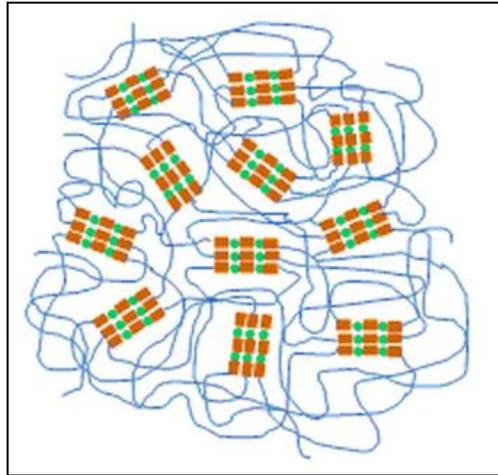


Figura 14 – Modelo de separação de fases nas poliuretanas (PICHAIYUT, 2012).

3.1.2 – Termogravimetria

O estudo termogravimétrico foi realizado com o objetivo de analisar a estabilidade térmica das poliuretanas (“pellets”). As curvas TG e DTG para as TPUs são apresentadas na Figura 15.

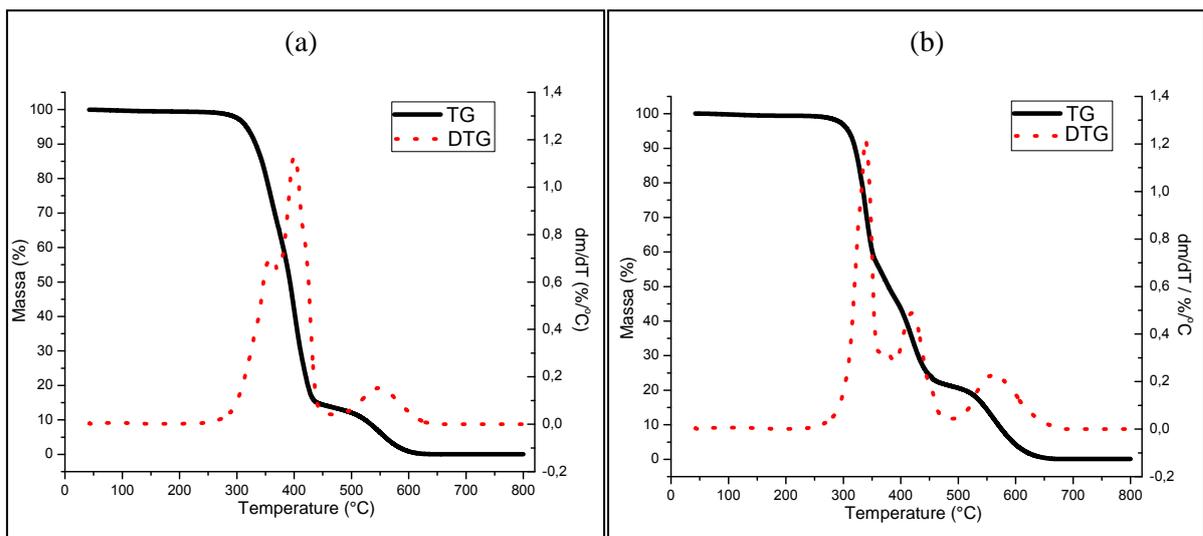


Figura 15 – Curvas TD e DTG para as poliuretanas (a) Huntsman e (b) Bayer.

Observando as curvas TG e DTG das poliuretanas, nota-se que ambas TPU's apresentam estabilidade térmica até aproximadamente 250°C. O processo de degradação acontece em três estágios. Para a TPU Huntsman, os dois primeiros estágios estão intimamente relacionados. Os dados obtidos das curvas estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG das amostras de TPU.

TPU	T _{onset}	T _{endset}	Perda de massa (%)	T _{máx}	Resíduo em 800°C (%)
BAYER	317	349	49	338	1
	406	444	30	422	
	530	610	21	561	
HUNTSMAN	323	352	32	360	0
	360	423	54	400	
	517	589	14	551	

Segundo Xia e Song (XIA, 2005), as poliuretanas em geral apresentam duas etapas de degradação. A primeira etapa, estágio inicial, que está relacionada com a degradação dos segmentos rígidos, envolve a dissociação do uretano nos isocianatos e extensores de cadeia, que, em seguida, formam uma amina primária, alquenos e dióxido de carbono. O primeiro estágio é influenciado pelo teor de segmentos rígidos. A segunda etapa envolve a degradação dos segmentos flexíveis, pois está relacionada com o mecanismo de despolicondensação e degradação do polioli. Como a análise foi realizada sob atmosfera de ar sintético, acredita-se que o terceiro estágio (não verificado quando os ensaios são feitos em N₂) é referente à degradação oxidativa dos subprodutos das etapas anteriores com total queima do material em temperatura acima de 650°C.

3.1.3 – Calorimetria exploratória diferencial

As curvas de DSC das poliuretanas na forma de “pellet” estão apresentadas na Figura 15. Foram considerados apenas os dados da segunda corrida de aquecimento.

Normalmente as poliuretanas segmentadas apresentam duas transições vítreas: uma se refere ao segmento flexível e ocorre em temperaturas mais baixas; a outra referente ao segmento rígido ocorre em temperaturas maiores (SEBENIK, 2006). De acordo com as curvas DSC (Fig. 16), apenas uma temperatura de transição vítrea foi observada para ambas as TPUs. A não observação de uma segunda Tg pode estar relacionada a pequena quantidade de segmentos rígidos presentes nessas poliuretanas (cerca 14% para a 990R e 10% para a Huntsman) (KOERNER, 2005; LAVALL, 2011). Para a poliuretana Huntsman, verificou-se

uma transição vítrea em torno de -34°C relacionada à fase amorfa dos segmentos flexíveis. Além desse evento, pode-se observar um evento exotérmico em 19°C com calor da ordem de 2 J.g^{-1} e um evento endotérmico entre $114\text{-}123^{\circ}\text{C}$ com calor de 12 J.g^{-1} . Para a poliuretana Bayer 990R, a temperatura de transição vítrea é -29°C , também relacionada aos segmentos flexíveis. Uma transição endotérmica foi observada em 169°C (com ombro em 124°C) com calor da ordem de 5 J.g^{-1} .

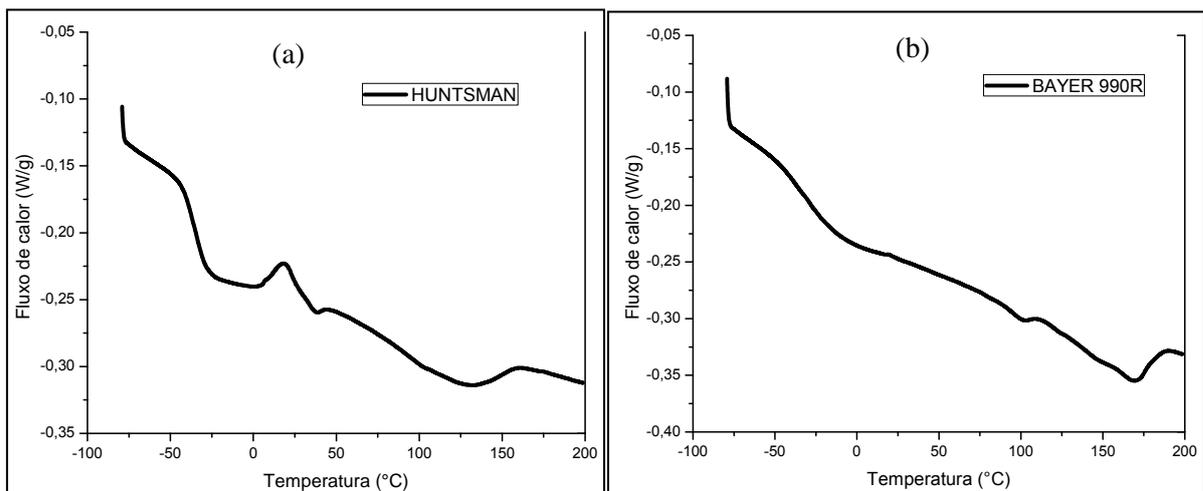


Figura 16 - Curva DSC da segunda corrida de aquecimento para as TPU's (a) Huntsman e (b) Bayer 990R

Lavall e colaboradores (2010) conseguiram verificar a presença das duas transições vítreas para essa poliuretana da Bayer, sendo que a segunda T_g , que está relacionada à região amorfa dos segmentos rígidos, foi observada apenas pela técnica de DSC modulada e está em torno de 61°C . Segundo esses autores essa segunda T_g foi confirmada por dados de espectroscopia de vida média de pósitron (EVMP).

Segundo Lazarete (LAZARETE, 2010) e van Heumen e Stevens (van HEUMEN, 1995), as poliuretanas termoplásticas podem apresentar mais eventos distintos na curva de DSC além da temperatura de transição vítrea. São verificados eventos relacionados com interações de curto alcance (entre 70 a 100°C) e ordenamento de longo alcance (entre 120 a 170°C) relativos aos segmentos rígidos e, em TPU com altas concentrações de segmentos rígidos, um evento relacionado à de fusão de cristalitos desses segmentos (acima de 200°C). Nos dados apresentados na Fig. 15, pode-se observar os eventos relacionados ao ordenamento de longo alcance descritos acima.

3.1.4 – Espectroscopia Raman

Os espectros Raman ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) das poliuretanas termoplásticas estão representados na Figura 17 juntamente com suas principais bandas.

A partir do espectro Raman dessas poliuretanas, pode-se destacar as principais bandas de acordo com a literatura (FERRY, 1996; PARNELL, 2003). A banda em 1621 cm^{-1} é atribuída ao modo de respiração de um anel aromático do estiramento vibracional simétrico C=C e do estiramento vibracional presente nos grupos fenileno do MDI. A banda em 1189 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-O-C. As bandas 1256 e 1315 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento H-N da amina terciária. O estiramento H-N da amida secundária pode ser observado em 1544 cm^{-1} . Em 1450 cm^{-1} tem-se o estiramento simétrico do isocianato. A banda em 1736 cm^{-1} corresponde aos grupos carbonila livre, mais intensa para a poliuretana Huntsman, como verificado por FTIR.

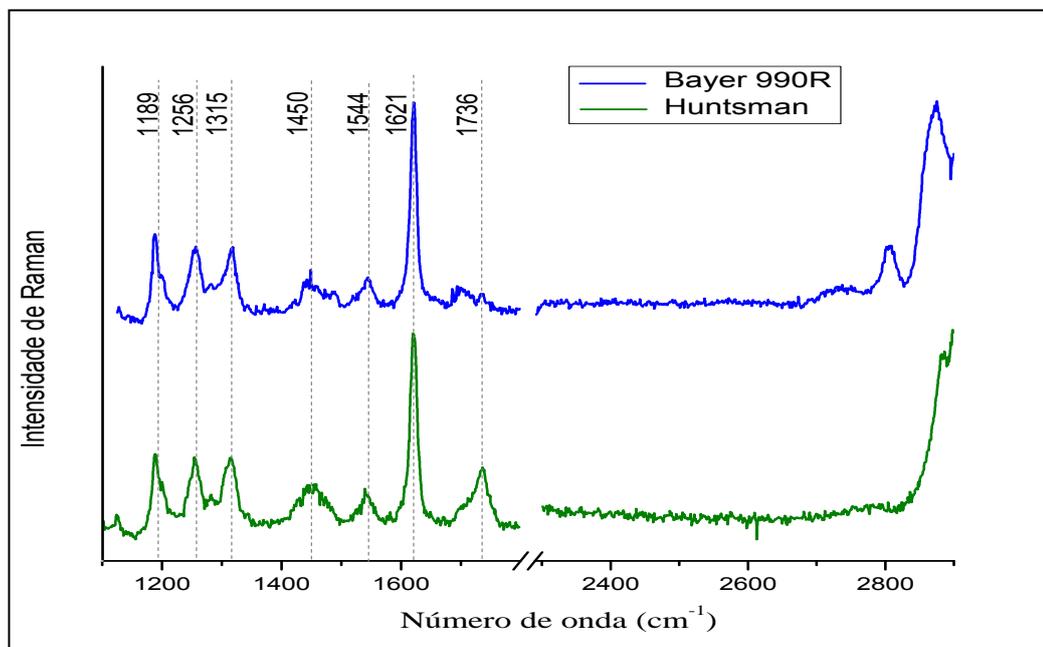


Figura 17 – Espectro Raman ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) das poliuretanas Bayer e Huntsman.

3.2 – MWCNT

3.2.1 – Espectroscopia na região do Infravermelho

Análise de infravermelho em MWCNTs tem como objetivo verificar a presença de possíveis grupos funcionais ligados covalentemente à superfície dos tubos, oriundo do procedimento de síntese. Apenas os grupos mais numerosos e que possuem forte atividade no

IV serão detectados, uma vez que não é fácil observar esses grupos por essa técnica devido a problemas de perdas de radiação por reflexão/absorção relacionados à cor do material (KIM, 2005a).

No espectro de IV do nanotubo (Figura 18), as bandas em 3432 e 1060 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de grupos hidroxila (-OH) de álcoois ou fenóis presentes na superfície ou podem estar está relacionadas com a umidade atmosférica (KATHI, 2008; KIM, 2005). Segundo Kathi e Rhee (2005) a banda em 1634 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C=C (modo tangencial) dos tubos. As bandas do estiramento do C-H dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ aparecem em de 2959 e 2861 cm^{-1} , respectivamente (BARICK, 2010) e de acordo com Kim e colaboradores (KIM, 2005a), estão relacionadas à contaminações de hidrocarbonetos no espectrômetro. A banda em 1432 cm^{-1} pode estar relacionada com a deformação angular O-H de alcoóis (SOCRATES, 1997). E por fim, a banda em 670 cm^{-1} pode englobar vários modos, mas principalmente o estiramento Fe-O do catalisador (SOCRATES, 1997).

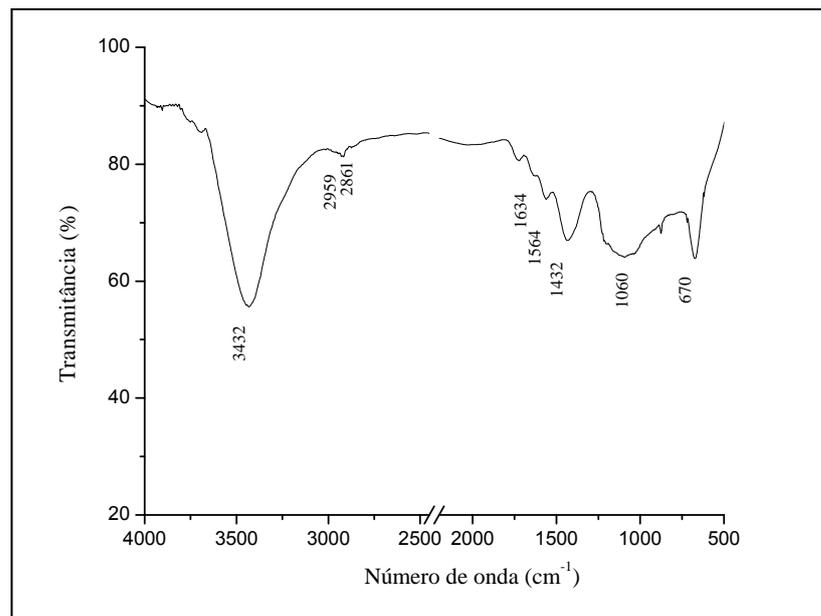


Figura 18 – Espectro de Infravermelho do MWCNT não modificado.

3.2.2 – Termogravimetria

A utilização das técnicas de análise térmica para a caracterização dos nanotubos de carbono tem ganhado cada vez mais espaço (YANG, 2008). A termogravimetria tem sido bastante utilizada para o estudo do grau de pureza dos nanotubos de carbono após a síntese e após tratamentos químicos (purificação ou modificação da superfície) uma vez que é uma técnica relativamente barata. De acordo com a literatura, os principais contaminantes

encontrados nos nanotubos são carbono amorfo, grafite, fulereno e partículas metálicas (catalisadores) (AJAYAN, 1999).

A curva TG para o MWCNT (Figura 19) mostra que ele possui estabilidade térmica até 450°C. Pode-se verificar que a degradação acontece em uma única etapa com perda de massa entre 552°C e 650°C, T_{onset} e T_{endset} respectivamente. A perda de massa observada nesse intervalo foi de 95% e a velocidade de degradação é máxima a 615°C (determinado pela curva DTG). O resíduo final foi de 5%, o que está de acordo com os dados fornecido pelo Laboratório de Nanomaterias (FIS/UFMG).

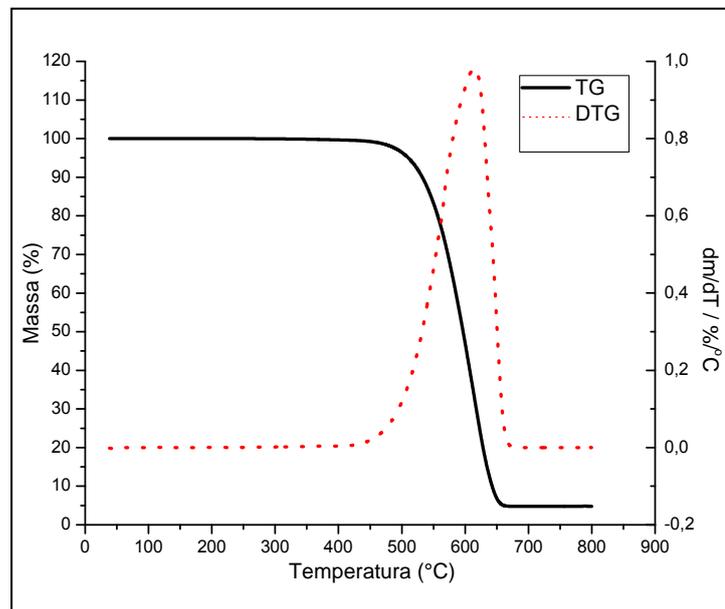


Figura 19 – Curvas TD e DTG para o MWCNT puro.

3.2.3 – Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão

As imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram os MWCNT em diferentes aumentos (Figura 20).

Pode-se verificar muitos nanotubos emaranhados formando feixes. Esses agregados são devidos às interações de Van der Waals existentes entre os tubos. Por essas imagens percebe-se que há uma grande distribuição de comprimento e diâmetro dos tubos.

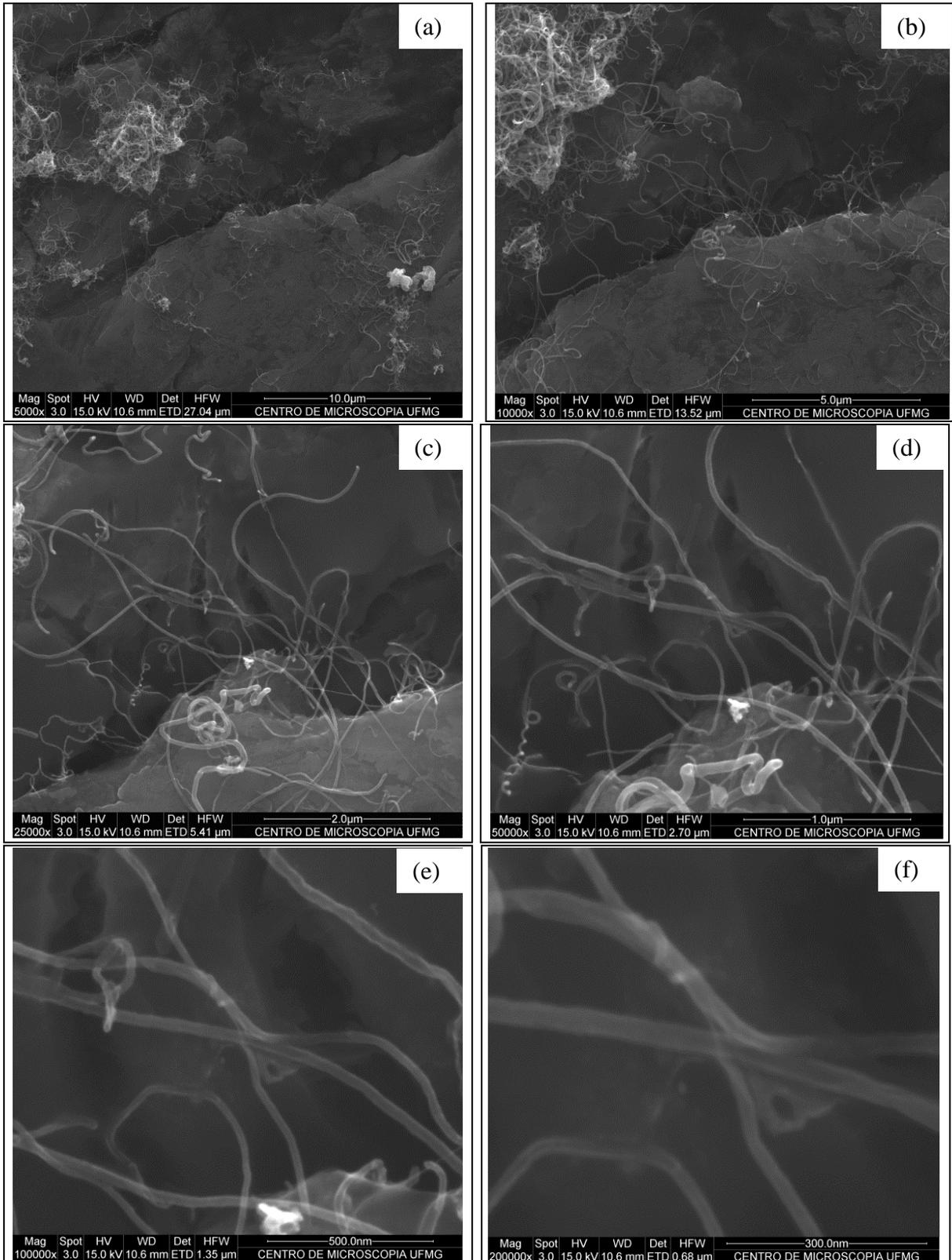


Figura 20 – Imagens de MEV do nanotubo de carbono em diferentes aumentos.

A morfologia dos nanotubos também foi avaliada por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Observando as micrografias de MET (Figura 21), nota-se nanotubos com diâmetros e comprimentos variados, além de apresentar alguns defeitos nas

paredes dos tubos. Pelas imagens analisadas foi constatada uma pequena quantidade de contaminantes (carbono amorfo e partículas metálicas de catalisador) em concordância com os dados de TG e informações do Lab. de Nanomateriais (FIS/UFMG) de que a pureza do material é maior que 90%.

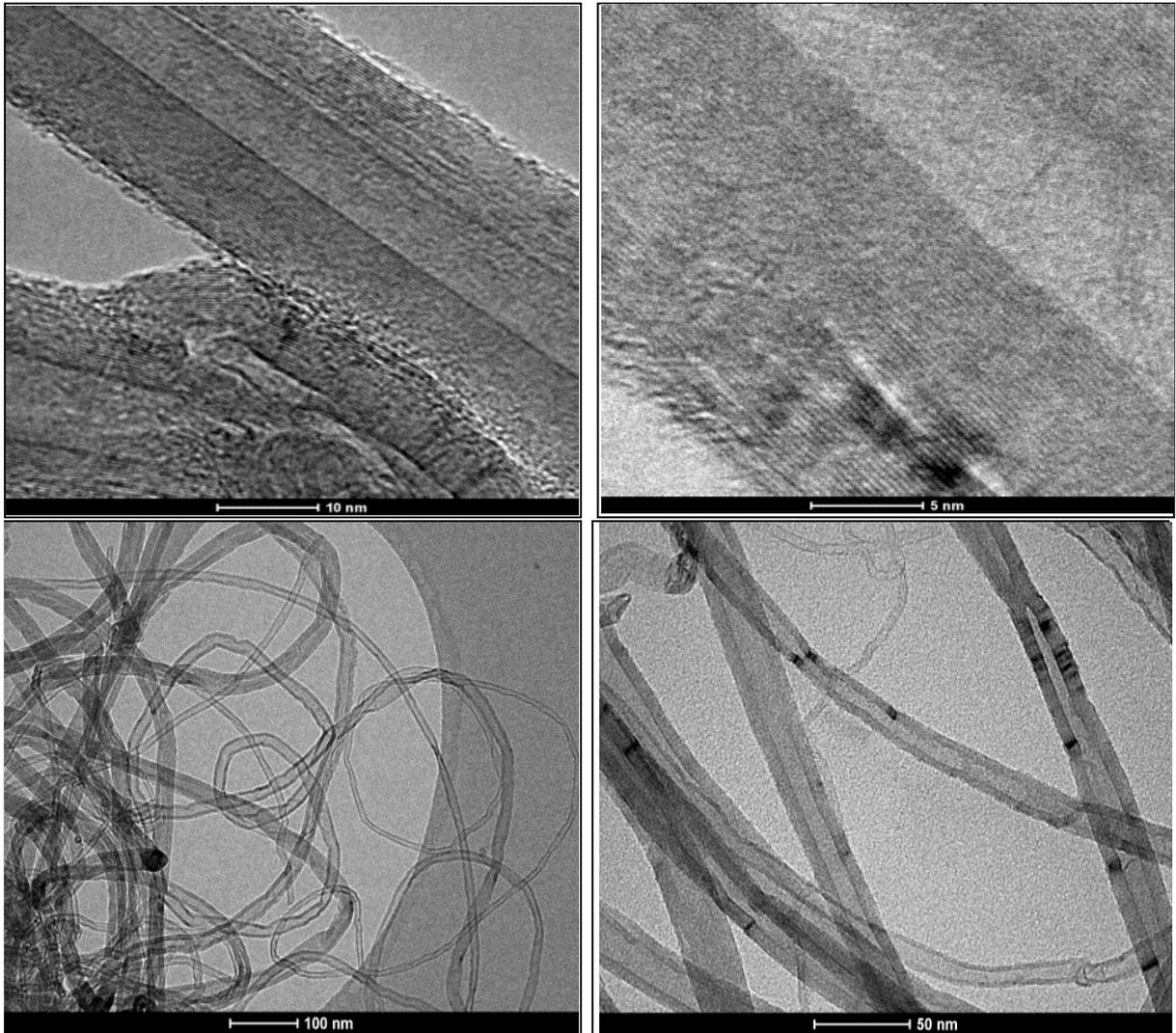


Figura 21 - Imagens de MET dos nanotubos de carbono. Amostra preparada gotejando uma dispersão de nanotubos sobre uma grade metálica.

O grupo realizou um trabalho incisivo na determinação do diâmetro e comprimento dos nanotubos fornecido pelo Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG. A partir das imagens de MEV foi possível a determinação do diâmetro externo e do comprimento dos nanotubos que estavam dispersos. Os valores dessas propriedades foram expressos em gráficos de barras conforme as Figuras 22 e 23 (FERREIRA, 2012).

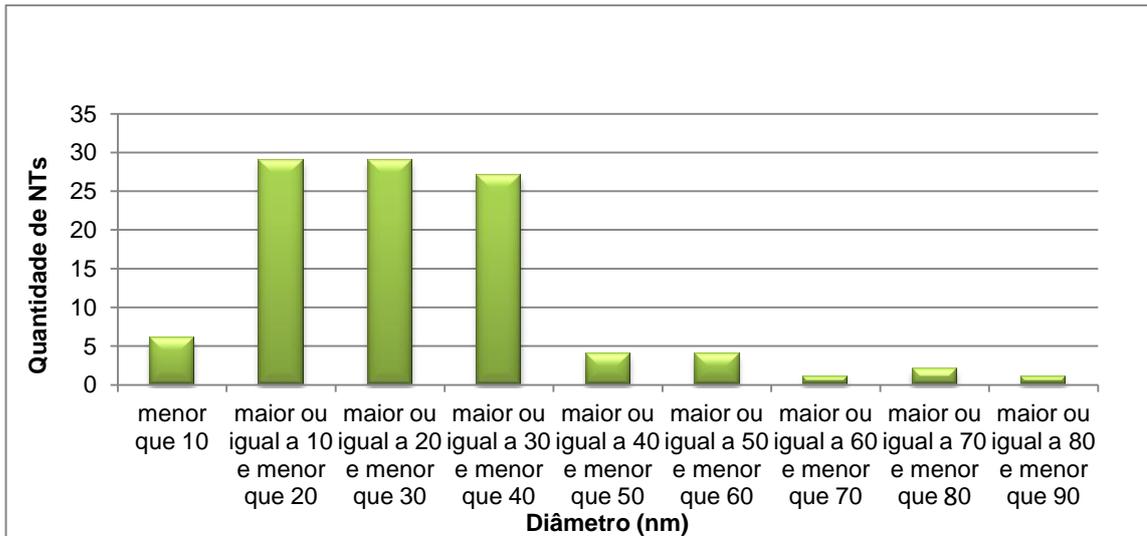


Figura 22 - Distribuição dos diâmetros externos dos nanotubos de carbono. A amostragem adotada foi de 97 nanotubos (FERREIRA, 2012).

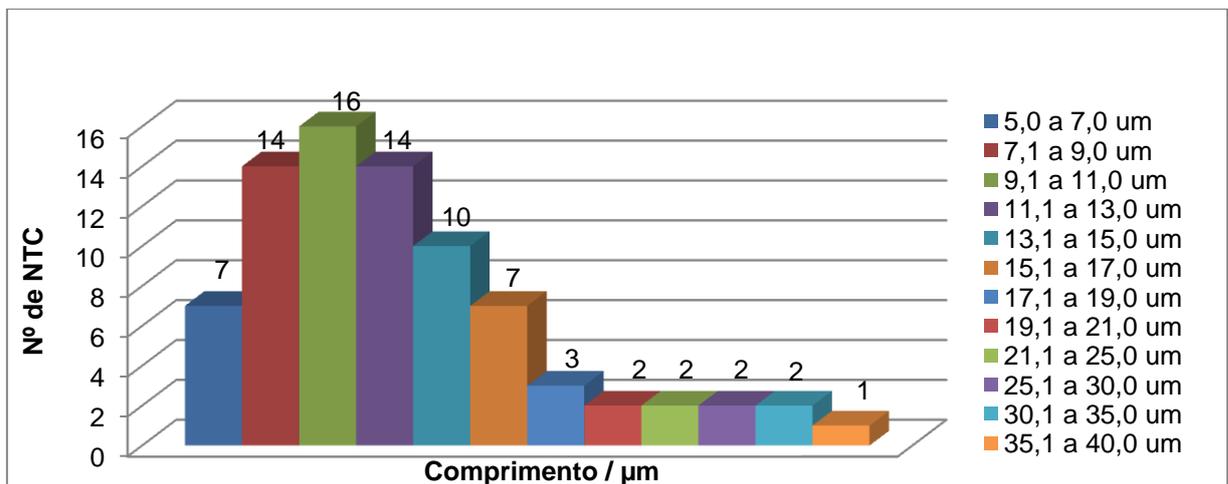


Figura 23 - Distribuição dos comprimentos dos nanotubos de carbono. A amostragem adotada foi de 80 nanotubos (FERREIRA, 2012).

A partir das Figuras 21 e 22 pode-se dizer que as maiores frações dos nanotubos apresentam diâmetro externo que está entre 10 a 40 nm e comprimento entre 7 a 15 µm. O valor médio do diâmetro externo é 24 nm com desvio padrão de 8nm e do comprimento é 10,8 µm com desvio padrão de 2,1 µm.

3.2.4 – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman ressonante é uma técnica de caracterização não invasiva e não destrutiva, uma ferramenta poderosa para a caracterização de nanotubos de carbono. É possível determinar parâmetros estruturais tais como o diâmetro, a quiralidade, grau de ordenamento e grau de pureza dos NTC a partir de mudanças induzidas no espectro Raman

(intensidade, deslocamento nos números de onda e picos de perfil) (FILHO, 2007). Em condições de ressonância há um acoplamento entre as vibrações e os elétrons apresentando uma sonda sensível da estrutura eletrônica dos nanotubos, podendo ser usadas para determinar a natureza metálica ou semicondutora dos nanotubos através de observações das bandas chamadas de Banda D, Banda G e Banda G' (JORIO, 2003).

A banda D é observada no intervalo de 1300-1400 cm^{-1} . Essa banda está associada a defeitos na estrutura cristalina como, por exemplo, presença de lacunas, carbono com hibridização sp^3 ou até mesmo, presença de impurezas de material carbônico não cristalino. A banda G observada entre 1500 e 1600 cm^{-1} é associada ao estiramento C-C tangente à superfície dos tubos. Este modo reflete a integridade estrutural das ligações sp^2 dos átomos de carbono, podendo assim, ser associado à nanotubos perfeitos. A banda G', na faixa de 2600 a 2800 cm^{-1} , está relacionada com a cristalinidade das paredes, ou seja, com a organização estrutural no plano bidimensional e não com os defeitos (DRESSELHAUS, 2005).

O espectro Raman ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) medido para o MWCNT sintetizado no laboratório de Nanomaterias (FIS/UFMG) pode ser visto na Figura 24. No espectro podem-se ver as três bandas: banda D em 1360 cm^{-1} , banda G em 1577 cm^{-1} e banda G' centrada em 2697 cm^{-1} .

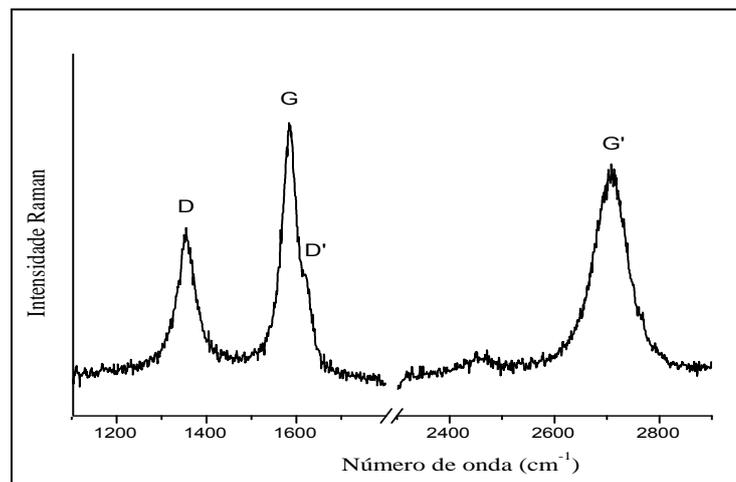


Figura 24 – Espectro Raman ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) do MWCNT puro.

A relação entre as áreas das bandas D e G dado por (A_D/A_G) , assim como a relação entre suas intensidades (I_D/I_G) são utilizadas para estimar o grau de cristalinidade da amostra de carbono. Quanto mais próximo de zero for à relação I_D/I_G , maior será cristalinidade da amostra, maior o grau de grafitação do nanotubo, conseqüentemente, tubos menos defeituosos (HUANG, 2002). Para o MWCNT utilizado nesse trabalho, a razão I_D/I_G foi de 0,63.

4 - CARACTERIZAÇÃO DOS MWCNT MODIFICADOS

A modificação covalente (funcionalização) da superfície de nanotubos de carbono tem atraído um grande interesse na comunidade científica, uma vez que há a possibilidade de ativar a sua superfície inerte, um passo essencial para muitas aplicações. Há diferentes finalidades para o procedimento de funcionalização dos NTC, tais como melhorar a dispersão em solventes como a água (GONZÁLEZ-GUERRERO, 2008). Nesse trabalho, os MWCNTs sintetizados no Laboratório de Nanomaterias (FIS/UFMG) foram submetidos a diferentes tratamentos ácidos para gerar grupos oxigenados na superfície em diferentes concentrações (graus de funcionalização). Essa funcionalização química de nanotubos de carbono é um dos métodos usados para melhorar a adesão interfacial entre os nanotubos e a matriz através dos grupos funcionais que são gerados, melhorando o desempenho mecânico do sistema (KARABANOVA, 2012).

Diferentes técnicas foram empregadas para a caracterização desses nanotubos modificados.

4.1 – Espectroscopia na região do Infravermelho

O espectro de Infravermelho foi utilizado a fim de determinar qualitativamente a natureza dos grupos funcionais presentes nos MWCNT oxidados. Analisando a Figura 25 nota-se que não houve uma diferença significativa entre o espectro do MWCNT não modificado com os dos MWCNT oxidados. Não houve aparecimento de novas bandas ou deslocamentos significativos. Como descrito anteriormente, a falta de bandas características dos grupos funcionais pode estar relacionada com a elevada absorção/reflexão da radiação pelo material, bem como pela baixa concentração desses grupos (VERDEJO, 2007). De acordo com Wang e colaboradores (2009) uma técnica mais simples e direta para determinação/quantificação dos grupos funcionais seria o procedimento de titulação proposto por Boehm ao invés da análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho de Infravermelho (IV) e espectroscopia de raio X de fotoelétrons (XPS).

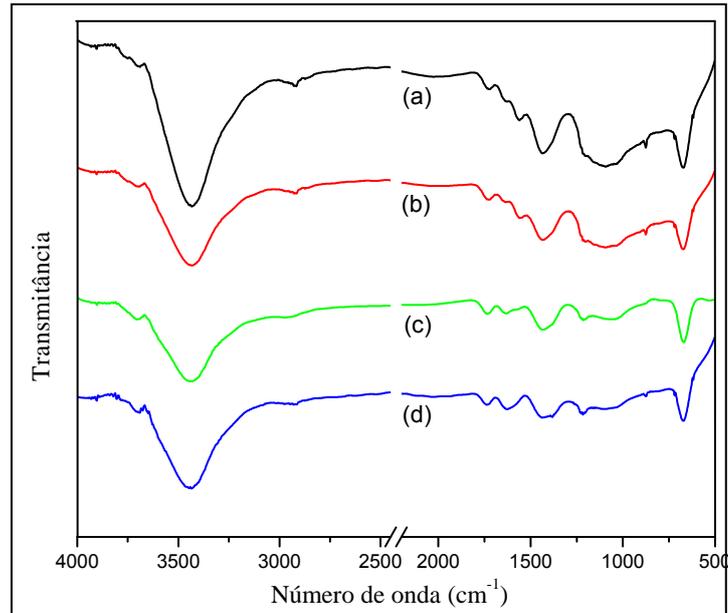


Figura 25 – Espectro de Infravermelho dos (a) MWCNT não modificado, (b) tratado com o procedimento 1, (c) tratado com o procedimento 2, (d) tratado com o procedimento 3.

4.2 – Termogravimetria

As curvas TG e DTG para o nanotubo de carbono não modificado e daqueles oxidados pelo tratamento ácido são apresentadas na Figura 26.

A partir da Figura 26 nota-se todos os nanotubos de carbono apresentaram uma única perda de massa significativa. Como discutido no capítulo 3, as curvas TG e DTG do MWCNT não tratado (Fig. 19) indicam que ele apresenta estabilidade térmica até aproximadamente a 450°C. A estabilidade térmica dos nanotubos oxidados (Fig. 26a) é inferior a essa temperatura. Analisando a Figura 26b, observa-se que embora tenha havido diminuição na estabilidade térmica dos nanotubos, a faixa de temperatura onde há maior perda de massa não apresentou grandes mudanças. Isso é um indício de que os nanotubos não foram muito quebrados e encurtados durante o tratamento ácido. A diminuição da temperatura inicial dos nanotubos está intimamente relacionada com a introdução de defeitos e grupos funcionais nas paredes dos MWCNT.

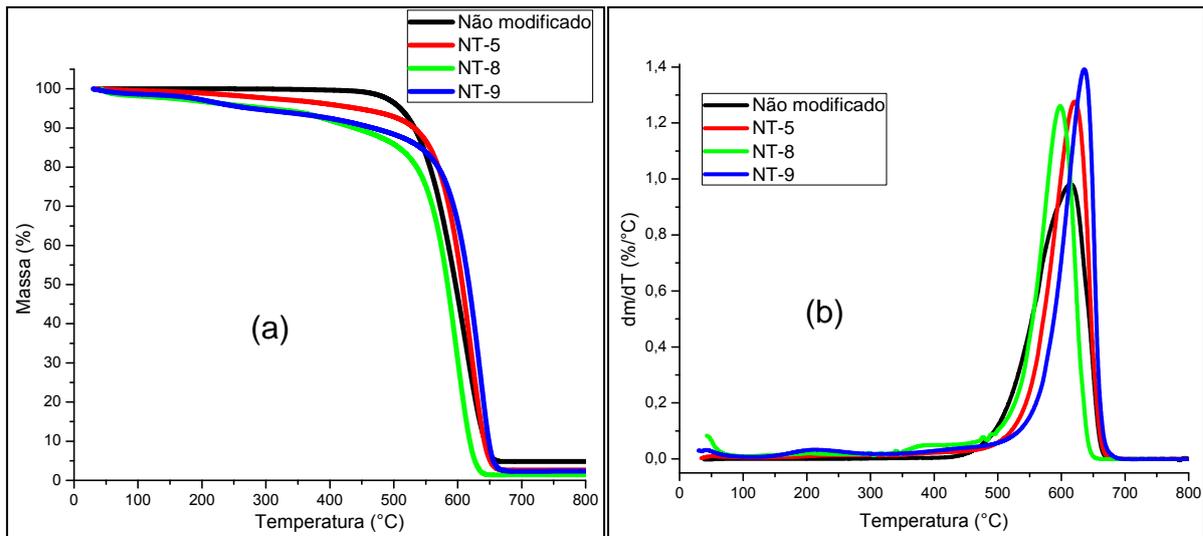


Figura 26 – Curvas TG (a) e DTG (b) dos MWCNT não modificado, tratado com o procedimento 1 (NT-5), tratado com o procedimento 2 (NT-8), tratado com o procedimento 3 (NT-9).

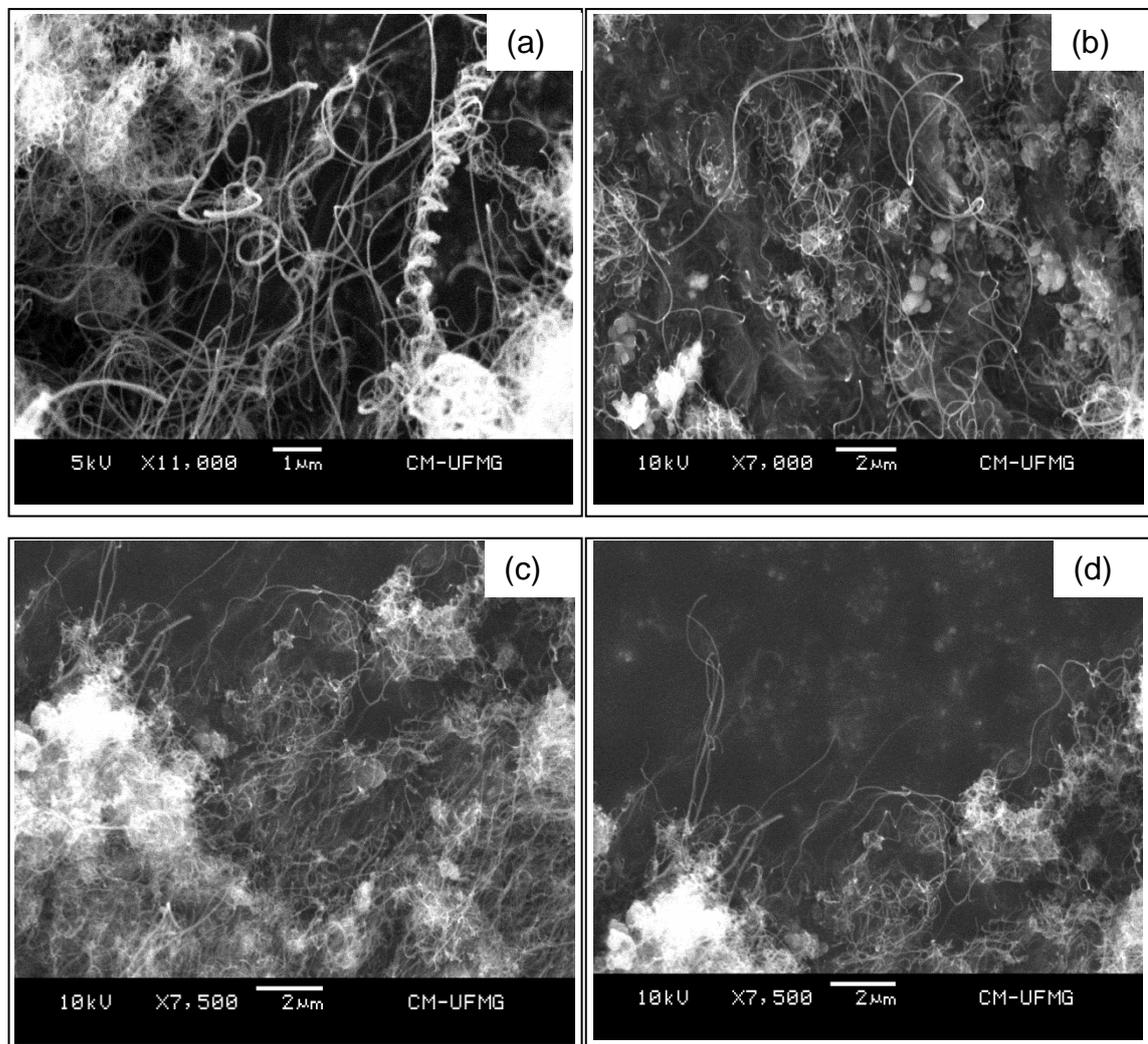
Para efeito de comparação, a determinação da quantidade dos grupos oxigenados (grau de funcionalização) dos nanotubos oxidados foi feita utilizando-se a faixa de temperatura de 120 a 450°C. Nesse intervalo de temperatura, não foi observado perda de massa significativa na curva TG do MWCNT não modificado. A temperatura inicial de 120°C foi tomada para garantir que tivesse sido eliminada toda água absorvida na amostra. O MWCNT submetido ao procedimento 1 apresentou uma perda de massa de 4,6% (\cong 5%) entre a faixa de temperatura mencionada acima, sugerindo que houvesse 5% de funcionalização (esse nanotubos foi chamado de NT-5). O nanotubo que foi tratado pelo procedimento 2 apresentou perda de massa de 7,8% (\cong 8%) e os NTCs tratados pelo procedimento 3 apresentaram 8,6% (\cong 9%) de perda de massa. Sendo assim, considera-se que os MWCNTs obtidos pelo procedimento 2 apresentaram 8% de funcionalização (NT-8) e aqueles modificados pelo procedimento 3 apresentaram 9% de funcionalização (NT-9). A partir das curvas TG e DTG do MWCNT não tratado observa-se que a perda de massa entre 450°C e 676°C foi de 95% com máximo em 615°C e resíduos final de 5%. Analisando as curvas TG e DTG dos MWCNT oxidados observa-se que:

- para o NT-5 não houve perda massa significativa até 120°C. Entre 450°C a 678°C a perda de massa foi de 92% com máximo em 621°C e resíduo final de 3%;
- para o NT-8 a perda de massa em até 120°C foi de 2%. Entre 450°C a 689°C a perda de massa foi de 88% com máximo em 599°C e resíduo final de 2%;

- e para o NT-9 a perda de massa em até 120°C foi de 2%. A perda de massa entre 450°C a 655°C foi de 88% com máximo em 634°C e resíduo final de 1%.

4.3 – Microscopias eletrônica de varredura e de transmissão

Foram realizadas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos nanotubos de carbono tratados com ácidos. Os nanotubos (pó) foram depositados sobre uma fita dupla-face de carbono previamente colada sobre o porta-amostra. As imagens obtidas são mostradas na Figura 27.



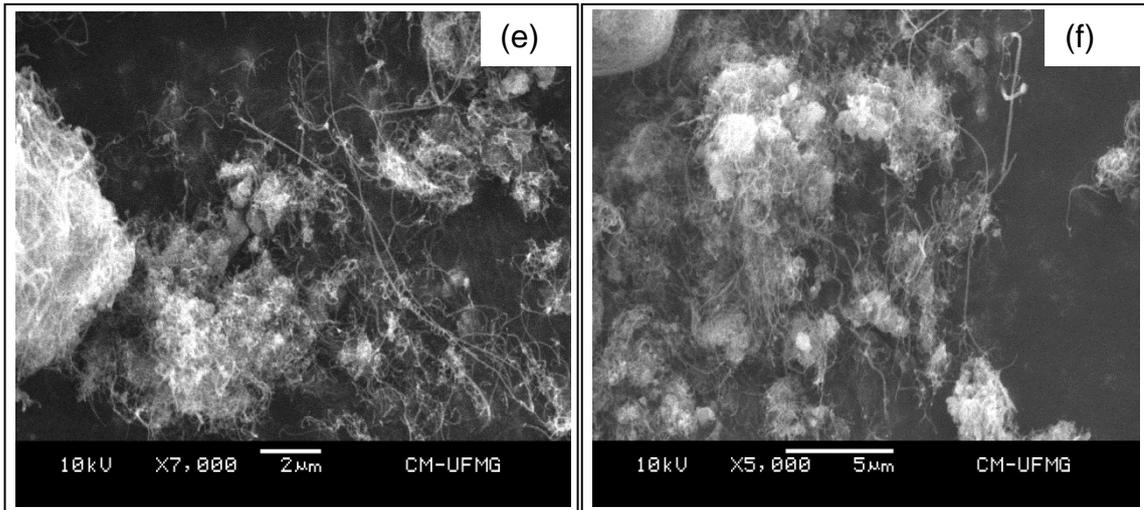


Figura 27 - Imagens de MEV dos MWNTC oxidados: (a - b) NT-5, (c - d) NT-8 e (e - f) NT-9.

Essas imagens mostram que embora o tratamento ácido possa “cortar” os nanotubos, existem tubos que mantêm o comprimento do nanotubo não modificado.

A partir das imagens da Figura 27 pode-se dizer que os tratamentos ácidos adotados não quebraram de forma significativa os nanotubos. No entanto, para determinar o comprimento e o diâmetro com precisão, necessita-se de aquisição de um número muito grande de imagens. Esse trabalho foi iniciado e está sendo desenvolvido pelo grupo (Grupo Materiais Poliméricos Multicomponentes) nos procedimentos de ataque ácido considerados mais promissores.

Imagens microscopia eletrônica de transmissão (MET) também foram feitas a fim de caracterizar os nanotubos oxidados. Analisando as imagens dos nanotubos funcionalizados (Figura 28) com as imagens do nanotubo não modificado (Figura 21 do CAP 3), pode-se notar que o tratamento ácido modificou a estruturas dos nanotubos, uma vez que há aumento de defeitos ao longo do comprimento dos nanotubos (mais evidentes nas Figuras 28b e 28f). De acordo com o Shaffer, Fan e Windle (1998) a oxidação nos nanotubos faz com que ocorra a adsorção de grupos funcionais ao longo do seu comprimento nas regiões onde os defeitos são observados.

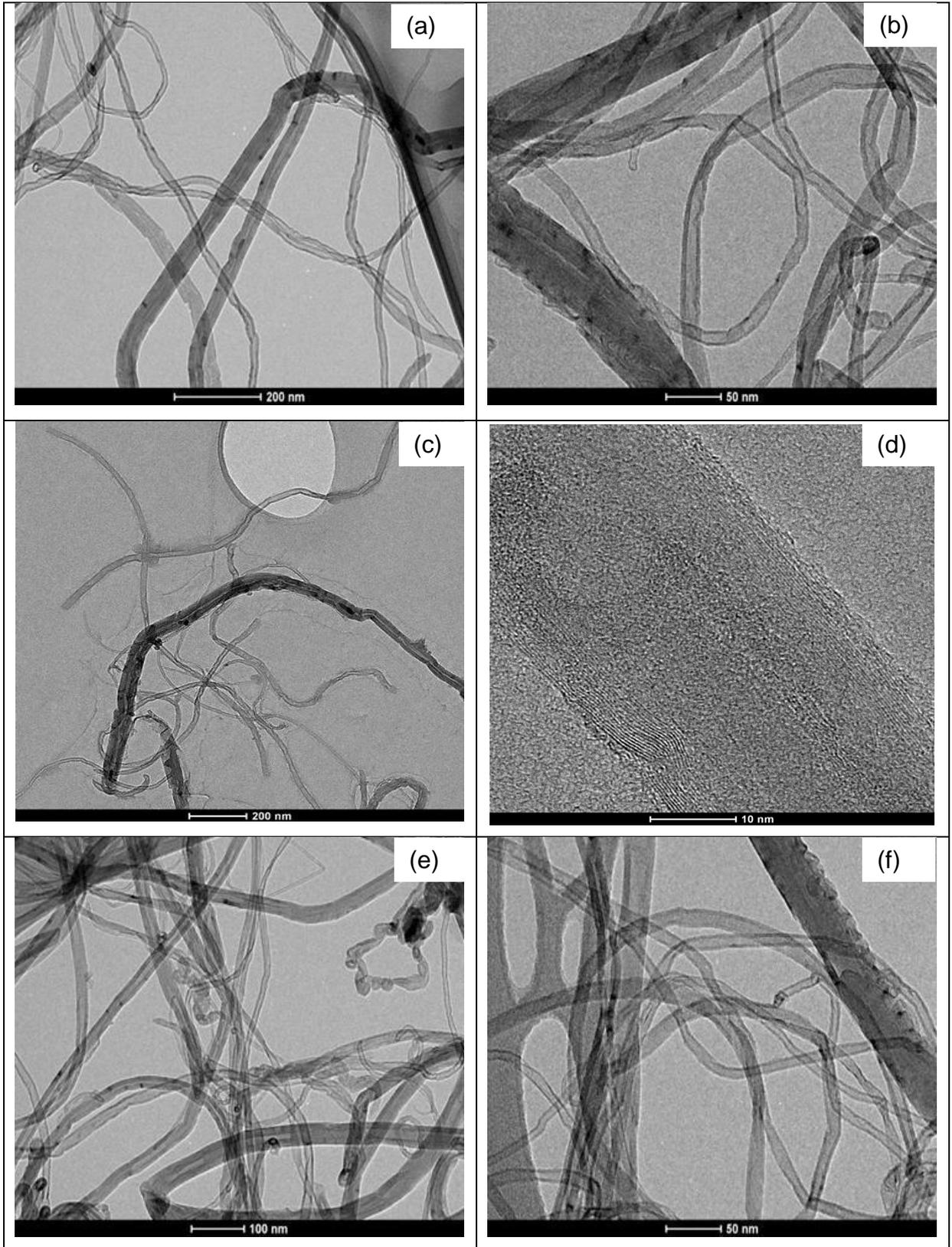


Figura 28 - Imagens de MET dos MWCNT oxidados: (a - b) NT-5, (c - d) NT-8 e (e - f) NT-9

4.4 – Titulação potenciométrica

A titulação de Boehm é a técnica que é mais utilizada para a determinação dos grupos funcionais em amostra de MWCNT oxidados. No método, três bases com basicidade diferente (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH), neutralizam diferentes grupos ácidos da superfície. A base mais fraca, NaHCO_3 , neutraliza os grupos carboxílicos, Na_2CO_3 neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e NaOH neutraliza grupos carboxila, lactonas e fenólicos. A quantidade de cada grupo funcional pode ser determinada pela diferença entre a quantidade total encontrada em cada uma das bases. Os grupos básicos do tipo pirona e cromeno são determinados pela quantidade de HCl que reage com a amostra. Após tratamento ácido, os nanotubos podem conter, além dos grupos descritos, grupos do tipolactol e carbonil.

Durante o procedimento de quantificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos MWCNT por titulação de Boehm, surgiram alguns fatores críticos que atrapalhavam essa determinação. Por esse motivo utilizou-se a titulação proposta por Boehm com adaptações.

Como descrito anteriormente, o método de funcionalização por ataque ácido pode quebrar parcialmente os NTCs, levando a formação de fragmentos aromáticos policíclicos conhecidos como ácidos fúlvicos (AF) ou debris. Esses fragmentos, contendo grupos carboxílicos e fenólicos, estão adsorvidos nas paredes dos nanotubos e são removidos por soluções alcalinas fortes. Um dos fatores complicadores na determinação dos grupos funcionais foi a presença desses ácidos fúlvicos. Inicialmente, para a determinação dos grupos funcionais, titulou-se os nanotubos de carbono juntamente com os ácidos fúlvicos. Porém, não foi possível quantificar todos os grupos ácidos. A quantidade de grupos ácidos total (determinado pela solução de NaOH) foi inferior a quantidade de grupos carboxílicos (determinados pela solução de NaHCO_3), ou seja, com solução de NaOH não foi possível neutralizar todos os grupos ácidos por interferência dos AF. O procedimento de agitação por 24 h dos nanotubos em solução de NaOH a $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ocasionou a extração dos ácidos fúlvicos que estavam adsorvidos na parede dos tubos. Esses AF solúveis reagem com a base formando sais de sódio. Dessa forma a quantidade de grupos ácidos presente nessa solução foi subestimada.

Wang e colaboradores (2009) descreveram que a determinação dos grupos funcionais é dificultada na presença dos ácidos fúlvicos. Eles relataram que a curva de titulação do filtrado de NaOH apresentou dois pontos de viragem. Quando se faz a primeira derivada dessa curva, da origem a dois “picos” distintos. Esses “picos” em pH 5 e em pH 8 implicam na presença de dois tipos de grupos diferentes. Como os ácidos fúlvicos são constituídos

principalmente por grupos carboxílicos e fenólicos, esses grupos na presença na solução de hidróxido acarreta a formação de sais de sódio que originam os dois pontos de equivalência. Após a remoção dos AF, há um único pico, em pH 7, referente a reação única entre um ácido forte e uma base forte. Nesse caso, Wang e colaboradores quantificaram os ácidos fúlvicos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada a uma espectroscopia de massa.

Sendo assim, foi feito a extração dos ácidos fúlvicos dos MWCNT oxidados para a quantificação dos grupos presentes nas paredes dos tubos. A extração desses AF é feita por refluxo com uma solução básica concentrada (NaOH), produzindo um filtrado amarelo/castanho (Figura 29) (VERDEJO,2007). De acordo com Wang e colaboradores (2009), apenas um único tratamento com refluxo alcalino é suficiente para remover todos os ácidos fúlvicos da superfície dos MWCNT, o que foi confirmado no presente trabalho.

Outro fator crítico durante a titulação potenciométrica foi a presença de CO_2 adsorvido na superfície dos nanotubos e dissolvidos em solução, o que resulta em perturbação nas análises da titulação (SCHEIBE, 2010), havendo necessidade degaseificação do meio. O CO_2 no meio aquoso torna-se H_2CO_3 e este ácido dificulta a determinação com exatidão do ponto de neutralização, e conseqüentemente, a determinação da quantidade dos grupos funcionais (KIM, 2012a). Por esse motivo, acrescentou-se alguns passos no procedimento de titulação de Boehm para eliminação do gás carbônico.



Figura 29 - Solução básica de NaOH após o refluxo com MWNTC oxidado.

Após esses cuidados, as concentrações dos grupos funcionais, estimadas para as amostras MWCNT após a funcionalização foram determinadas e estão expressas na Tabela 5.

Tabela 5 – Tipos de grupos funcionais e respectivas concentrações presentes nos MWCNT oxidados.

MWCNT	Total de grupos (meq.g ⁻¹)		Grupos ácidos (meq.g ⁻¹)		
	Básico	Ácido	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos
NT-5	1,08 ± 0,05	1,91 ± 0,02	1,54 ± 0,00	0,33 ± 0,08	0,04 ± 0,02
NT-8	0,54 ± 0,06	1,77 ± 0,02	1,58 ± 0,02	0,08 ± 0,02	0,11 ± 0,02
NT-9	1,34 ± 0,01	3,00 ± 0,02	0,65 ± 0,04	0,30 ± 0,03	2,05 ± 0,02

Os grupos fenóis foram a maior fração dos grupos ácidos no NT-9, enquanto que o grupo carboxílico foi maior fração no NT-5 e NT-8. Os grupos lactônicos, que não destacaram de forma significativa em nenhuma das três amostras de MWCNT, apresentaram uma maior porcentagem ($\approx 17\%$) no NT-5. A partir da titulação de Boehm pode-se verificar que diferentes procedimentos de oxidação de nanotubos podem gerar diferentes tipo/quantidades de grupos funcionais na superfície dos nanotubos de carbono.

A partir da Tabela 5 pode-se dizer que com os tratamentos ácidos em nanotubo de carbono (sem os ácidos fúlvicos) geraram em maior quantidade os grupos carboxílicos e os grupos fenólicos, grupos que mais contribuem para a dispersão nas poliuretanas (SCHEIBE, 2010, KARABANOVA, 2012). Sendo assim, supõe-se que a presença dos ácidos fúlvicos aumentaria a proporção desses grupos funcionais uma vez que os AF que também são oxidados no tratamento ácido possuem principalmente esses dois grupos (KIM, 2012b). De acordo com Wang e colaboradores (2009) os ácidos fúlvicos são constituído por grupos ácidos (principalmente grupos carboxílicos e fenólicos) e pode representar até 43% do número total de grupos ácidos presente em MWCNT oxidado.

4.5 - Espectroscopia Raman

As amostras de MWCNT oxidados também foram caracterizadas por espectroscopia Raman. Na Figura 30 são apresentados os espectros dos nanotubos de carbono funcionalizados com tratamento ácido (NT-5, NT-8 e NT-9) e para efeito de comparação também o espectro do MWCNT não modificado.

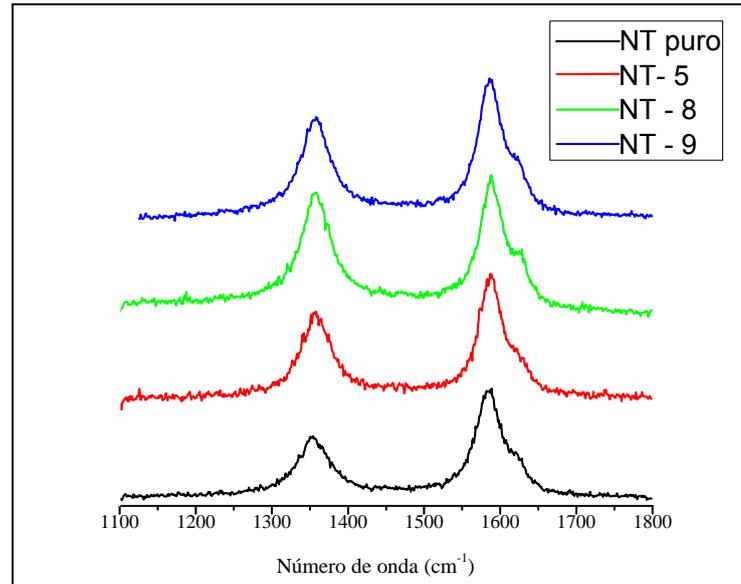


Figura 30 - Espectro Raman ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) dos MWCNT

Após o tratamento ácido, defeitos são formados nas paredes dos NTC devido à incorporação de grupos funcionais na sua estrutura, ocasionando mudanças de algumas ligações sp^2 para sp^3 , modificando portanto a largura e a intensidade das bandas (MACKENZIE, 2009). Os dados mostram um aumento na intensidade da banda D relativa à banda G para os MWCNT oxidados comprovando o aumento de defeitos na estrutura. As bandas D e G sofreram variações para maiores frequências. A Tabela 6 mostra os resultados obtidos para a razão das áreas das bandas D e G dos nanotubos utilizados nesse trabalho. Nota-se que o valor da razão I_D/I_G é maior para os MWCNTs oxidados quando se compara com o MWCNT não modificado evidenciando que com o tratamento ácido há uma obtenção de um material mais defeituoso, com a presença dos grupamentos citados nas paredes dos nanotubos (CHEN, 2009; MURPHY, 2006).

Tabela 6 – Resultados das análises das áreas das bandas D e G nos MWCNT.

MWCNT	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda D' (cm^{-1})	Banda G' (cm^{-1})	Razão I_D/I_G
Puro	1355	1583	1615	2706	0,63
NT-5	1359	1587	1606	2708	0,79
NT-8	1359	1588	1623	2710	1,23
NT-9	1360	1587	1623	2709	0,81

5 – CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS

Devido à importância comercial das poliuretanas, com aplicações em setores estratégicos como o de petróleo e gás, mineração, entre outros, torna-se crucial o desenvolvimento de materiais a base de PU que venham atender novas demandas do mercado, originadas da maior solicitação de uma determinada peça submetidas à atividade em condições mais severas (de temperatura, pressão, salinidade, etc.). No entanto, o impacto da cadeia de valores do material em questão deve ser o menor possível para que ele possa ser absorvido pelo mercado. Haverá sempre uma competição entre novas formulações e o emprego de polímeros tradicionalmente utilizados, sendo a relação custo/benefício determinante na escolha entre um e outro. Portanto, o preparo de compósitos poliméricos utilizando matrizes de PU comercialmente disponíveis, com a adição de uma carga que proporcione ganho de propriedades sem grandes impactos na cadeia de valores é uma alternativa interessante. Atualmente, o nanotubo de carbono de paredes múltiplas é a melhor opção, devido às suas propriedades excepcionais já descritas, aliado ao preço de venda competitivo com o das cargas convencionalmente utilizadas no preparo de compósitos poliméricos. Portanto, o estudo descrito a seguir está focado no preparo de nanocompósitos poliméricos utilizando duas matrizes comerciais de PU termoplástica e MWCNTs com e sem modificação da superfície, visando à melhoria das propriedades térmicas e mecânicas das poliuretanas.

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os dados dos materiais preparados com as poliuretanas Huntsman e Bayer 990R e com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) não modificados e modificados via tratamento ácido. Foi utilizado um mesmo lote de MWCNT fornecido pelo Laboratório de Nanomateriais do departamento de Física da UFMG. Todos os compósitos sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas, na tentativa de correlação estrutura x propriedades.

5.1 – Compósitos com Huntsman e NT-5

Nesse trabalho não foram avaliados compósitos com a poliuretana Huntsman e o MWCNT não modificado, pois mesmo em baixas concentrações não foi possível dispersar os nanotubos de forma eficiente nessa matriz. Houve aglomeração e precipitação do material.

O efeito da presença dos nanotubos de carbono sobre o processo de degradação e estabilidade térmica da poliuretana Huntsman foi avaliado por análise termogravimétrica

(TGA), como mostrado na Figura 31. Todos os materiais, incluindo a TPU foram preparados na forma de filme via “casting”.

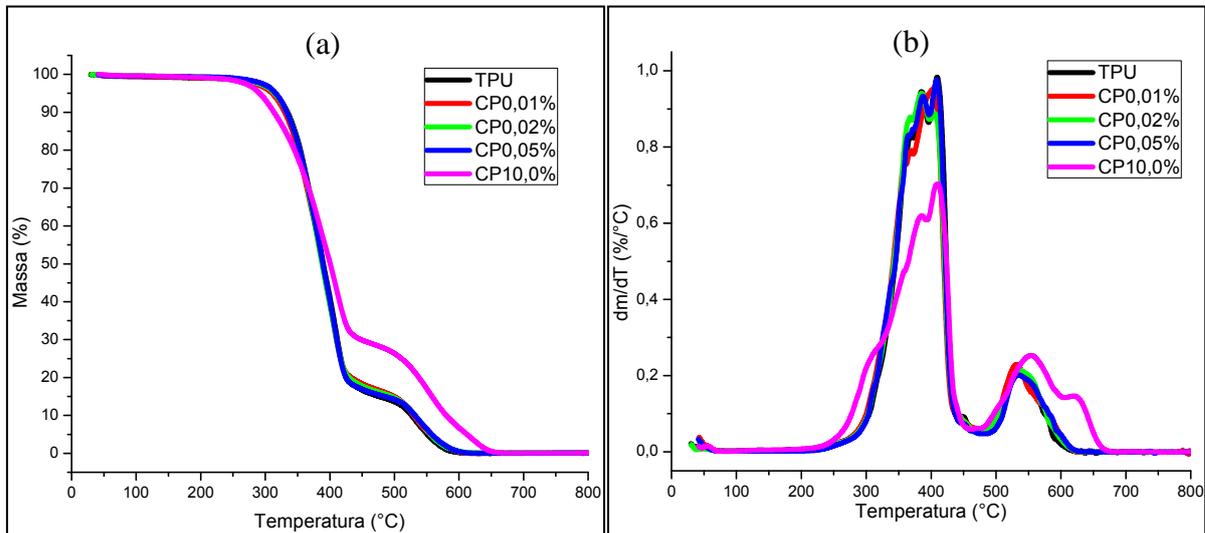


Figura 31 – Curvas (a) TG e (b) DTG da poliuretana Huntsman e alguns compósitos.

Analisando as curvas de TG nota-se que os compósitos em baixa concentração de nanotubos mostram-se estáveis em até 230°C, pois não foi verificada perda de massa em temperaturas inferiores. A partir das curvas de TG e DTG determinou-se temperatura inicial, final e de taxa máxima de degradação de cada estágio, além da porcentagem de perda de massa e do resíduo (Tabela 7).

Como discutido anteriormente, o processo de degradação das TPU's é complexo (XIA, 2005). Analisando a curva DTG da TPU, pode-se observar três máximos relativos à degradação dos segmentos rígidos e flexíveis (para o polímero na forma de “pellet”, apenas dois máximos foram claramente verificados – Capítulo 3), indicando três mecanismos diferentes e intimamente relacionados.

Até a concentração de 1% (em massa) de nanotubo, não são observados grandes variações no processo de degradação dessa TPU. De acordo com a Tabela 7, pode-se dizer que em média, os compósitos apresentam uma perda de massa de 84% no processo de decomposição dos segmentos rígidos e flexíveis e no estágio subsequente, 15% (exceto para o compósito de 10%) com resíduo final de 1%. No compósito com 5% (em massa) de nanotubo verifica-se um aumento na T_{onset} , enquanto que com 10% de MWCNT houve uma diminuição da estabilidade térmica da TPU, além de alteração nas perdas de massa. Embora o comportamento observado para o compósito com 5% não seja claro, de modo prático, nesses compósitos (5 e 10%) há aglomeração de nanotubo de carbono devido a problemas de

dispersão dessa grande quantidade de MWCNT. Desse experimento pode-se concluir que a matriz polimérica possui elevada estabilidade térmica, o que possibilita seu uso em aplicações não acessíveis a outros polímeros, que não é afetada pela inscrição de pequenas quantidades de nanotubos de carbono (até 1%, em massa).

Tabela 7 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG dos compósitos com a poliuretana Huntsman e NT-5.

% (em massa) de MWCNT no compósito	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	Perda de massa (%)	T _{máx} (°C)	Resíduo em 800°C
0	343	424	84	368 / 385 / 409	1
	513	574	15	532	
0,01	339	420	82	356 / 369 / 401	1
	511	572	17	532	
0,02	336	420	83	368 / 385 / 405	1
	513	576	16	537	
0,05	340	423	84	--- / 387 / 409	1
	514	580	15	536	
0,1	351	428	86	359 / --- / 408	1
	526	589	13	550	
1,0	340	427	84	362 / 391 / 411	0
	530	604	16	564	
5,0	362	428	81	--- / 386 / 413	1
	529	607	18	553	
10,0	332	427	71	--- / 385 / 410	0
	517	616	29	555 / 620	

Como descrito, de acordo com Lazareti (2010) e van Heumen e Stevens (1995) as poliuretana termoplásticas podem apresentar eventos distintos na curva de DSC além da temperatura de transição vítrea da fase flexível (em aproximadamente -36°C). Pode-se verificar eventos relacionados com a interação de curto alcance entre os cristalitos dos segmentos rígidos, ordenamento de longo alcance e temperatura de fusão dos cristais devido aos segmentos rígidos.

A Figura 32 apresenta as curvas de DSC referentes à segunda corrida de aquecimento para os filmes de TPU e dos compósitos. A Tabela 8 apresenta os valores de temperatura de transição vítrea da fase flexível (T_g), da temperatura de cristalização (T_c), da temperatura de fusão (T_{fus}) e entalpias de cristalização ($\Delta_{\text{crist}}H$) e fusão ($\Delta_{\text{fus}}H$) obtidas das curvas de DSC. Não foi observado para essa matriz temperatura de transição vítrea dos segmentos rígidos pela técnica de DSC convencional.

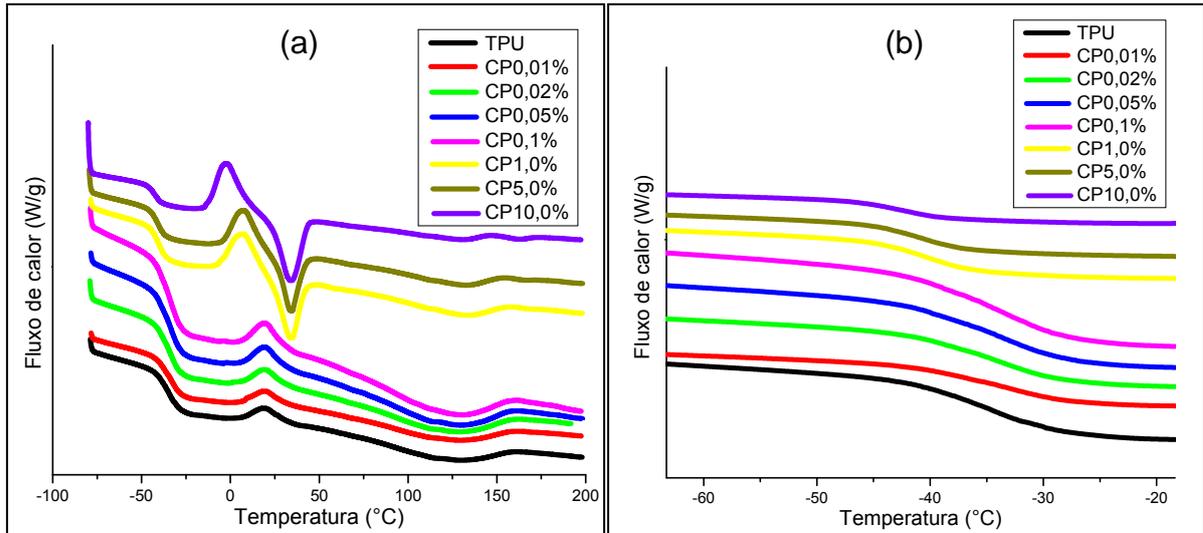


Figura 32- Curva DSC para o filme da TPU Huntsman e dos compósitos com o NT-5 (a). Em (b) destaque para as T_g 's.

Os dados apresentados na Tabela 8 são extraídos das curvas de DSC (Figura 32). Este procedimento foi adotado para apagar a história térmica dos materiais, submetendo-os às mesmas condições de processamento, possibilitando, portanto, a comparação entre eles.

Pode-se observar, tanto para o polímero quanto para os nanocompósitos com concentração de até 0,1% (em massa) de MWCNT, uma temperatura de transição vítrea em torno de -34°C relacionada à fase amorfa dos segmentos flexíveis da TPU. Além dessa T_g , verifica-se um evento exotérmico por volta de $19\text{-}20^{\circ}\text{C}$ e outro endotérmico entre $114\text{-}123^{\circ}\text{C}$, ambos discutidos anteriormente no Capítulo 3. Observa-se, portanto que baixas concentrações de MWCNT não provocam alterações nas propriedades térmicas da matriz.

Tabela 8 – Propriedades térmicas, para o filme da TPU Huntsman e nanocompósitos com NT-5, retiradas da segunda corrida de aquecimento.

TPU/MWCNT	T_g ("midpoint") ($^{\circ}\text{C}$)	T_c (no pico) ($^{\circ}\text{C}$)	T_{fus} (no pico) ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta_{crist}H$ (J/g)	$\Delta_{fus}H$ (J/g)
TPU	-34	19	114	3	12
CP 0,01	-33	20	114	3	11
CP 0,02	-34	20	114	3	12
CP 0,05	-33	20	114	2	11
CP 0,1	-34	20	123	3	10
CP 1,0	-40	7	34; 131	7	7; 6
CP 5,0	-41	8	34; 132	7	7; 5
CP 10,0	-42	-2	34;127;162	12	12; 4; 1

Nos nanocompósitos de concentração igual ou superior a 1% (em massa) de MWCNT, constata-se uma diminuição gradual da Tg até valores de -42°C , o que indica que nessas concentrações os nanotubos estão agindo como plastificantes, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas. Além disso, há uma diminuição da temperatura de cristalização para -2°C acompanhado de aumento da entalpia, com subsequente de fusão dos cristalitos por volta de 34°C . Dessa forma, nesses compósitos, é claro a tendência dos nanotubos de induzir a cristalização das cadeias poliméricas. Como a fusão dos cristais relacionados aos segmentos rígidos aconteceria em temperaturas superiores a 200°C (em PUs com altas concentrações desses segmentos) (van HEUMEN,1995), os MWCNT estão agindo como sítios de nucleação de cristais das cadeias dos segmentos flexíveis da TPU. Adicionalmente, há um ligeiro aumento da temperatura relacionada ao ordenamento de longo alcance entre os segmentos rígidos (faixa de $127\text{-}132^{\circ}\text{C}$). Esses dados indicam que os MWCNT interagem com os segmentos flexíveis e, em menor extensão, com os segmentos rígidos da TPU.

O aumento da cristalinidade da matriz polimérica devido à nanotubos SWCNT, bem para MWCNT, foi verificado por outros pesquisadores em compósitos preparados com polímeros com álcool polivinílico, polibutileno tereftalato e polipropileno (COLEMAN, 2006; GARCÍA-GUTIÉRREZ, 2006; GRADY, 2002; RYAN, 2007). Barick e Tripathy (2010) verificaram um aumento da cristalinidade dos segmentos flexíveis (e impacto pouco significativo na cristalização dos segmentos rígidos) em compósitos preparados com nanofibras de carbono e uma poliuretana termoplástica a base de HMDI (4,4'-diciclohexilmetano diisocianato) e PTMG (poli(tetrametileno glicol)).

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas na superfície de fratura dos filmes da poliuretana e dos nanocompósitos (Figura 33). As imagens dos compósitos foram utilizadas para avaliar a dispersão e adesão dos MWCNT na matriz polimérica. De fato, segundo Moniruzzaman e Winey (MONIRUZZAMAN, 2006), as propriedades dos nanocompósitos são dependentes das características individuais da matriz e da carga, bem como da microestrutura (grau de dispersão, adesão de MWCNT) formada no processo de deposição dos filmes.

Nas imagens dos compósitos com baixas concentrações de MWCNT (0,01 e 0,02%) é mais difícil a visualização dos nanotubos de carbono, uma vez que eles estão bem dispersos e recobertos pela matriz (como verificado no exemplo da Figura 33). Nos compósitos com concentrações intermediárias (0,05 a 0,1% de MWCNT), pode-se verificar a dispersão adequada dos MWCNT que formam uma rede “costurando” a matriz (como no exemplo do compósito com 0,1% de NTC apresentado nas Figuras 33c e 33d). Em concentrações maiores

que 1% (em massa) de nanotubo, começa a ser verificados grandes aglomerados devido à dispersão inadequada de grandes quantidades de MWCNT.

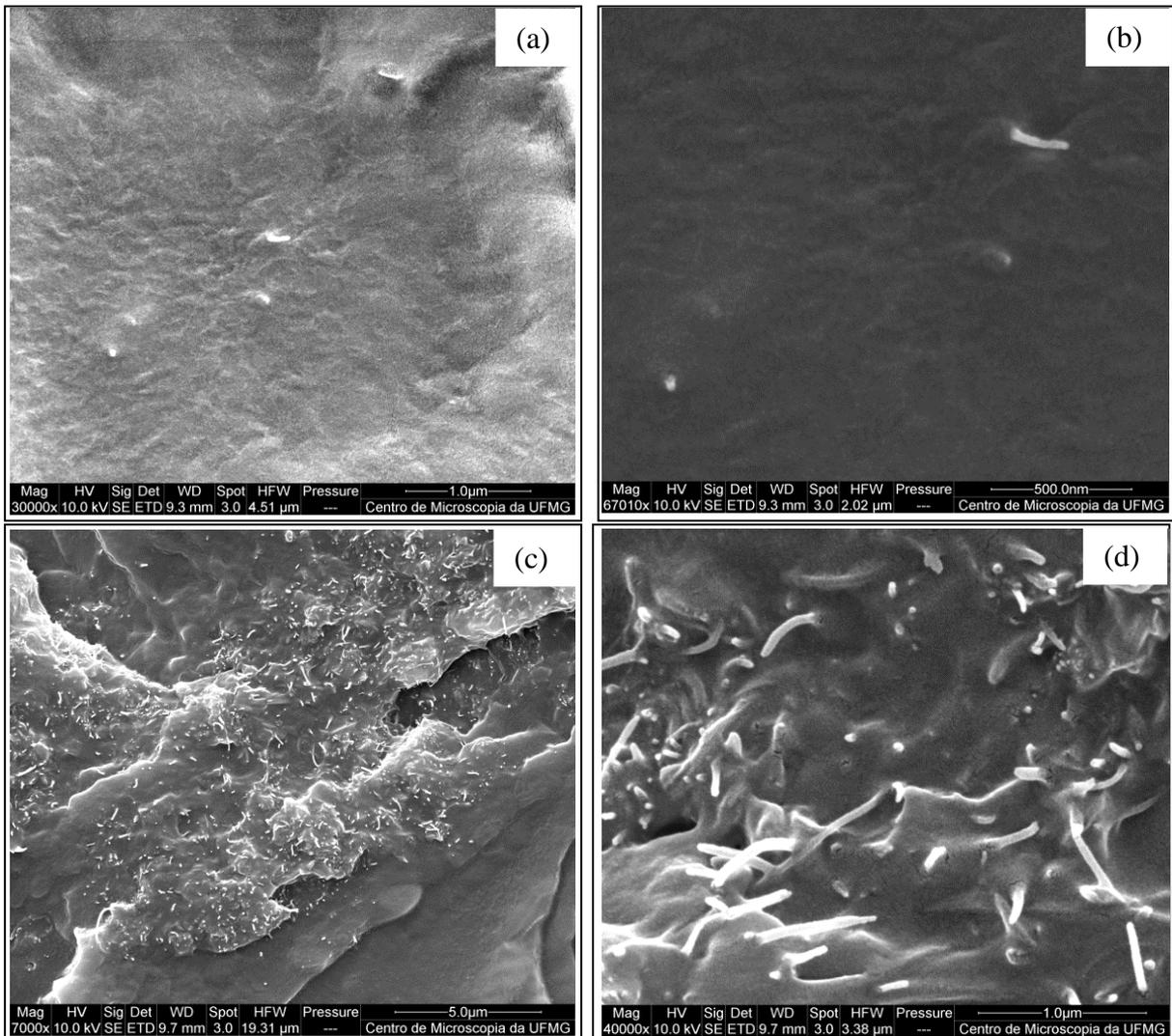


Figura 33 – Imagens de MEV dos compósitos de TPU Huntsman com (a-b) 0,02% (em massa) e (c-d) 0,1% (em massa) de NT-5.

Os nanotubos de carbono utilizados nesses compósitos foram submetidos ao processo de funcionalização por tratamento ácido a fim de se adicionar grupos funcionais oxidados em suas paredes. Esses grupos permitiriam uma interação mais efetiva com a matriz polimérica, melhorando a interface entre o MWCNT e as cadeias do polímero proporcionando melhoria nas propriedades mecânicas (GAO, 2005). Sendo assim, foram investigados algumas propriedades mecânicas dos compósitos TPU/MWCNT para analisar a influência desses nanotubos na poliuretana estudada.

Os ensaios de tração, dentre os diversos ensaios mecânicos existentes, são os mais conhecidos e constituem a principal forma de avaliação das propriedades mecânicas de

polímeros. As propriedades mecânicas que serão estudas nesse trabalho (obtidas a partir da curva força-deformação) são:

- Módulo de Young - indica a rigidez do material e é definido como o coeficiente angular no início da curva tensão-deformação, onde a tensão varia linearmente com a deformação (deformação elástica).
- Deformação percentual sob força máxima: aumento no comprimento de medida original do corpo de prova sob força máxima, expresso em porcentagem do comprimento de medida original (L_o)
- Resistência à tração - tensão correspondente à força máxima ($F_{máx}$).

Os valores das propriedades mecânicas extraídas a partir das curvas tensão-deformação (Figura 34) obtidas para os compósitos estão expressos na Figura 35.

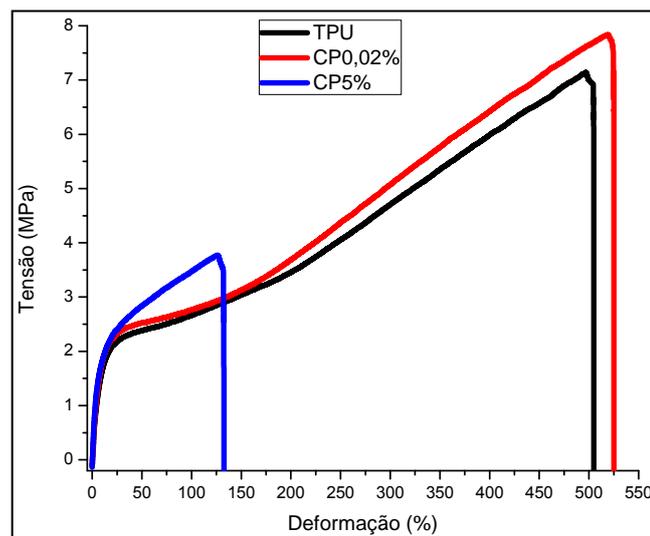


Figura 34 - Curvas de tensão-deformação da poliuretana Huntsman e dos compósitos 0,02% (em massa) e 5,0% (em massa) de NT-5.

Em materiais poliméricos, o módulo de elasticidade é uma medida da resistência ao alongamento (rigidez) das cadeias poliméricas devido ao aumento da entropia conformacional que ocorre quando as cadeias mudam da conformação enovelada para a estendida quando submetidas à ação de uma determinada força.

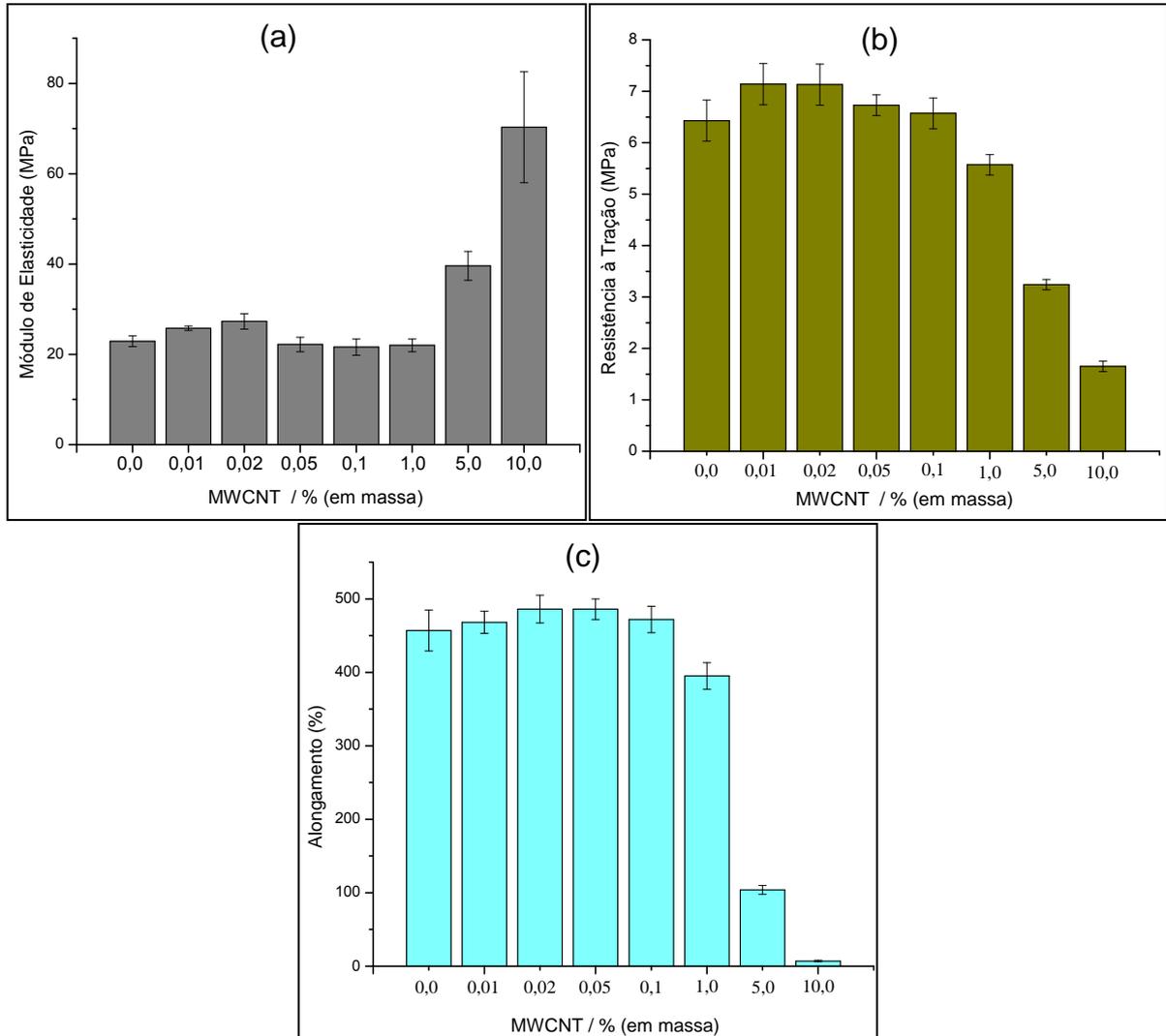


Figura 35. Efeito comparativo da (a) resistência à tração, (b) módulo de elasticidade e (c) alongamento na força máxima do filme da TPU Huntsman e dos compósitos com NT-5.

Com a adição dos nanotubos de carbono, verifica-se um ligeiro aumento no módulo de elasticidade nos compósitos com concentração de 0,01 e 0,02% em massa de MWCNT. Em altas concentrações (5 e 10% em massa de nanotubo), o módulo pode chegar a valores maiores que 3 vezes o valor observado para a matriz polimérica. Como relatado na literatura (COLEMAN, 2006), o aumento das propriedades mecânicas da matriz em um compósito polimérico é devido, entre outros fatores, a formação de uma interface polímero/carga adequada que possibilite a transferência de tensão entre esses componentes quando o compósito é submetido a uma solicitação mecânica. No entanto, o aumento drástico na rigidez dos compósitos preparados com 5 e 10% de MWCNT está relacionado à grande quantidade de MWCNT (um material que possui alto módulo de elasticidade) presente na matriz do que propriamente ao estabelecimento de uma interface nanotubo/polímero efetiva. Isso pode ser confirmado pelos dados de alongamento máximo e resistência à tração mostrados nas Figuras

35a e 35b. Há um ligeiro aumento dessas propriedades nos compósitos com concentração de nanotubos de até 0,1% (maiores valores nos compósitos com 0,01-0,05% de MWCNT) seguido de um drástico decréscimo nos compósitos com concentração mais altas (5 e 10%, em massa de NTC) de MWCNT devido à sua aglomeração na matriz causando pontos de fratura no material. Para o compósito preparado com 10% de NTC, o alongamento máximo cai cerca de 98%. Pode-se concluir que o reforço mecânico é atingido quando pequenas quantidades de nanotubos são acrescentadas a essa TPU. No entanto, a contribuição desses nanotubos não é apreciável. Embora os dados apresentados indiquem interação entre os nanotubo e a matriz, a interface estabelecida não foi adequada à melhoria das propriedades mecânicas esperadas, e por isso, não continuou-se os estudos com os compósitos envolvendo as TPU Huntsman.

5.2 – Compósitos com TPU Bayer 990R

Os dados obtidos para os compósitos preparados com os MWCNTs oxidados e a TPU da Huntsman mostraram que a quantidade de grupos oxigenados, ou até mesmo o tipo de grupos adicionados à superfície dos nanotubos não foram propícios à formação de uma interface polímero/carga adequada à melhoria expressiva das propriedades mecânicas do material. Antes de realizar qualquer modificação adicional na superfície dos tubos, decidiu-se verificar a influência desses MWCNT (não modificados e oxidados) em uma outra matriz de TPU: TPU 990R da Bayer. A poliuretana da Bayer é formada pelo mesmo isocianato que a TPU da Huntsman. No entanto, os segmentos flexíveis são formados apenas pelo PTMG, enquanto que na TPU da Huntsman existem ácidos dicarboxílicos e outros dióis. Os compósitos formados foram caracterizados por diferentes técnicas.

5.2.1 – Compósitos com Bayer 990R e MWCNT não modificado

Os compósitos empregando o MWCNT não modificado (sem nenhum tratamento prévio) foram produzidos nas concentrações de 0,01 até 1,0% em massa de nanotubo. Para concentrações maiores a dispersão na solução de TPU não foi eficiente. A produção dos compósitos com MWCNT não modificado tem sido dificultada pela dispersão pobre dos CNT, pois é difícil a separação dos aglomerados dos nanotubos de carbono devido à sua superfície hidrofóbica intrínseca levando a interações de Van der Waals e a falta de compatibilidade química entre as duas fases (KARABANOVA, 2012; XIONG,2006). E isso ocorreu com os compósitos 5% e 10% (em massa) do MWCNT não modificado.

Foram produzidos filmes por transvazamento e evaporação do solvente (“casting”). Os resultados das análises termogravimétricas dos compósitos são mostrados na Figura 36 e

os valores de perda de massa e as temperaturas em cada estágio de degradação são apresentados na Tabela 9.

Dados da literatura indicam que nanotubos de carbono podem causar diminuição ou aumento da estabilidade térmica de PUs dependendo do tipo e quantidade de NTC presente no compósito e da microestrutura formada (MONDAL, 2006; XIONG, 2008). A termogravimetria foi utilizada para verificar a estabilidade térmica e o comportamento de degradação térmica dos materiais.

Analisando as curvas TG e DTG (Fig. 36) e os dados compilados na Tabela 9, verifica-se que os MWCNTs não alteraram a temperatura inicial de decomposição referente ao primeiro estágio de degradação da TPU (uma ligeira diminuição da T_{onset} pode ser observada para os compósitos com 0,5 e 1% em massa de MWCNT). Há uma diminuição na perda de massa referente ao estágio de degradação dos segmentos rígidos (primeiro estágio de degradação da TPU) e ligeiro aumento relacionado à degradação dos segmentos flexíveis (segundo estágio). Portanto, como observado para os compósitos preparados com a TPU Huntsman, a adição de pequenas quantidades de nanotubos não altera a estabilidade térmica da matriz, uma característica importante no processamento e utilização desses polímeros.

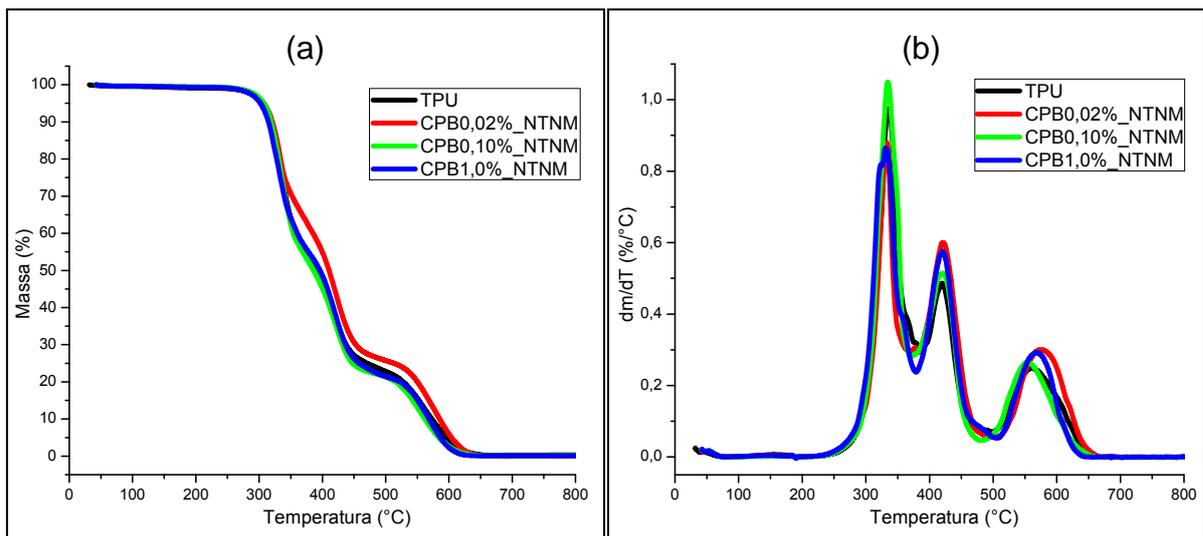


Figura 36 – Curvas (a) TG e (b) DTG do filme da poliuretana Bayer 990R e de alguns compósitos com MWCNT não modificado (NTNM)

Tabela 9 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG dos compósitos com a poliuretana Bayer e MWCNT não modificado.

TPU/MWCNT	T _{onset}	T _{endset}	Perda de massa (%)	T _{máx}	Resíduo em 800°C
Branco	313	350	49	335	
	406	441	27	420	
	530	609	24	561	0
0,01	312	344	47	333	
	405	349	31	420	
	533	602	21	561	1
0,02	313	342	39	333	
	406	446	35	422	
	542	617	25	577	1
0,05	312	346	41	333	
	408	450	33	425	
	530	605	25	559	1
0,1	313	348	45	334	
	401	442	32	420	
	524	597	22	555	1
0,5	310	343	46	329	
	407	447	33	419	
	537	607	21	573	0
1,0	306	346	45	331	
	403	444	34	420	
	537	601	21	566	0

As propriedades térmicas dos compósitos foram avaliadas por DSC. A Figura 37 mostra a segunda corrida de aquecimento da DSC para o filme da TPU e dos compósitos TPU/MWCNT e a Tabela 10 apresenta os resultados para as propriedades térmicas obtidos a partir dessas curvas.

A partir dos dados apresentados, pode-se observar em todos os compósitos a temperatura de transição vítrea relacionada aos segmentos flexíveis da TPU (em torno de -30°C), bem como os eventos exotérmicos descritos anteriormente (Cap. 3) referentes ao ordenamento de longo alcance dos segmentos rígidos. Esses resultados mostram que nos compósitos não houve grandes variações na Tg dos segmentos flexíveis da TPU em função da quantidade de nanotubos adicionada.

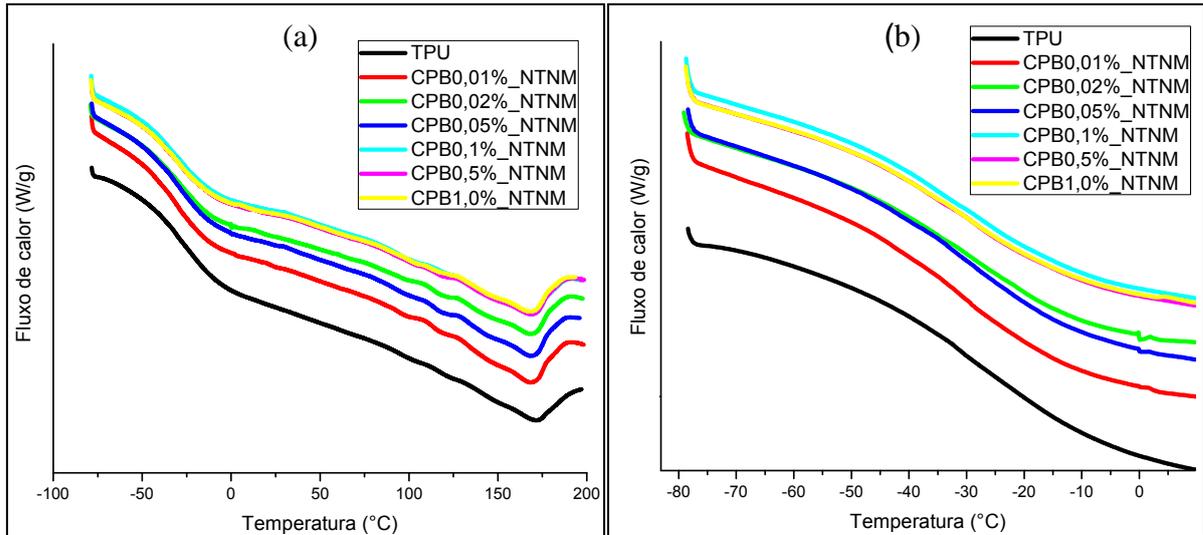


Figura 37- Curva DSC da segunda corrida de aquecimento para o filme da TPU Bayer e dos compósitos com o MWCNT não modificado (a). Em (b) destaque para as T_g 's

Tabela 10 – Propriedades térmicas, para o filme da TPU Bayer e nanocompósitos com MWCNT não modificado, retiradas da segunda corrida de aquecimento.

TPU/MWCNT	T_g ("midpoint")(°C)	T_{fus} (no pico) (°C)	$\Delta_{fus}H$ (J/g)
TPU	-30	122 / 171	6
CPB 0,01	-31	118 / 168	7
CPB 0,02	-29	118 / 169	6
CPB 0,05	-32	119 / 169	6
CPB 0,1	-27	122 / 169	6
CPB 0,5	-28	119 / 169	6
CPB 1,0	-30	117 / 169	5

A TPU pode ser considerada um copolímero em bloco linear formado por blocos de segmentos flexíveis e rígidos que se alternam. Os segmentos rígidos são compostos por moléculas de diisocianato (nesse caso o MDI) e de um extensor de cadeia (1,4-butanodiol), enquanto que os segmentos flexíveis são formados por um diol linear de cadeia longa (o PTMG no caso da TPU 990R). Esses segmentos se agregam em macro-domínios originando uma estrutura com separação de fases cujos segmentos rígidos estão em seu estado vítreo e os segmentos flexíveis no estado "borrachoso" (na temperatura ambiente) uma vez que esses segmentos estão respectivamente abaixo e acima das suas temperaturas de transição vítrea (CHEN, 2006a). Como descrito anteriormente, a TPU 990R é formada por cerca de 14% de segmentos rígidos (Lavall et al., 2010). Analisando a Figura 37, em nenhum compósito foi possível verificar a T_g desses segmentos rígidos (empregando a DSC convencional) devido a sua pequena quantidade. Mas dados do nosso grupo de pesquisa, obtidos a partir das técnicas de DSC modulada e espectroscopia de aniquilação de pósitrons, indicam que para a TPU

990R essa T_g está em torno de 61-64°C e que a adição de nanotubos de carbono (para o preparo de compósitos poliméricos) causa alteração nesse valor (LAVALL, 2010).

Pelo que foi exposto, quando nanocompósitos são preparados empregando a TPU da Bayer e MWCNT ocorre interação dos nanotubos com os segmentos rígidos do polímero.

As imagens a secção transversal da fratura dos compósitos obtidas por MEV mostram a extensão da dispersão dos nanotubos na matriz polimérica (Figura 38). As imagens obtidas revelam tanto MWCNT isolados quanto aglomerados na matriz polimérica. Em baixas concentrações (0,05% em massa) é mais difícil a visualização dos MWCNT, enquanto que em concentrações maiores (0,1%) é possível visualizar a dispersão dos nanotubos. As imagens (Fig. 8) mostram que os nanotubos estão “costurando” a matriz polimérica.

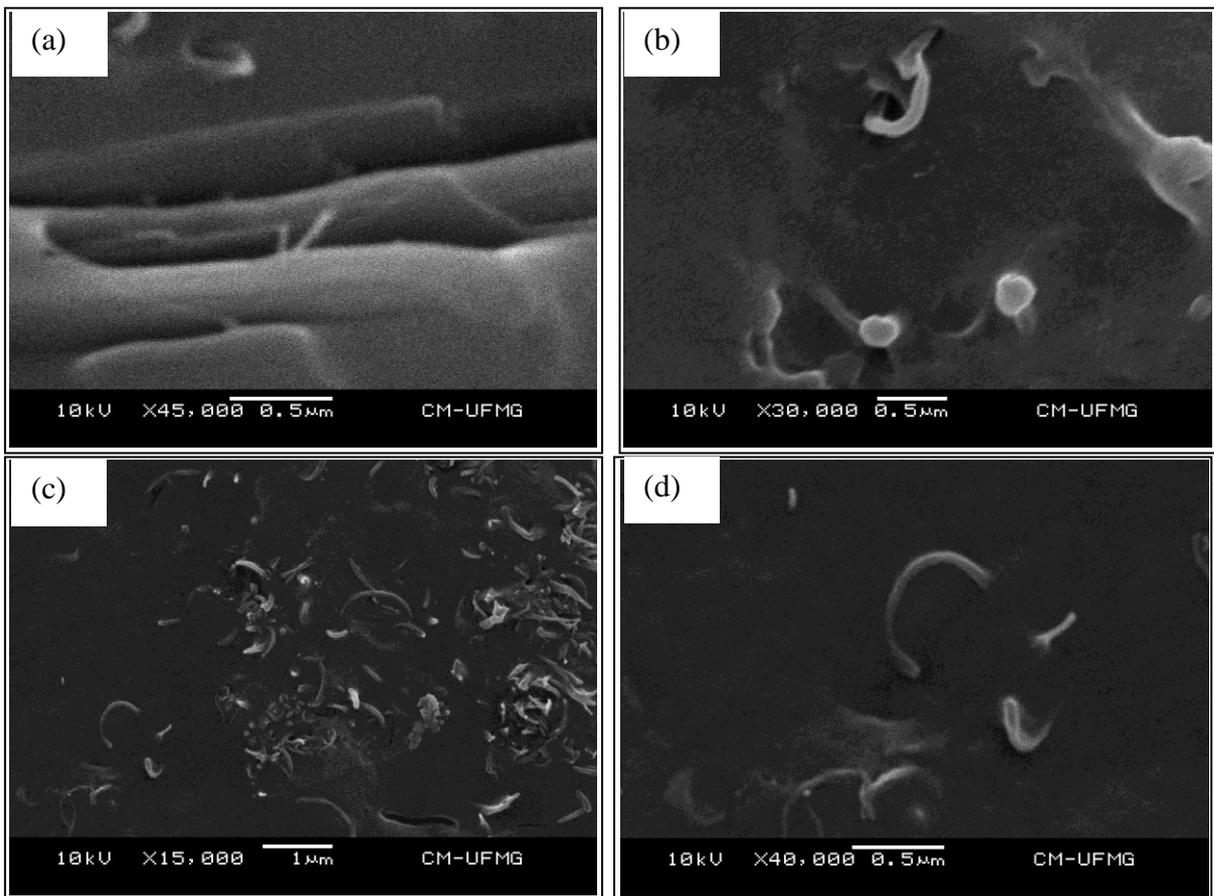


Figura 38 – Imagens de MEV dos compósitos de TPU Bayer com (a) 0,05%, (b-d) 0,1%.

Os filmes dos compósitos foram submetidos a ensaios de tração para determinação de suas propriedades mecânicas: módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento percentual na ruptura. Na Figura 39 são mostradas curvas de tensão x deformação para a TPU e alguns compósitos. Os valores médios obtidos para as propriedades mecânicas são

apresentados nos gráficos de barras da Figura 40, juntamente com o desvio observado para medidas de seis corpos de prova de cada amostra.

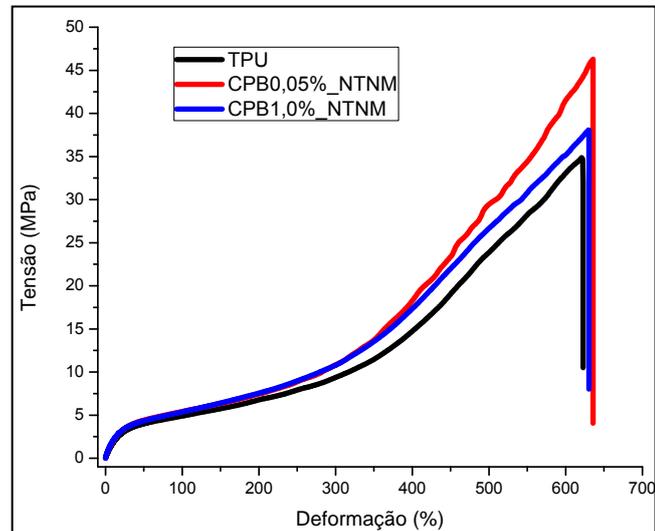


Figura 39 - Curvas de tensão-deformação da poliuretana Bayer e dos compósitos 0,05% (em massa) e 1,0% (em massa) de NT-NM.

O módulo de elasticidade é uma propriedade que indica a resistência ao alongamento, ou seja, a rigidez de um material quando submetido a uma tensão na região elástica (TILLEY, 2004). Nos sistemas estudados, verificou-se o aumento no valor do módulo de elasticidade para todos os compósitos quando comparados à TPU (Fig. 40a). Aumentos da ordem de 30-35% são observados para compósitos com concentração igual ou superior a 0,02% (com exceção do compósito com 0,05%). Isso indica maior rigidez desses materiais em relação à TPU 990R sem reforço.

Uma característica muito importante de um material quando submetido a uma sollicitação mecânica é aquela relacionada à tensão que ele pode suportar até a sua ruptura. Esse valor é dado pela resistência à tração (em ensaios de tração) do material (TILLEY, 2004). Em todos os compósitos preparados o valor de resistência à tração é superior ao da matriz. Um aumento da ordem de 22% foi obtido para o compósito com 0,05% de MWCNT. Uma ligeira diminuição foi observada para os compósitos com 0,5 e 1% de MWCNT o que pode ser consequência de alguma agregação dos nanotubos (o que não compromete o desempenho desses compósitos uma vez que os valores são maiores que a matriz).

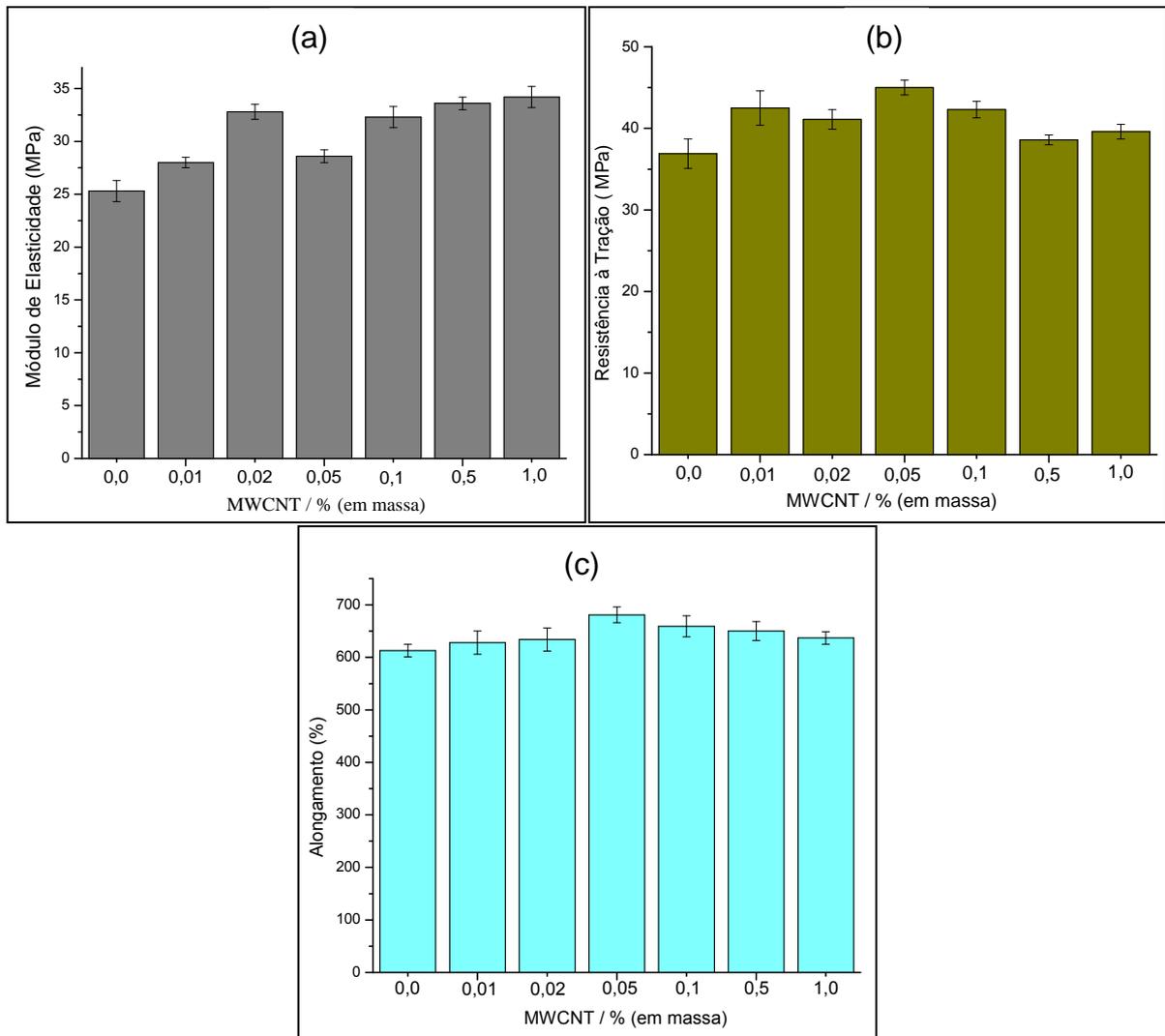


Figura 40 - Efeito comparativo do (a) módulo de elasticidade, (b) resistência à tração, e (c) alongamento na força máxima do filme da TPU Bayer e dos compósitos com MWCNT não modificado.

Outro parâmetro a ser considerado para a caracterização mecânica de um material é a ductilidade. A ductilidade é uma medida do grau de deformação plástica que pode ser sustentado por um material até a sua ruptura. Esse termo é geralmente utilizado para os metais e no caso de polímeros pode ser substituído por alongamento na ruptura (TILLEY, 2004). No caso dos nanocompósitos preparados nesse trabalho, verifica-se que todos apresentam alongamento percentual na ruptura igual ou ligeiramente superior à TPU 990R. Os dados de DSC mostram que a presença dos nanotubos não altera a T_g dos segmentos flexíveis, o que indica que não há interação MWCNT/segmento flexível. Como os segmentos flexíveis são os responsáveis pelo significativo alongamento percentual das TPUs, os dados sugerem que a capacidade de alongamento devido a esses domínios flexíveis não é comprometida uma vez que foi inferido que a interação dos nanotubos acontece via segmento rígido da TPU

(LAVALL, 2010). Essa constatação é reportada em outros trabalhos envolvendo compósitos poliméricos com poliuretanas termoplásticas e diferentes cargas (FERNÁNDEZ-D'ARLAS, 2011; LIFF, 2007).

Os resultados obtidos para os compósitos são consequência da dispersão dos nanotubos na matriz e do estabelecimento de interações nanotubo/segmento rígido da TPU (inferido a partir da variação na Tg desses segmentos de acordo com o observado por Lavall e colaboradores, 2010). Segundo informação da literatura, em compósitos formados por polímeros que apresentam grandes deformações antes da ruptura (elastômeros) e diferentes cargas (incluindo nanotubos de carbono), um aumento no módulo de elasticidade em geral é acompanhado de diminuição na resistência à tração ou do alongamento na ruptura ou de ambos (CHEN, 2006a; FROGLEY, 2003; LIFF, 2007). O comportamento mecânico verificado para os compósitos no presente trabalho: aumento nos módulo de elasticidade e resistência à tração sem perda de alongamento na ruptura é de grande importância para a produção de materiais de alto desempenho. Especificamente tratando de poliuretanas termoplásticas, alguns trabalhos na literatura demonstram esse comportamento, inclusive com aumentos superiores em algumas propriedades (CHEN, 2006; JUNG, 2010). No entanto, em nenhum deles isso foi alcançado em concentrações tão baixas de nanotubos da ordem das utilizadas nessa dissertação.

5.2.2 – Compósitos com Bayer 990R e NT-5

Como descrito anteriormente, é consenso na literatura que para que nanotubos de carbono atuem como reforço mecânico efetivo, contribuindo para a melhoria das propriedades mecânicas de uma matriz polimérica, é necessário que se faça a funcionalização covalente de sua superfície. Essa abordagem proporciona a dispersão adequada do NTC e o estabelecimento de uma interface nanotubo modificado/matriz propícia à transferência de tensão entre a carga e a matriz durante a sollicitação mecânica do material, desde que a razão de aspecto do nanotubo não tenha sido drasticamente reduzida. Nesta parte do trabalho, buscou-se verificar a influência dos diferentes tratamentos ácidos realizados nos nanotubo nas propriedades dos compósitos.

A análise termogravimétrica (TG) foi empregada para estudar a degradação dos nanocompósitos poliméricos. Para polímeros o processo de degradação ocorre através de clivagem aleatória da cadeia, seguida de despolimerização. Sendo assim, estudou-se o efeito da presença dos NT-5 em diferentes concentrações sobre a estabilidade térmica da poliuretana Bayer 990R por análise TG. Os dados obtidos são mostrados na Figura 41.

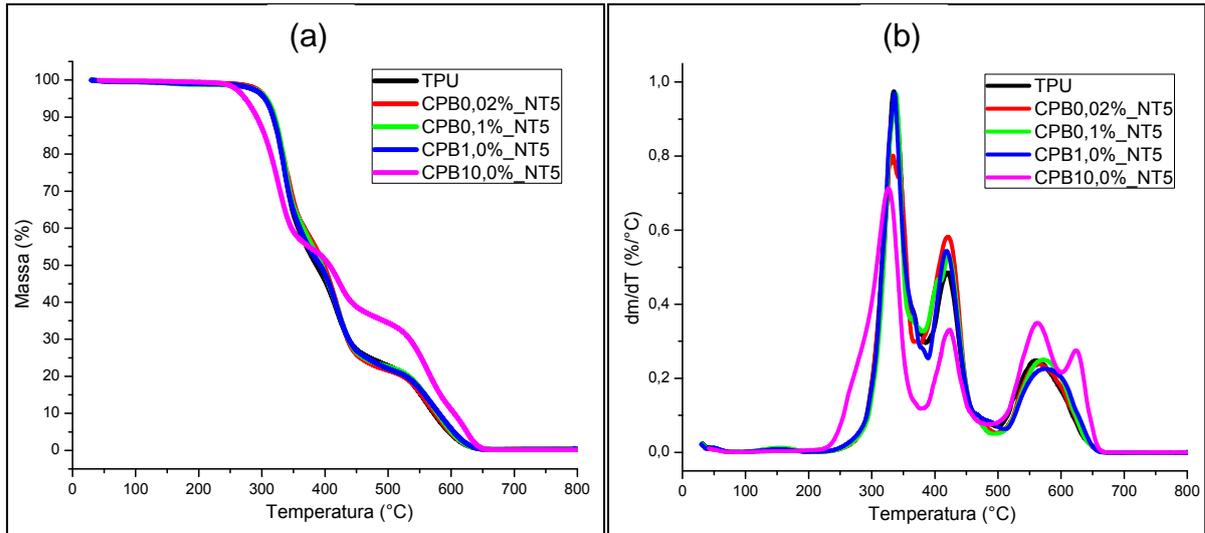


Figura 41 – Curvas (a) TG e (b) DTG da poliuretana Bayer e de alguns compósitos com NT-5.

Tabela 11 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG dos compósitos com a poliuretana Bayer e NT-5.

TPU/MWCNT	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de massa (%)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Resíduo em 800°C
Branco	313	350	49	335	
	406	441	27	420	
	530	609	24	561	0
0,01	314	353	47	335	
	406	442	30	422	
	532	619	22	567	1
0,02	310	353	42	334	
	402	444	35	421	
	535	615	21	566	2
0,05	315	348	42	336	
	406	450	37	426	
	531	601	21	557	0
0,1	315	348	44	338	
	403	444	32	425	
	537	616	23	573	1
0,5	315	348	41	338	
	403	445	36	421	
	540	618	22	573	1
1,0	315	350	48	336	
	406	442	30	418	
	540	622	21	584	1
5,0	306	346	38	332	
	404	449	35	424	
	540	622	27	571	0
10,0	298	344	45	327	
	405	442	19	424	
	533	621	36	565	0

Como nos materiais anteriores, os compósitos foram preparados por “casting” na forma de filme. Analisando a figura acima, nota-se que os compósitos apresentam três estágios de degradação semelhante ao da TPU Pura. A Tabela 11 traz as faixas de temperatura e as porcentagens de perda de massa determinadas a partir das curvas TG da Figura 41.

Pela análise das curvas TG juntamente com os resultados expressos na Tabela 11, pode-se verificar que a estabilidade térmica dos compósitos com 0,01 a 1,0% (em massa) de nanotubo não difere da do filme da TPU pura enquanto que para os compósitos com 5 e 10% de MWCNT há uma diminuição na temperatura inicial de degradação. Pode-se observar que os compósitos com concentrações de 0,01 a 1,0% de NT-5 mostraram estáveis até a temperatura de 240°C e os outros dois filmes até 220°C. Os máximos relacionados à primeira etapa de decomposição ocorrem por volta de 335°C, como observado para a TPU Pura nos compósitos com até 1% de MWCNT. O segundo estágio inicia-se em 406°C (T_{onset}) e termina em 442°C (T_{endset}) com máximo em 422°C. Os compósitos se diferenciam da poliuretana Bayer com relação à porcentagem de perda de massa, pois há uma pequena diminuição com relação ao primeiro estágio e um leve aumento no segundo estágio de degradação. Os compósitos com 5 e 10% de NT-5 mostram diferenças mais acentuadas em comparação à poliuretana.

Na literatura existem dados que mostram que os nanotubos de carbono podem acelerar o processo de degradação de alguns polímeros, diminuindo sua estabilidade térmica (BIKIARIS, 2008; CIECIERSKA, 2013). Ciecierska e colaboradores (2013) verificaram que esse efeito é intensificado com o aumento da concentração de nanotubos no compósito. Segundo esses autores, esse processo está relacionado ao aumento da difusividade térmica nos nanocompósitos com o aumento da quantidade de nanotubo devido à sua alta condutividade térmica (CIECIERSKA, 2013). Através de dados de termogravimetria, Bikiaris e outros (2008) observaram, em compósitos preparados com nanotubos de carbono oxidados e polipropileno isotático, que os NTCs causavam a diminuição da estabilidade térmica da matriz quando o processo de degradação era realizado em atmosfera oxidativa. Seus dados indicavam que o fator dominante na aceleração de degradação termo-oxidativa do polímero era a existência de grupos superficiais introduzidos pelo tratamento ácido dos nanotubos de carbono, em particular, os grupos carboxílicos (BIKIARIS, 2008).

Segundo dados de titulação (Capítulo 4), os grupos superficiais predominantes no nanotubo NT-5 são os carboxílicos. No entanto, como já discutido, não foi observado diminuição da estabilidade térmica da TPU nos compósitos preparados com esse nanotubo até a concentração de 1% em massa. Nos compósitos com maiores concentrações de MWCNT (5% e 10%, em massa) o efeito descrito por Ciecierska e colaboradores (2013) está presente.

Portanto, como nos compósitos descritos anteriormente, a adição de pequenas quantidades de nanotubos não prejudica as propriedades térmicas do polímero.

A Figura 42 mostra as curvas de DSC do filme da poliuretana Bayer 990R e dos compósitos. Como ocorreu nos compósitos com nanotubo não modificado, a única transição vítrea observada foi referente aos segmentos flexíveis da poliuretana (próxima a -29°C). Verifica-se que não ocorreu nenhuma variação significativa dessa T_g nos compósitos (Tabela 12). Sendo assim, pode-se dizer que os nanotubos não interagem de uma forma significativa com os segmentos flexíveis da TPU. Os eventos relacionados ao ordenamento de longo alcance das cadeias que compõem os segmentos rígidos da TPU 990R também não sofreram variações. Pelo o que foi discutido anteriormente, acredita-se que nos nanocompósitos preparados com TPU da Bayer e MWCNT ocorre interação dos nanotubos com os segmentos rígidos do polímero.

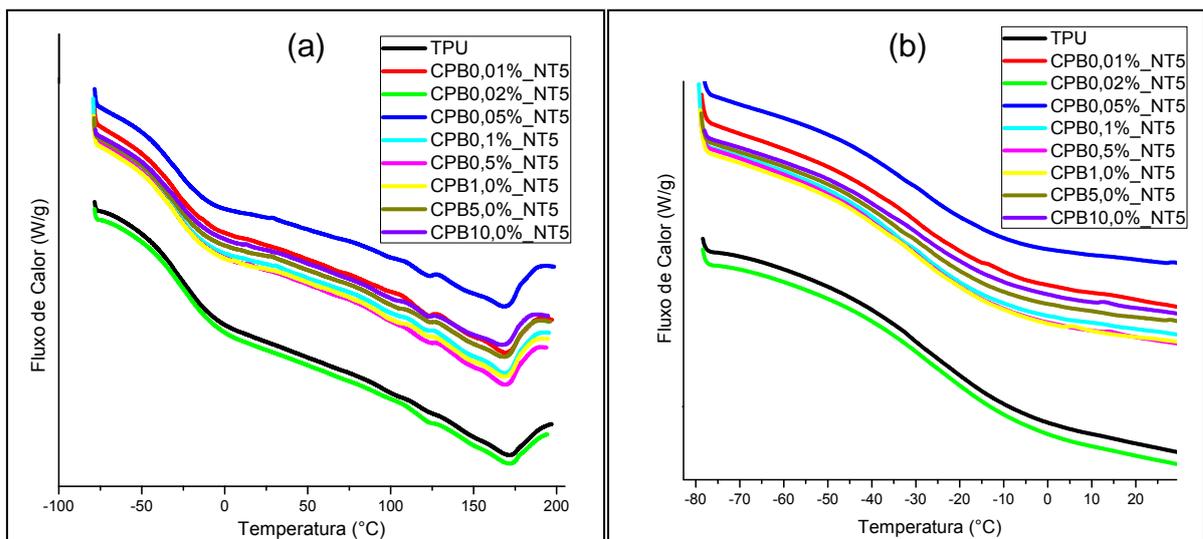


Figura 42- Curva DSC da segunda corrida de aquecimento para o filme da TPU Bayer e dos compósitos com o NT-5 (a). Em (b) destaque para as T_g 's.

Tabela 12 – Propriedades térmicas, para o filme da TPU Bayer e nanocompósitos com NT-5, retiradas da segunda corrida de aquecimento.

TPU/MWCNT	T_g ("midpoint") ($^{\circ}\text{C}$)	T_{fus} (no pico) ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta_{fus}H$ (J/g)
TPU	-30	122 / 171	6
CPB 0,01	-30	122 / 169	6
CPB 0,02	-28	122 / 172	5
CPB 0,05	-27	122 / 169	7
CPB 0,1	-27	120 / 169	6
CPB 0,5	-30	123 / 169	4
CPB 1,0	-30	121 / 169	5
CPB 5,0	-28	123 / 169	4
CPB 10,0	-29	122 / 168	4

As imagens de MEV mostram a superfície de fratura do filme do compósito com 0,1% de NT-5 (Figura 43). As imagens que os nanotubos estão recobertos pela matriz, o que sugere boa adesão entre os componentes. De fato, a Figura 43d mostra que os nanotubos estão “costurando” a matriz, característica importante para seu efeito como reforço mecânico. Não são observados regiões com aglomerados de nanotubos (observando apenas em compósitos com concentração de nanotubos superiores a 1% em massa), apenas nanotubos individualmente separados. Essas características foram observadas por outros grupos de pesquisa em compósitos preparados com NTC e PU (HUAN, 2005; CHEN, 2006b; SAHOO, 2007).

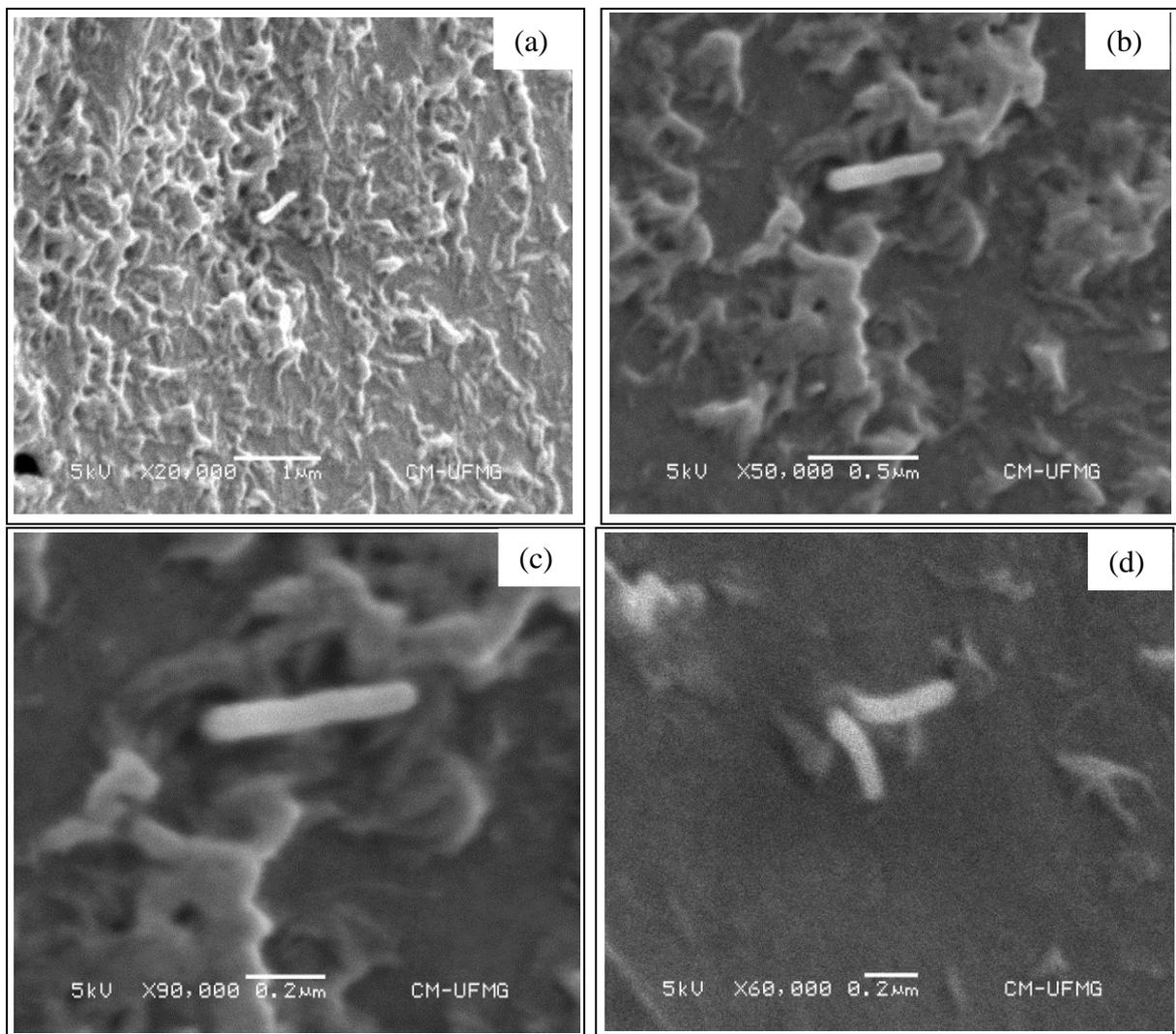


Figura 43 – Imagens de MEV dos compósitos de TPU Bayes com 0,1% de NT-5.

Foram adquiridos espectros na região do infravermelho para os compósitos (Figura 44) no intuito de verificar possível interação nanotubo/matriz através de deslocamentos nos

modos vibracionais de grupamentos característicos da TPU. Para tanto, as principais bandas foram atribuídas e os valores de número de onda comparados com os da TPU pura. No entanto, não foram observadas bandas adicionais ou deslocamentos consideráveis em relação à TPU pura.

Buscou-se realizar o procedimento de deconvolução das bandas descrito no Capítulo 3. Os espectros de infravermelho para os compósitos foram obtidos usando a técnica de HATR, uma vez que os filmes não são transparentes o suficiente para análise por transmissão devido à presença dos nanotubos. Entretanto, na região de deformação axial do grupo N-H a relação sinal/ruído foi desfavorável à análise. Na região de deformação axial C=O, os dados de deconvolução não permitiram nenhuma informação conclusiva.

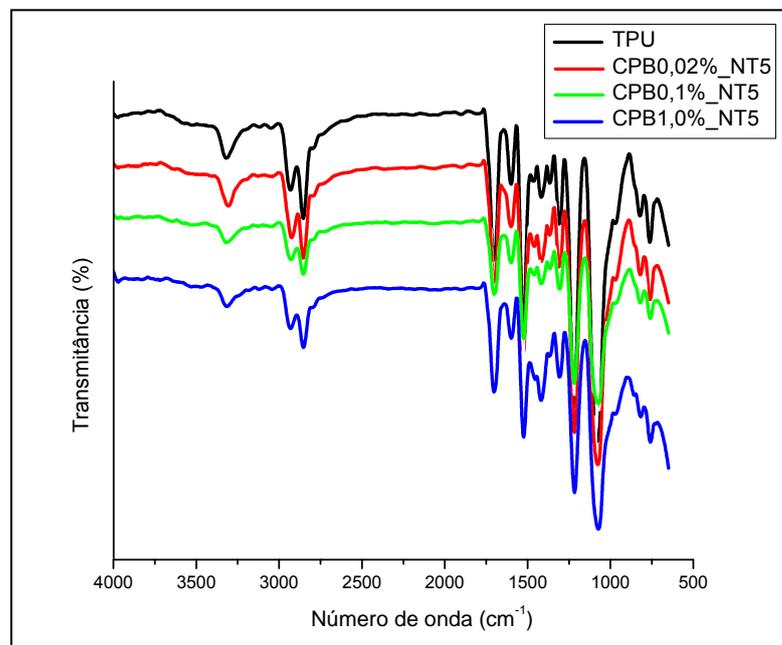


Figura 44 – Espectro de Infravermelho da TPU e dos compósitos com o NT-5.

Como os dados de infravermelho não permitiram a verificação de interação nanotubo/matriz, foram realizados estudos dos compósitos preparados com o NT-5 através da espectroscopia Raman. Na Figura 45 estão presentes os espectros dos compósitos 0,5, 1,0 e 5,0% em massa de nanotubo juntamente com os espectros Raman do NT-5 e da TPU.

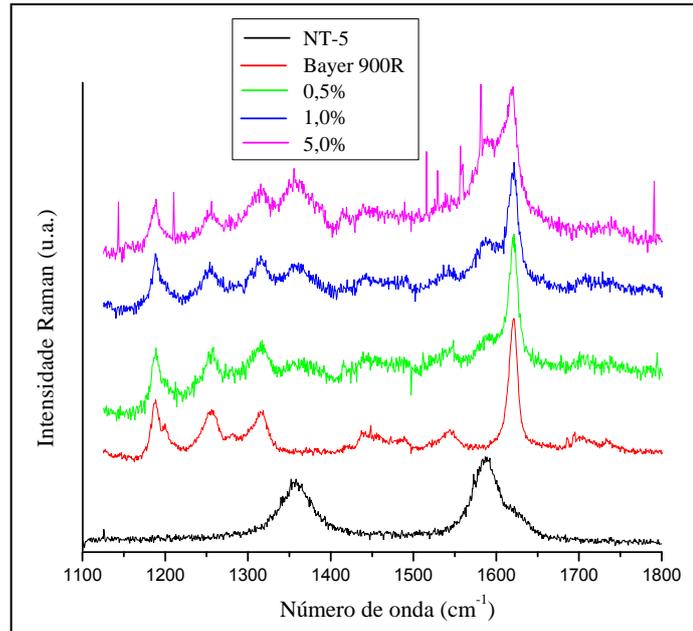


Figura 45 – Espectro Raman da TPU, NT-5 e compósitos.

Os espectros de Raman dos compósitos apresentam bandas característica da poliuretana Bayer juntamente com as bandas característica dos NTC. Sendo assim, pode-se verificar a presença de nanotubo do carbono na matriz polimérica, e o recobrimento dos nanotubos pelo polímero como discutido por Silva e colaboradores (SILVA, 2011), ao estudar o espectro Raman de compósitos MWCNT/TPU. Devido à presença de ruídos não foi possível inferir sobre a interação nanotubos/matriz via deslocamentos das bandas relativas ao nanotubo (embora a banda G, mais sensível a presença de interações parece apresentar pequenos deslocamentos de cerca de 5cm^{-1}).

Os resultados mecânicos obtidos para os compósitos TPU 990R e MWCNT não modificados foram muito promissores e mais expressivos do que os verificados para os compósitos preparados com da poliuretana Huntsman e nanotubos oxidados (NT-5). Por esse motivo, deu-se continuidade aos estudos mecânicos no intuito de avaliar o efeito da funcionalização dos nanotubos nas propriedades dos compósitos preparados com a TPU 990R. De fato, como discutido, existem três principais fatores para uma carga como o NTC reforçar um polímero de forma efetiva: alta razão de aspecto, boa dispersão e eficiência na transferência de tensão quando o material encontra-se sobre solicitação mecânica (consequência de uma interação nanotubos matriz eficaz). Nanotubos modificados com grupos oxigenados, principalmente grupos carboxílicos e fenólicos são mais efetivos na interação com matrizes poliméricas (KARABANOVA, 2012; SCHEIBE, 2010) polares que contenham grupos OH na estrutura, como no caso das TPUs (CHEN, 2006b), uma vez que

interações do tipo ligação de hidrogênio podem ser formadas. Portanto, os novos compósitos foram submetidos ao ensaio de tração.

Exemplo de curvas tensão x deformação são mostradas na Figura 46, enquanto que a Figura 47 são apresentados os valores médios das propriedades mecânicas dos compósitos extraídos dessas curvas.

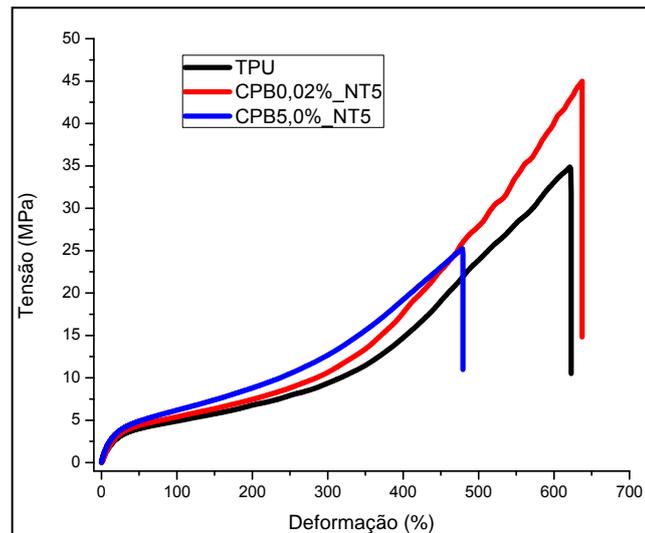


Figura 46 - Curvas de tensão-deformação da poliuretana Bayer e dos compósitos 0,02% (em massa) e 5,0% (em massa) de NT-5.

Analisando o módulo de Young (Figura 46a), nota-se que essa propriedade aumenta com o aumento da concentração dos nanotubos de carbono (como também verificado para os compósitos com os nanotubos não modificados), podendo alcançar valores maiores que duas vezes o da TPU nos compósitos com 5 e 10% em massa de NT-5. Um aumento de 32% pode ser observado no compósito com 0,05% em massa de NT-5. O aumento mais drástico na rigidez dos compósitos preparados com maiores concentrações de nanotubo está mais relacionado à grande quantidade de MWCNT presente na matriz do que com o estabelecimento de uma interface nanotubo/polímero efetiva, fato já verificado para os compósitos TPU Huntsman/NT-5.

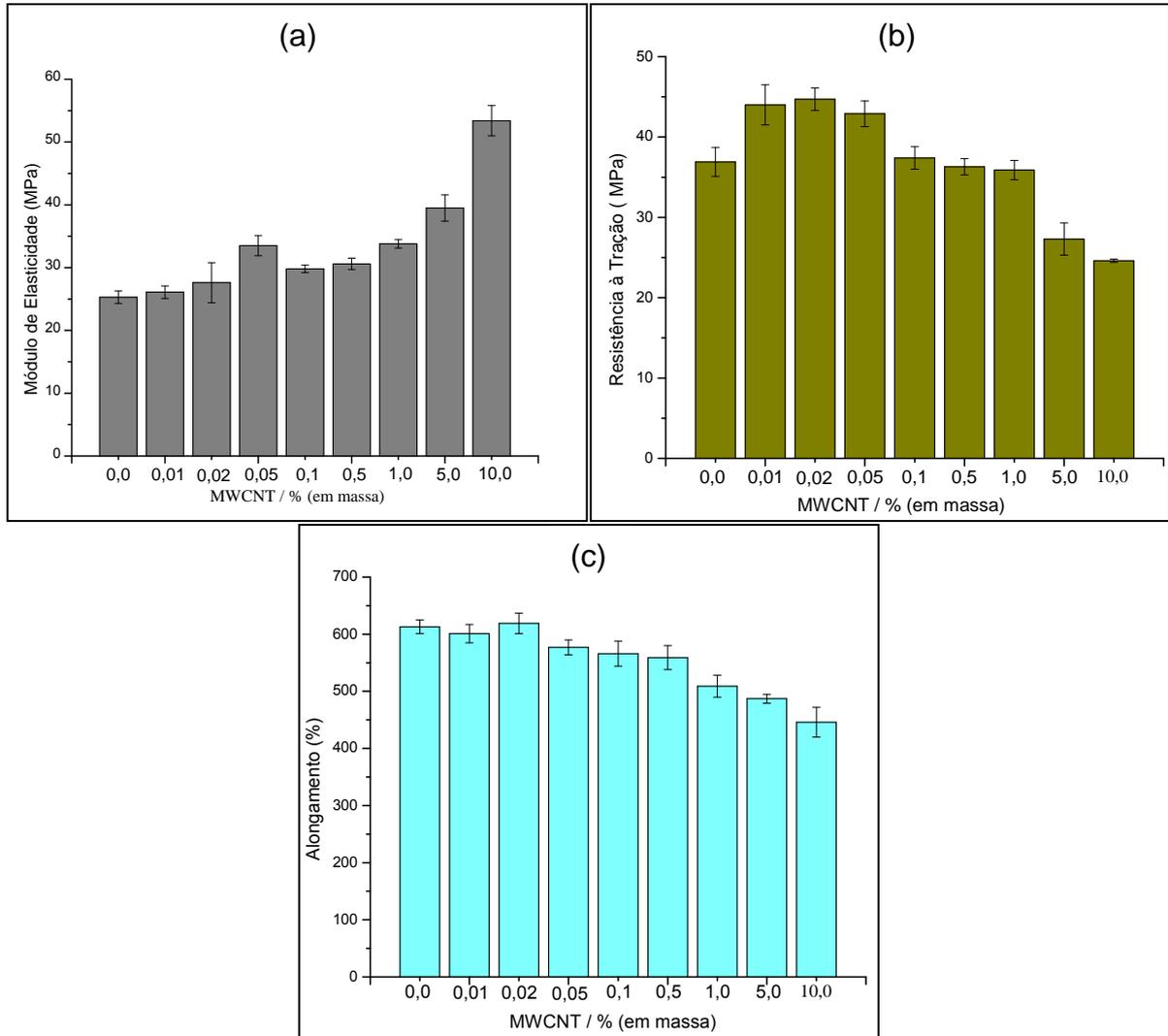


Figura 47 - Efeito comparativo do (a) módulo de elasticidade, (b) resistência à tração e (c) alongamento na força máxima do filme da TPU Bayer e dos compósitos com NT-5.

Quanto à resistência à tração (Figura 47b), pode ser observado que há um aumento dessa propriedade em baixas concentrações de nanotubos (até 0,05% em massa). No compósito com 0,02% de MWCNT houve um aumento de 21% na resistência à tração em comparação à matriz e superior ao observado para o compósito com MWCNT não modificado (na mesma concentração). Nota-se que com concentrações maiores que 1% de nanotubo a resistência à tração dos compósitos reduz em comparação ao filme da poliuretana devido a surgimento de aglomerados de nanotubos que podem atuar como pontos de fratura (BARICK, 2010).

Para os nanocompósitos preparados com o NT-5, verifica-se que o alongamento percentual na ruptura igual à TPU 990R quando concentrações de até 0,02% de nanotubos são utilizadas. A partir de 0,05% em massa ocorre uma ligeira diminuição. Mas mesmo nos compósitos com grandes quantidades de nanotubos (5 e 10% em massa) a diminuição na

ductilidade não é drástica como acontece nos compósitos preparados com a TPU da Huntsman e esse mesmo nanotubo (NT-5). Novamente, a capacidade de alongamento devido aos domínios flexíveis não é comprometida uma vez que a interação dos nanotubos acontece via segmento rígido da TPU (LAVALL, 2010).

Como observado para os compósitos preparados com o nanotubo não modificado, os compósitos com o nanotubo NT-5 apresentam bons resultados mecânicos que são de grande importância para a produção de materiais de alto desempenho, consequência da boa dispersão dos nanotubos na matriz e do estabelecimento de interações nanotubo/segmento rígido da TPU. No entanto, com grau de funcionalização alcançado (cerca de 5%) para os NT-5, ainda não foi possível observar aumentos de propriedades mais significativos que com os nanotubos não modificados.

5.2.3 – Compósitos com Bayer 990R e NT-9

Nessa etapa, novos compósitos foram preparados com nanotubos de carbono oxidados com cerca de 9% de grupos oxigenados, com predominância de grupos fenólicos e carboxílicos.

Como nos casos anteriores, os filmes dos compósitos preparados com o NT-9 foram estudados por termogravimetria. Curvas TG e DTG desses materiais são apresentadas na Figura 48.

A partir das curvas de TG e DTG foram determinadas as temperaturas de cada estágio de degradação com as respectivas perdas de massa, bem como as temperaturas onde a taxa de degradação é máxima (Tabela 13).

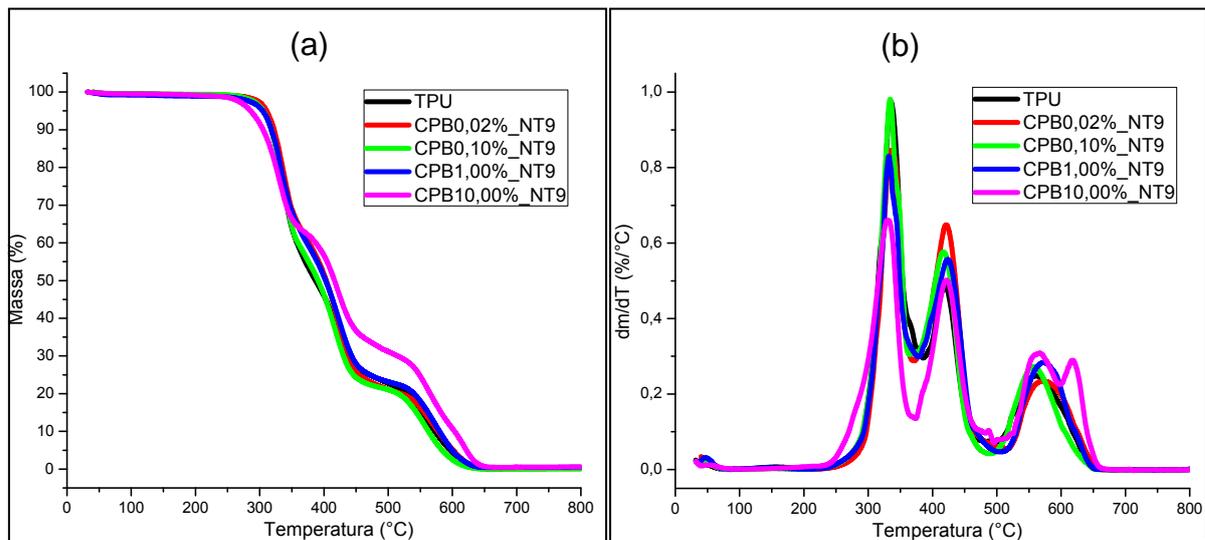


Figura 48 – Curvas (a) TG e (b) DTG do filme da poliuretana Bayer 990R e de alguns compósitos com NT-9

Novamente, o comportamento dos compósitos frente a degradação térmica em atmosfera oxidativa é bem semelhante ao da TPU quando concentrações de até 1% de nanotubos de carbono são empregados. Os compósitos com NT-9 apresentam três estágios de degradação com perdas de massa e as temperaturas de cada estágio semelhante aos dos compósitos com NT-5. Também foi observada a diminuição na perda de massa referente ao estágio de degradação dos segmentos rígidos (primeiro estágio de degradação da TPU) e ligeiro aumento relacionado à degradação dos segmentos flexíveis (segundo estágio). A estabilidade térmica também diminuiu nos compósitos com 5% e 10% de MWCNT como observado para os outros compósitos e descrito por Ciecierska e colaboradores (2013).

Tabela 13 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG dos compósitos com a poliuretana Bayer e NT-9.

TPU/MWCNT	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	Perda de massa (%)	T _{máx} (°C)	Resíduo em 800°C
Branco	313	350	49	335	
	406	441	27	420	
	530	609	24	561	0
0,01	316	347	39	335	
	409	445	41	424	
	553	637	19	616	1
0,02	314	349	38	338	
	403	445	41	422	
	541	621	20	572	1
0,05	318	356	52	341	
	407	441	25	424	
	532	612	22	564	1
0,1	313	348	43	334	
	399	440	34	419	
	527	597	22	557	1
0,5	317	351	41	341	
	406	450	39	425	
	563	635	19	606	0
1,0	311	347	40	332	
	405	448	36	425	
	541	612	23	572	1
5,0	307	347	34	334	
	405	451	39	425	
	561	645	25	623	2
10,0	300	346	37	329	
	402	443	31	422	
	539	628	31	567	1

Como discutido, Bikiaris e colaboradores (2008) constataram que em compósitos CNTs oxidados/polipropileno isotático, os nanotubos modificados por tratamento ácido causavam diminuição da estabilidade térmica da matriz devido a presença de grupos superficiais. Esses autores também verificaram que a temperatura correspondente à perda de massa inicial em todos os nanocompósitos foi progressivamente deslocada para valores mais baixos com o aumento no tempo de tratamento do MWCNT com ácido, ou seja, com o aumento do grau de funcionalização (BIKIARIS, 2008). Embora os grupos superficiais predominantes no nanotubo NT-9 sejam grupos fenólicos, de acordo com os dados de termogravimetria ele possui um grau de funcionalização maior que o NT-5. No entanto, não foi observado diminuição da estabilidade térmica da TPU nos compósitos preparados com baixas concentrações desse nanotubo. Novamente, a adição de pequenas quantidades de nanotubos não prejudica as propriedades térmicas do polímero, mesmo que o nanotubo esteja mais oxidado.

As curvas DSC dos compósitos com NT-9 são mostradas na Figura 49, para efeito de comparação, a curva do filme da poliuretana também está presente. A partir desses dados determinou-se a temperatura de transição vítrea, as temperaturas e a entalpias de fusão de cada amostra (Tabela 14).

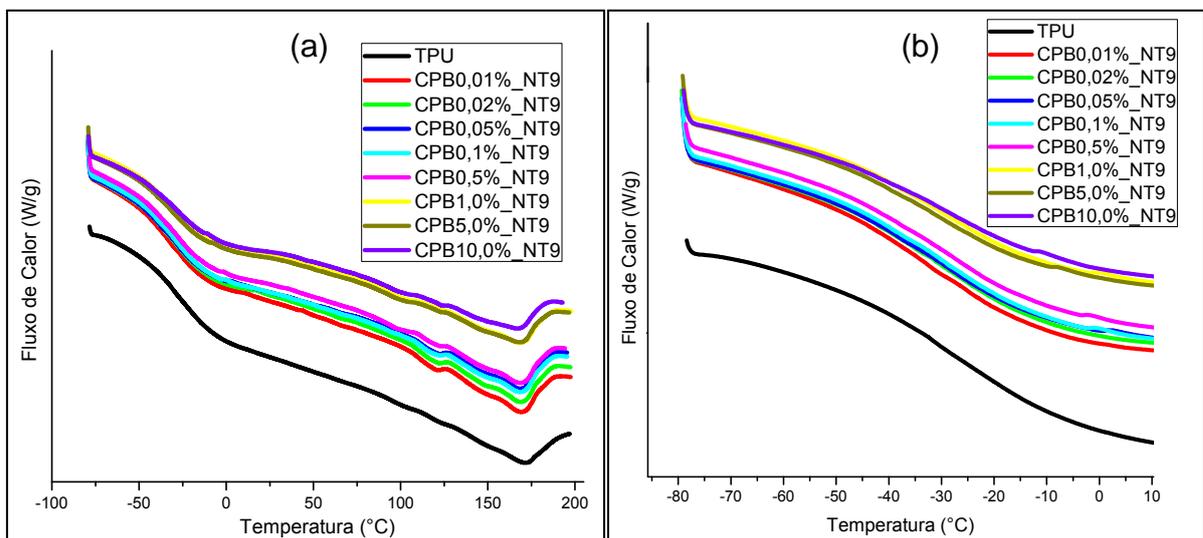


Figura 49 - Curva DSC da segunda corrida de aquecimento para o filme da TPU Huntsman e dos compósitos com o NT-9 (a). Em (b) destaque para as T_g 's

Tabela 14 – Propriedades térmicas, para o filme da TPU Bayer e nanocompósitos com NT-9, retiradas da segunda corrida de aquecimento.

TPU/MWCNT	T _g ("midpoint")(°C)	T _{fus} (no pico) (°C)	Δ _{fus} H (J/g)
TPU	-30	122 / 171	6
CPB 0,01	-33	120 / 169	7
CPB 0,02	-30	120 / 169	6
CPB 0,05	-28	121 / 169	6
CPB 0,1	-30	117 / 169	5
CPB 0,5	-27	122 / 169	5
CPB 1,0	-31	123 / 169	5
CPB 5,0	-31	123 / 169	5
CPB 10,0	-30	123 / 167	4

A partir dos resultados de DSC para os compósitos TPU/NT-9, verifica-se que mesmo com o aumento do grau de funcionalização dos nanotubos de carbono não há indícios de sua interação com os segmentos flexíveis da TPU (na faixa de concentração estudada 0,01-10% em massa de MWCNT). Como para os compósitos preparados com o NT-5, nenhuma inferência sobre a interação nanotubo/TPU pode ser feita em relação aos eventos de ordenamento de longo alcance das cadeias dos segmentos rígidos.

Como os experimentos empregando a técnica de DSC não permitiram a visualização da temperatura de transição vítrea relacionada à fase amorfa dos segmentos rígidos, a técnica de espectroscopia de vida média do pósitron (EVMP) foi utilizada na tentativa da determinação dessa T_g, bem como para verificar possíveis variações no seu valor pela preparação de compósitos com diferentes concentrações de nanotubos de carbono. Para tanto, os experimentos foram realizados em função da temperatura na faixa entre 35 e 80 °C.

Os dados de EVMP (Figura 50) indicam que tanto o parâmetro relacionado às dimensões dos volumes livres (τ_3 - tau3) como o ligado à concentração de volumes livres (I_3 - não mostrado na Fig. 50) aumentam com a temperatura. Isso é esperado, uma vez que a movimentação dos segmentos da cadeia polimérica (movimentação segmentacional) aumenta com a temperatura (principalmente acima da T_g) e isso acarreta o aumento tanto na quantidade quanto nas dimensões dos volumes livres. No entanto, o parâmetro τ_3 mostra uma inflexão na temperatura de transição vítrea. Isso é observado tanto no polímero puro quanto para os compósitos preparados (Figura 50), o que permitiu avaliar a T_g.

Pelos dados de EVMP (Fig. 50), foi possível verificar que com o aumento da concentração de nanotubos funcionalizados (NT-9) nos compósitos, há uma variação da T_g dos segmentos rígidos da TPU 990R para valores mais altos. Em um estudo realizado pelo nosso grupo de pesquisa para verificar a influência de NTCs nas propriedades elétricas de

compósitos preparados com a TPU 990R e nanotubos de carbono de paredes múltiplas não modificados, também foi verificado a variação dessa Tg. No entanto, houve uma diminuição dessa temperatura com o aumento na concentração de nanotubos. Os nanotubos utilizados naquele trabalho eram MWCNT não modificados com cerca de 46% de contaminantes (carbono amorfo e partículas metálicas de catalisador) (LAVALL, 2010).

Pelos resultados de DSC e EVMP, verificou-se que nos nanocompósitos preparados com a TPU da Bayer e o NT-9 ocorre interação dos nanotubos apenas com os segmentos rígidos do polímero. Pelos dados levantados pelo nosso grupo, acredita-se que o mesmo acontece nos outros compósitos sintetizados com a TPU 990R.

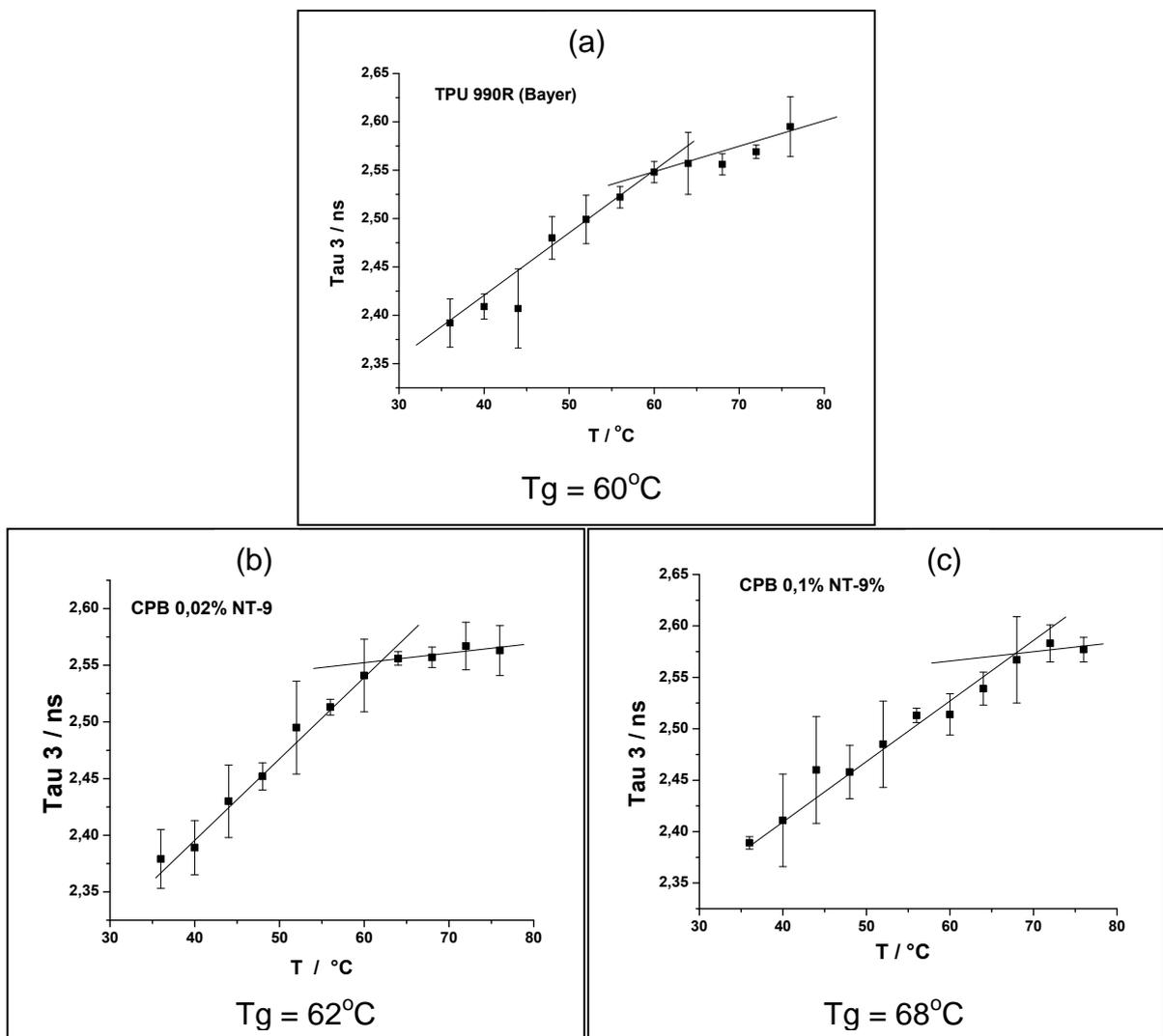
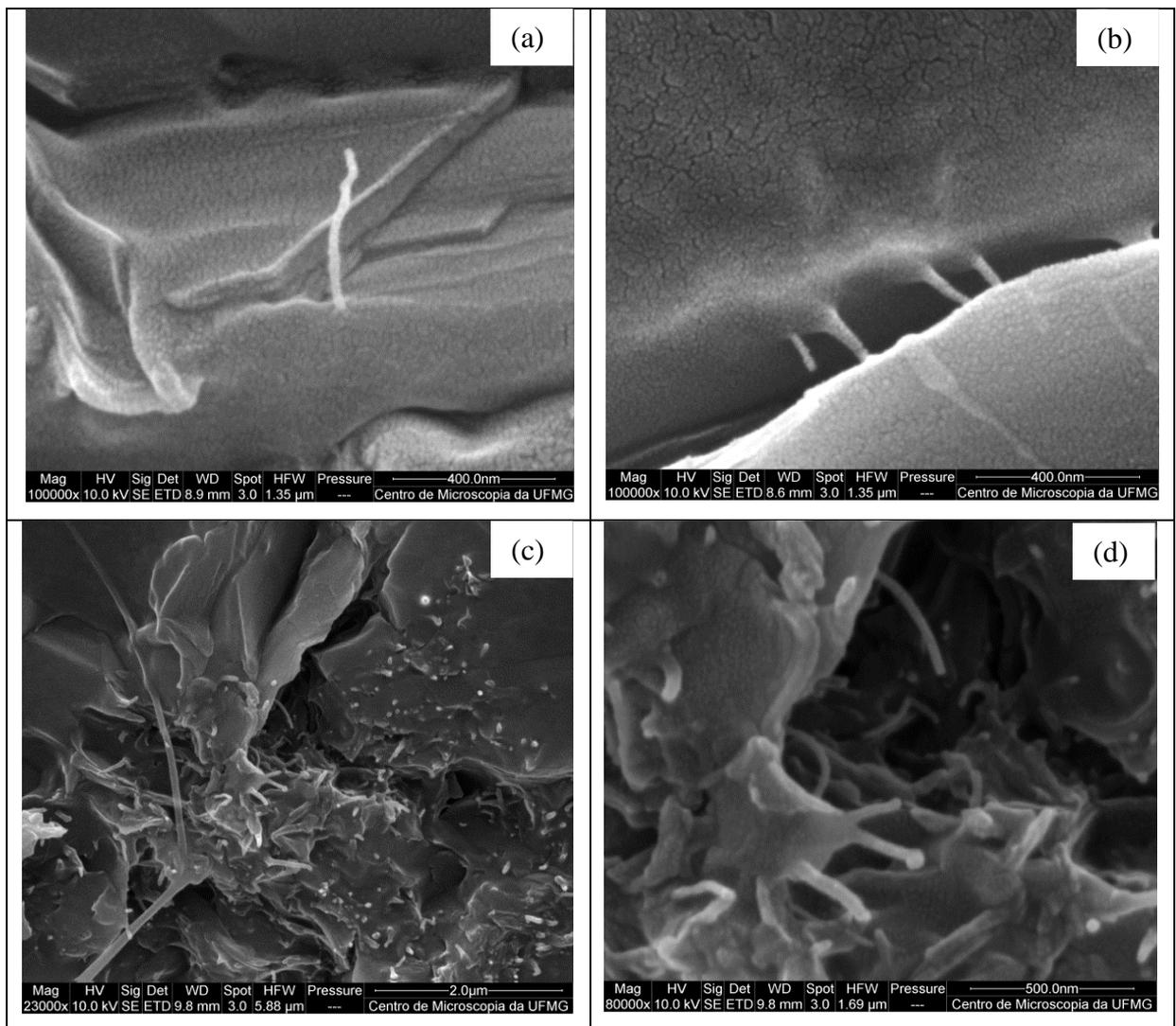


Figura 50 - Avaliação da evolução do parâmetro Tau3 com a temperatura: exemplo do polímero puro e compósitos com 0,02 e 0,1% (em massa) de MWCNT (NT-9).

As imagens a secção transversal da fratura dos compósitos obtidas por MEV mostram a extensão da dispersão dos nanotubos na matriz polimérica (Figura 51). As imagens obtidas

revelam tanto MWCNT isolados quanto aglomerados (em concentrações maiores de nanotubo) na matriz polimérica. Os nanotubos são revestidos pela poliuretana, mostrando boa adesão, resultado da interação interfacial estabelecida entre nanotubo/matriz, o que possibilita obtenção de propriedades mecânicas melhorada. Essa afirmação pode ser reforçada pela constatação de que quando o material é fraturado observa-se nanotubos embebidos na matriz e até alguns quebrados, mas em nenhuma imagem há indício de nanotubos que foram arrancados totalmente da matriz. Isso também foi verificado por outros pesquisadores como indício de boa adesão nanotubo/matriz (CHEN, 2006b; SAHOO, 2007).



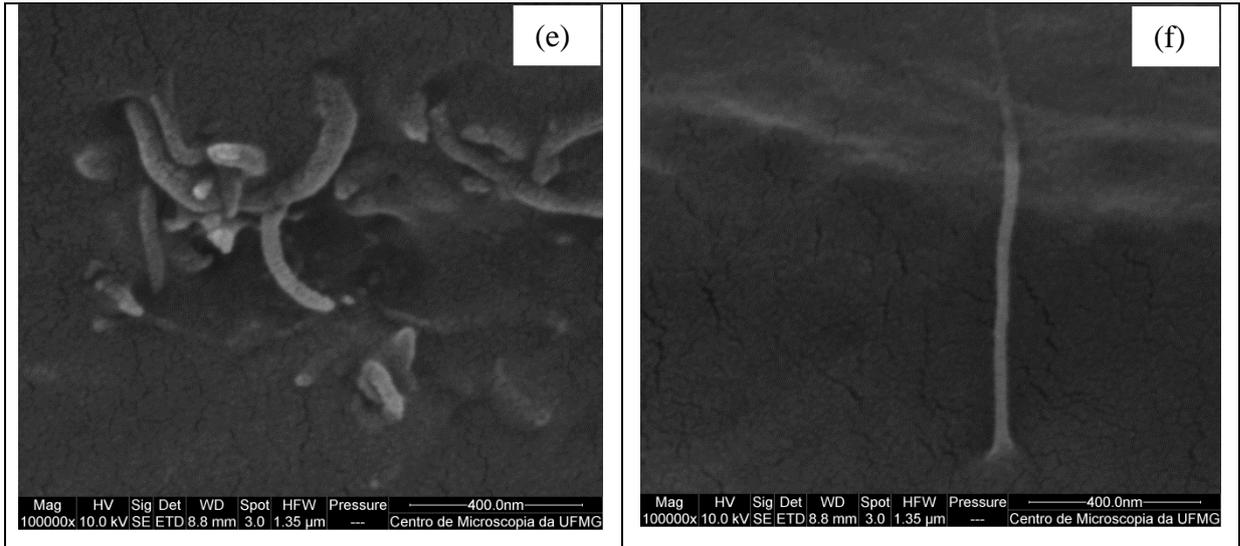
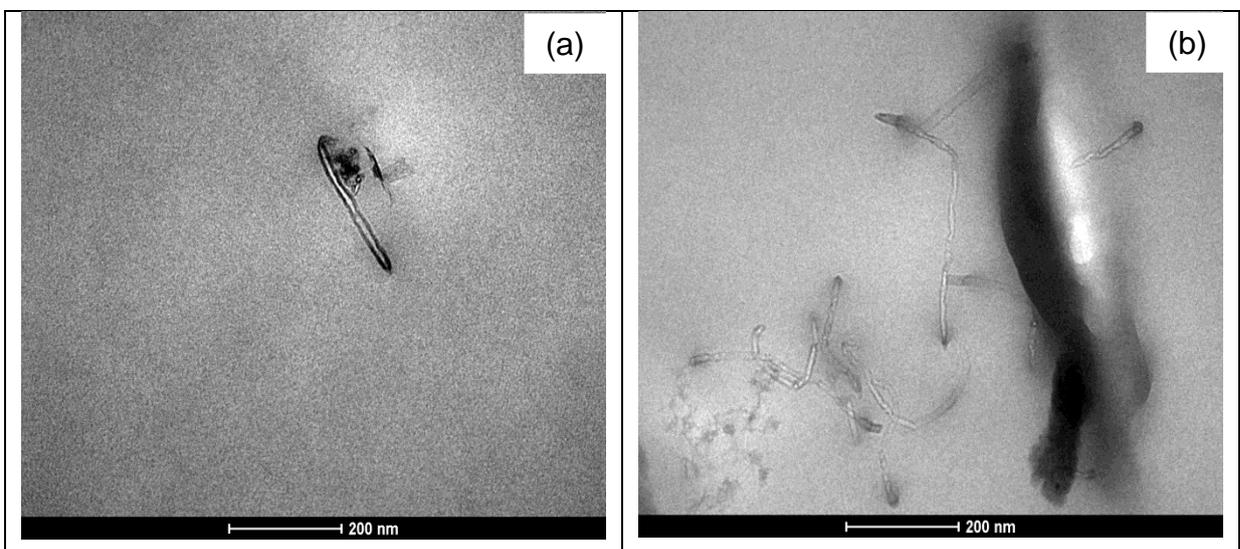


Figura 51 – Imagens de MEV dos compósitos de TPU Bayer com (a-b) 0,02%, (c-d) 0,05% e (e-f) 1,0% de NT-9.

Imagens de MET de alguns compósitos são apresentadas na Figura 52. Essas imagens foram obtidas após corte bem fino do filme preparado por “casting” empregando a técnica de crio-microtomia. É possível verificar com mais detalhes o que foi constatado por MEV. Há uma dispersão nanométrica eficiente dos MWCNTs, com formação de redes de nanotubos “costurando” a matriz o que é um indicativo de boa adesão.

A modificação covalente da superfície dos nanotubos favorece a dispersão adequada na suspensão líquida e conseqüentemente no nanocompósito sólido (como indicado pelas imagens apresentadas), além de proporcionar uma interação nanotubo/matriz efetiva que possibilitará a transferência de tensão nessa interface durante uma sollicitação mecânica, o que é imprescindível para que ocorra reforço mecânico eficiente da TPU (ganho de propriedades mecânicas).



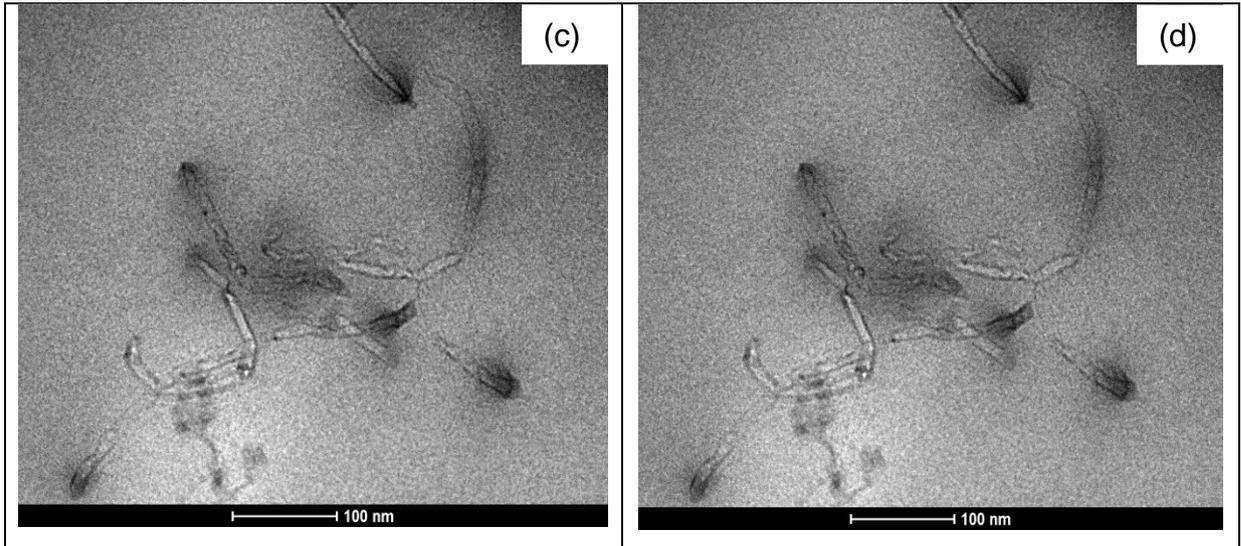


Figura 52 – Imagens de MET dos compostos de TPU Bayer com (a) 0,02%, (b,c,d) 1,0% de NT-9.

Foram feitas análises dos nanotubos por espectroscopia vibracional na região do infravermelhos. Pelos espectros de IV dos nanocompostos com TPU e NT-9 (Figura 53) verifica-se que não há nenhuma banda adicional ou deslocamento considerável em relação a TPU pura. Novamente os procedimentos de deconvolução não foram conclusivos na verificação da interação nanotubos/matriz.

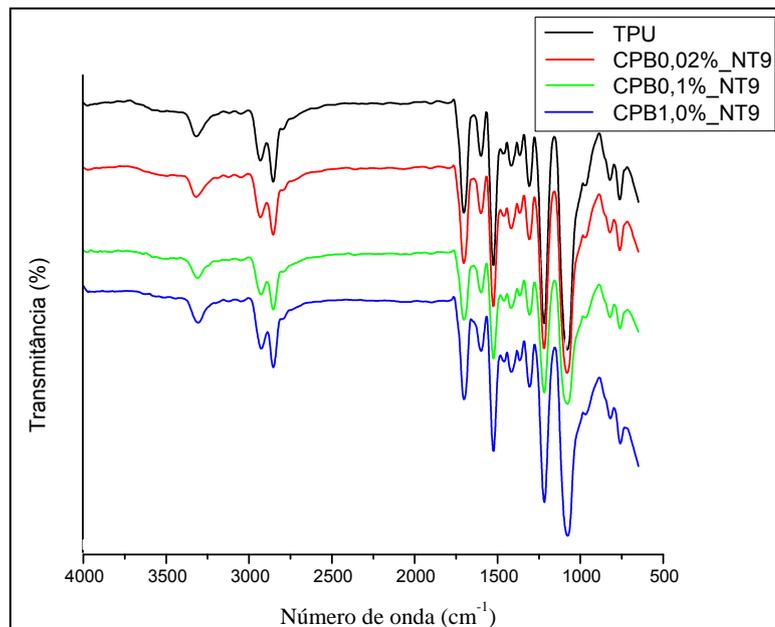


Figura 53 – Espectro de Infravermelho da TPU e dos compostos com o NT-9

Com o intuito de se investigar melhor possíveis interações nanotubo/matriz, foi realizado estudo dos compostos por espectroscopia Raman. Os espectros são mostrados na

Figura 54. Analisando os espectros de Raman dos compósitos com NT-9 pode-se observar as bandas características da TPU (exemplo: 1315, 1544 e 1621 cm^{-1}) e bandas característica do nanotubo (banda D em 1360 cm^{-1} , banda G em 1587 cm^{-1} e banda G' em 2709 cm^{-1}). Nota-se que houve um leve deslocamento da banda G' do nanotubos nos compósitos. Esse deslocamento das bandas reflete o grau de dispersão do NTC na matriz e a interação MWCNT/TPU (NAUMENKO, 2012).

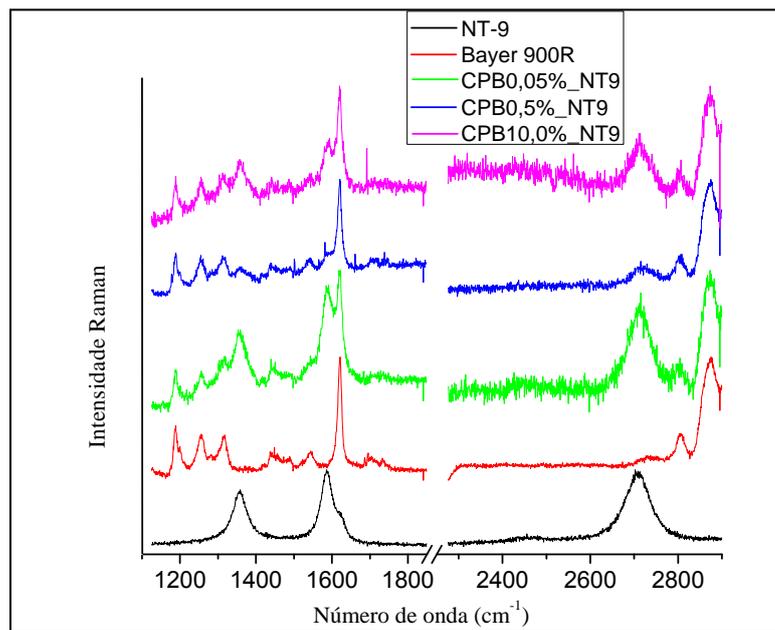


Figura 54 – Espectro Raman da TPU, NT-9 e compósitos

Em 1992, OLIVER E PHARR criaram um método que consiste na determinação da área projetada de uma impressão residual deixada por um indentador (Figura 55) na superfície de um filme considerando curvas de força (carga) aplicada. Essas curvas relacionam a força aplicada em função da profundidade de penetração no material durante o ensaio. Quando o indentador atinge a força máxima do ensaio é possível estimar a área deformada. O quociente entre a carga aplicada e a área de indentação determina a dureza da amostra. Pode-se medir ainda rigidez, definida como a força de carga dividida pela profundidade da penetração. O deslocamento da ponta do indentador segue um caminho diferente de quando a carga é aplicada em comparação quando ela é retirada, e uma histerese considerável pode ser encontrada nas curvas de nanoindentação. Isto significa que a interpretação dos resultados é menos evidente do que para experimentos em grande escala (OLIVER, 1992; TILLEY, 2004).

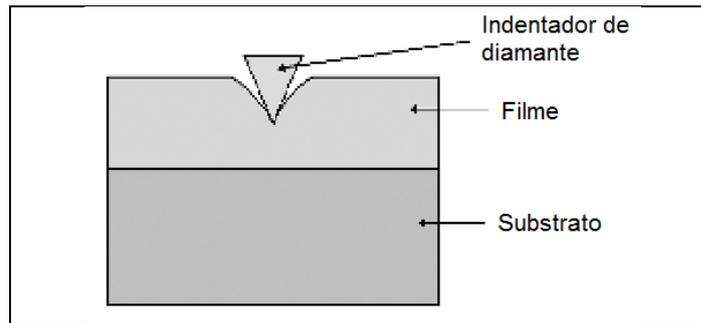


Figura 55 – Desenho esquemático de um nanoindentador (TILLEY, 2004).

Ensaio de nanoindentação foram realizados em algumas amostras com o objetivo de determinar a dureza e o módulo de elasticidade dos compósitos TPU/MWCNT (Fig. 56). Com essa técnica é possível a determinação dessas propriedades em quase todos os tipos de matérias sólidos em uma escala muito pequena, com a vantagem de que as propriedades podem ser medidas enquanto o filme está ligado a um substrato (HO, 2005). É uma técnica de ensaio não-destrutiva, havendo possibilidade de realizar um grande número de indentações em diferentes regiões da mesma amostra. As curvas da Figura 56 relacionam a força aplicada (force) em função da profundidade de penetração (Ind).

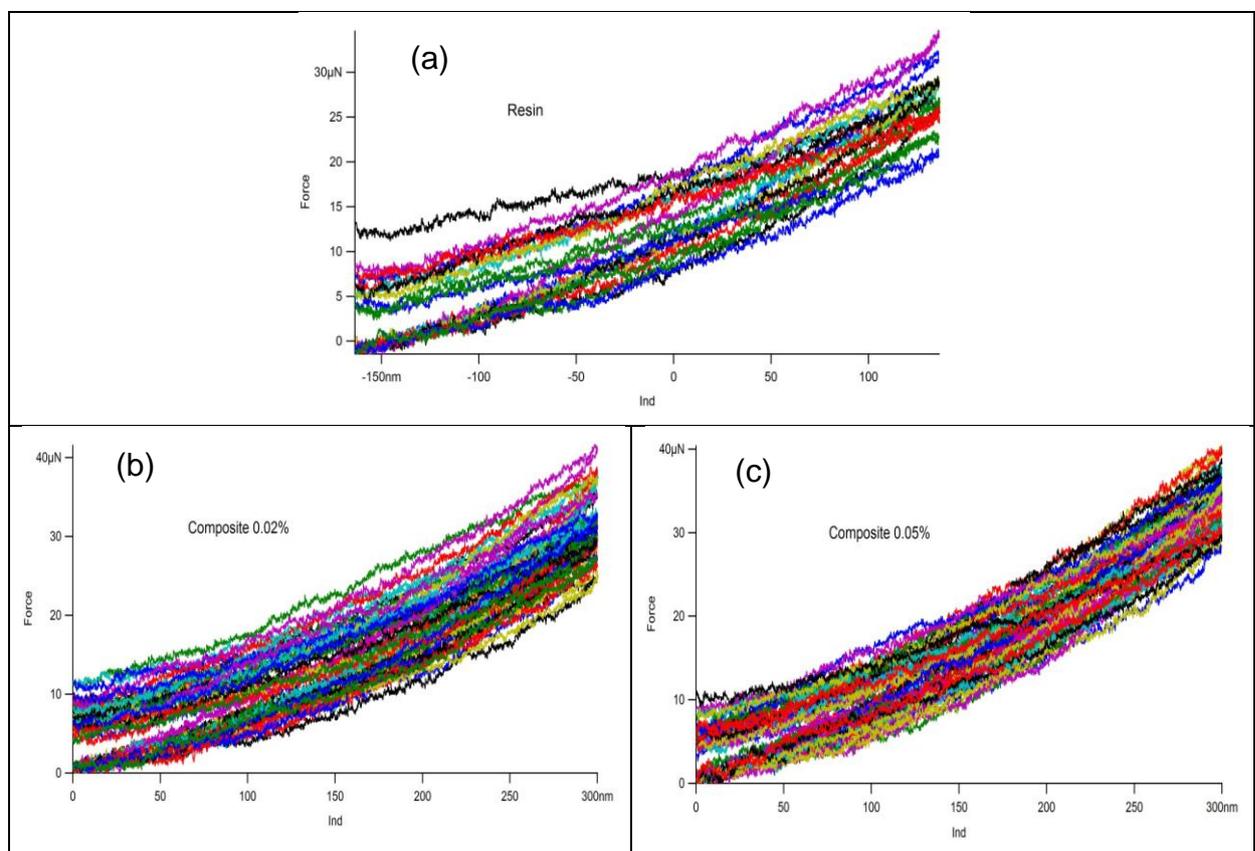


Figura 56 – Curvas de nanoindentação do (a) filme da TPU Bayer e dos compósitos com (b) 0,02% e (c) 0,05% de MWCNT.

A Figura 57 apresenta os valores do módulo de Young medidos para as amostras nanoindentadas.

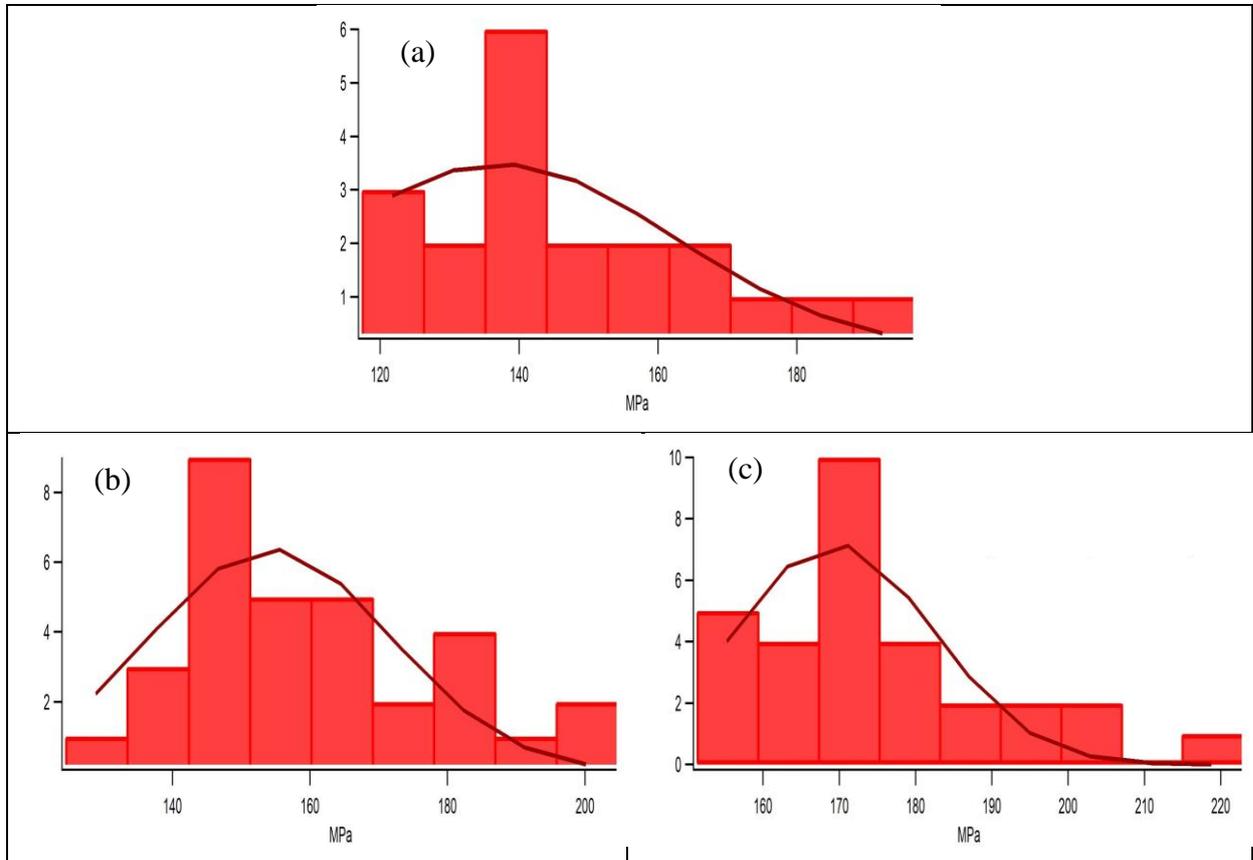


Figura 57 – Histograma do módulo de Young do (a) filme da TPU Bayer e dos compósitos com (b) 0,02% e (c) 0,05% de MWCNT.

Valores médios de dureza e módulo de elasticidade dos compósitos empregadas nos ensaios de nanoindentação podem ser vistos na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores médios de dureza e módulo de elasticidade e os respectivos desvios padrão (média \pm DP).

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Dureza (MPa)
TPU	146,09 \pm 21,40	85,58 \pm 24,78
Compósito 0,02%	159,68 \pm 19,25	87,30 \pm 30,17
Compósito 0,05%	175,13 \pm 16,28	104,85 \pm 30,95

Foi realizado teste estatístico (programa Minilab 15, teste de análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 5%) que mostraram que os valores de módulo diferem entre si (TPU < comp. 0,02% < comp. 0,05%). Para a dureza, a TPU e o compósito

0,02% não diferem significativamente entre si, mas a dureza do compósito 0,05% é maior que a das outras duas amostras. A dureza é uma medida da resistência à penetração, uma vez que para penetrar, ligações químicas devem ser rompidas. Sendo assim, novamente que os compósitos com poliuretana Bayer apresentam propriedades mecânicas diferentes da TPU pura em virtude do reforço causado pelos nanotubos.

É possível observar na Tabela 15 que os valores médios de módulo de Young dos compósitos são maiores em comparação com o da amostra pura e, com o aumento da concentração de nanotubo na amostra essa propriedade mecânica também aumenta. Ou seja, pode-se afirmar que o material fica mais rígido com o aumento da concentração do MWCNT.

As propriedades mecânicas dos filmes dos compósitos preparados com o nanotubo NT-9 foram avaliadas por ensaios de tração. Na Figura 58 são mostradas curvas de tensão x deformação para a TPU e alguns compósitos. Os valores médios obtidos para as propriedades mecânicas são apresentados nos gráficos de barras da Figura 59, juntamente com o desvio observado para medidas de seis corpos de prova de cada amostra.

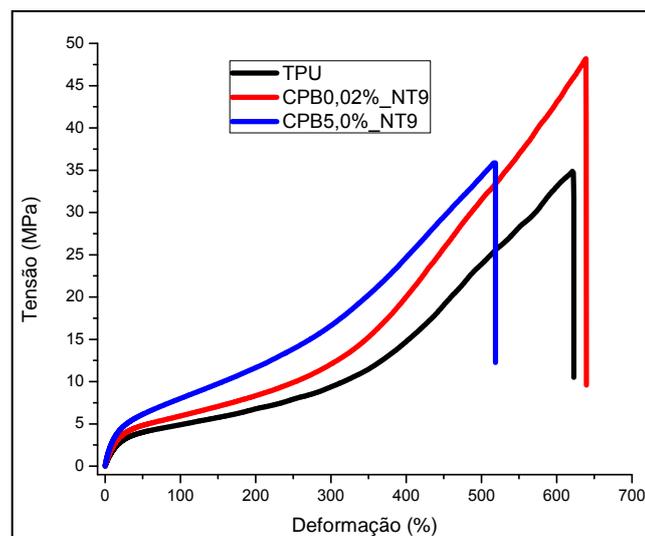


Figura 58 - Curvas de tensão-deformação da poliuretana Bayer e dos compósitos 0,02% (em massa) e 5,0% (em massa) de NT-9.

Como verificado para os compósitos preparados anteriormente com a TPU 990R e diferentes nanotubos (não modificado e modificado com 5% de grupos oxigenados), os materiais obtidos com os nanotubos NT-9 possuem valores de módulo de elasticidade superiores ao da matriz não reforçada (Fig. 59a). Aumentos da ordem de 21-25% são observados para compósitos com baixa concentração de nanotubos (0,01 a 0,05%). Isso indica maior rigidez desses materiais em relação à TPU 990R. Novamente, há um aumento mais

drástico na rigidez dos compósitos com maiores concentrações de nanotubo devido a grande quantidade de uma carga que possui alto módulo de elasticidade.

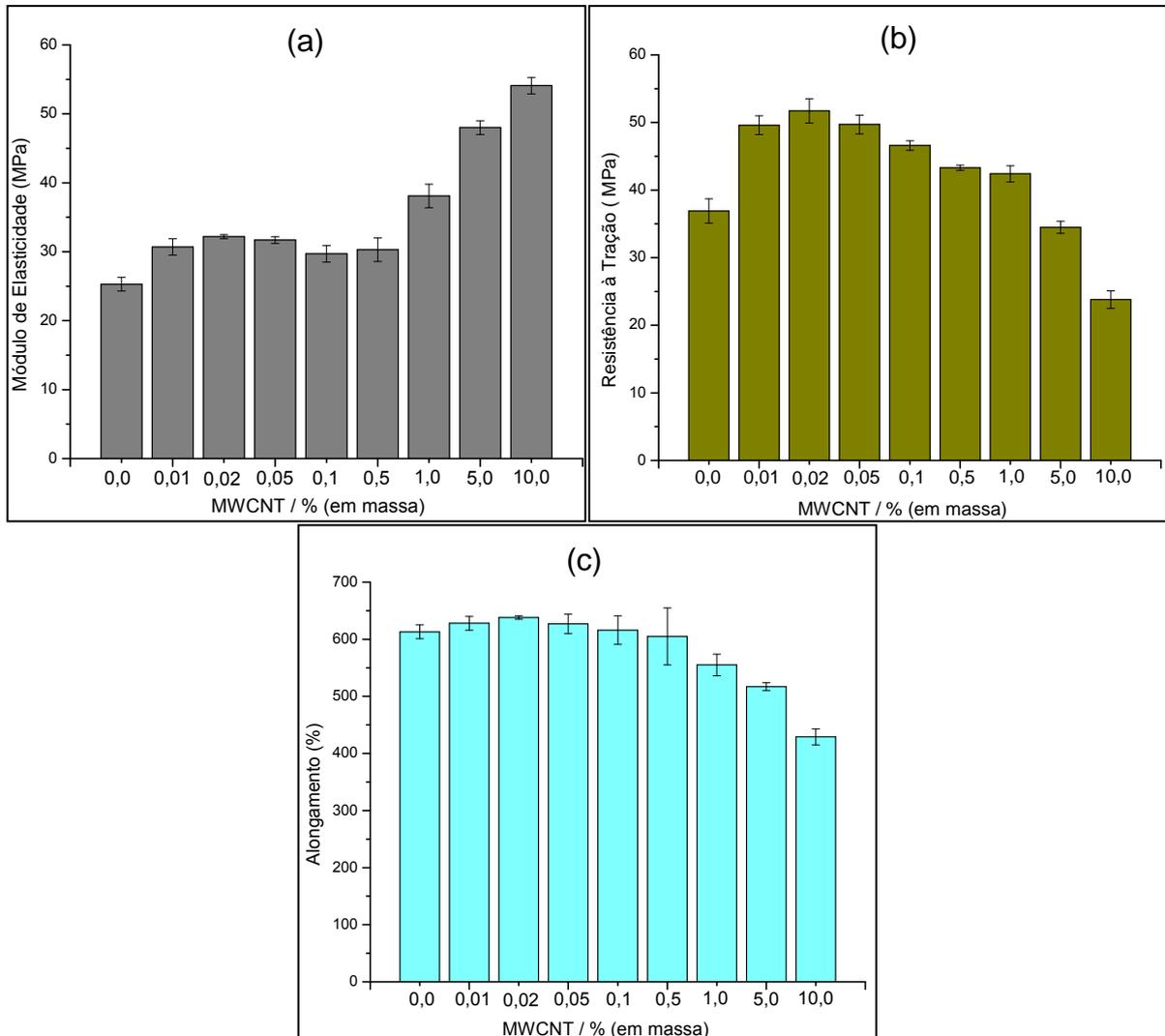


Figura 59 - Efeito comparativo do (a) módulo de elasticidade, (b) resistência à tração e (c) alongamento na força máxima do filme da TPU Bayer e dos compósitos com NT-9.

Esses compósitos com o NT-9 possuem valores de resistência à tração superiores, não só em comparação a matriz, mas também em relação aos demais compósitos. Aumentos da ordem de 37% em relação à matriz não reforçada foram obtidos para compósitos com 0,01 a 0,05% de NT-9. Nos compósitos com concentrações de 5% e 10% de nanotubos, há redução da resistência à tração para valores menores que a da matriz de TPU devido à presença dos aglomerados de nanotubos que atuam como pontos de fratura.

Para os compósitos preparados com concentração de até 0,5% de NT-9, o alongamento percentual na ruptura é igual (e em alguns casos ligeiramente superior) ao observado para a TPU 990R. A partir de 1% em massa de NT-9, verifica-se uma ligeira diminuição. Como

destacado para os materiais preparados com o NT-5 e a TPU da Bayer, nos compósitos com grandes quantidades de nanotubos (5 e 10% em massa) a diminuição na ductilidade não é drástica como acontece nos compósitos preparados com a TPU da Huntsman.

Os compósitos obtidos com a TPU 990R e o NT-9 apresentam propriedades mecânicas superiores, principalmente em baixas concentrações de carga, devido a fatores como boa dispersão em escala nanométrica dos nanotubos (imagens de MET mostram nanotubos individuais permeando a matriz polimérica) e interação nanotubo/matriz que proporcionou transferência de tensão adequada entre o nanotubos e a TPU (devido à interação dos nanotubos com os segmentos rígidos da 990R, inferido pelos dados de EVMP). O procedimento adotado para modificação da superfície dos nanotubos (tratamento ácido) originou MWCNTs oxidados com um grau de funcionalização (cerca de 9% de acordo com os dados de TG) apropriado e com grupos (carboxílicos e fenólicos) que proporcionaram a interação desejada com a matriz (provavelmente via ligação de hidrogênio) sem grande comprometimento da razão de aspecto (razão entre o comprimento e diâmetro dos nanotubos). O aperfeiçoamento das propriedades mecânicas da matriz obtida no nanocompósito com apenas 0,02% de NT-9 (aumento de 27% no módulo e 40% na resistência à tração sem perda de ductilidade) é um resultado que demonstra o seu potencial para o preparo de materiais de alto desempenho.

Para efeito de comparação, os resultados mecânicos dos diferentes MWCNT com a poliuretana Bayer foram agrupados na Figura 60.

Embora os valores para propriedades como módulo de elasticidade e alongamento percentual na ruptura sejam significativos, fica evidente pela Figura 60 que os nanotubos funcionalizados com 9% de grupos oxigenados (e com predominância de grupos carboxílicos e fenólicos) exercem influência mais expressiva na resistência à tração. Através do esquema apresentado na Figura 59, esse comportamento será discutido com base nos resultados obtidos e informações levantadas da literatura.

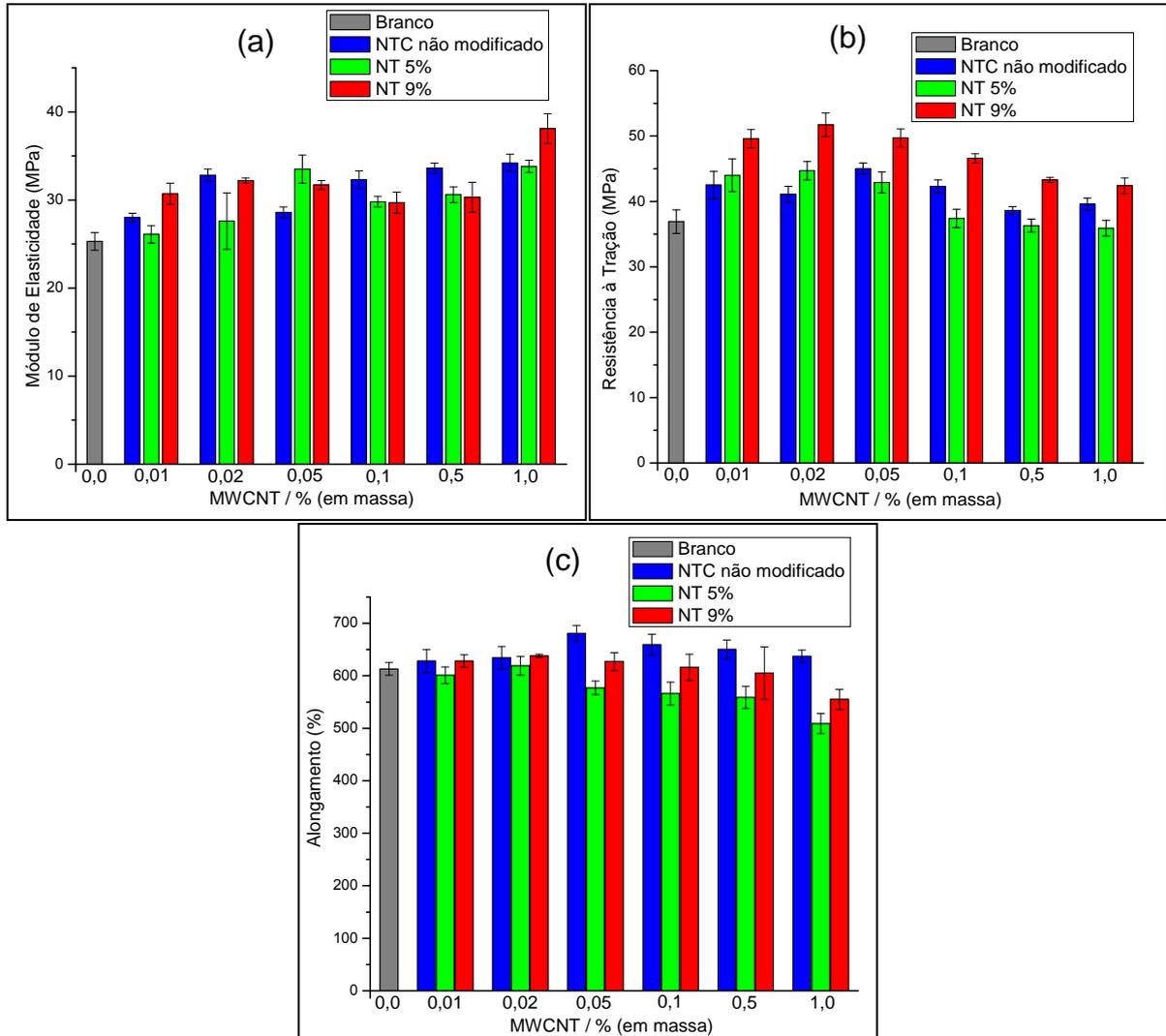


Figura 60 - Efeito comparativo do, (a) módulo de elasticidade (b) resistência à tração e (c) alongamento na força máxima do filme da TPU Bayer e dos compósitos com diferentes MWNTC.

Na Figura 61a, quando nenhuma tensão é aplicada, o compósito mantém a estrutura enovelada de menor energia (e maior entropia) observada para os polímeros (no esquema, os nanotubos estão embebidos na matriz polimérica como mostrado nas imagens de MET da Fig. 52). No início do ensaio de tração, quando o material começa a ser submetido a uma força relativamente pequena (deformação elástica) (Fig. 61b), as moléculas dos segmentos flexíveis começam a se alongar, interações intermoleculares entre as cadeias se estendem/rompem e elas começam a adotar uma conformação estendida. Isso tende a diminuir a entropia conformacional do sistema e o material tende a apresentar uma resistência ao alinhamento, uma rigidez (dada pelo módulo de elasticidade). No compósito, os nanotubos estão individualmente dispersos formando uma estrutura em rede e embebidos na matriz, aumentando assim a rigidez (valores do módulo de elasticidade entre os compósitos

preparados com nanotubos não modificados e modificados com 5 e 9% de grupos oxigenados são próximos). À medida que a força vai aumentando, o material se estende cada vez mais (região plástica). Como não há interação forte entre os nanotubos/segmentos flexíveis (responsáveis pelo grande alongamento da TPU), os nanotubos não restringem a mobilidade desses segmentos e o alongamento (ductilidade) não é alterado (em concentrações menores que 1% de nanotubos). Quando as cadeias poliméricas não mais conseguem acomodar a tensão, os domínios rígidos se deformam (Fig. 61c) e o material se rompe. Como a interação nanotubo/segmento rígido parece ser mais intensa, o compósito consegue suportar uma tensão maior que na matriz não reforçada antes de se romper.

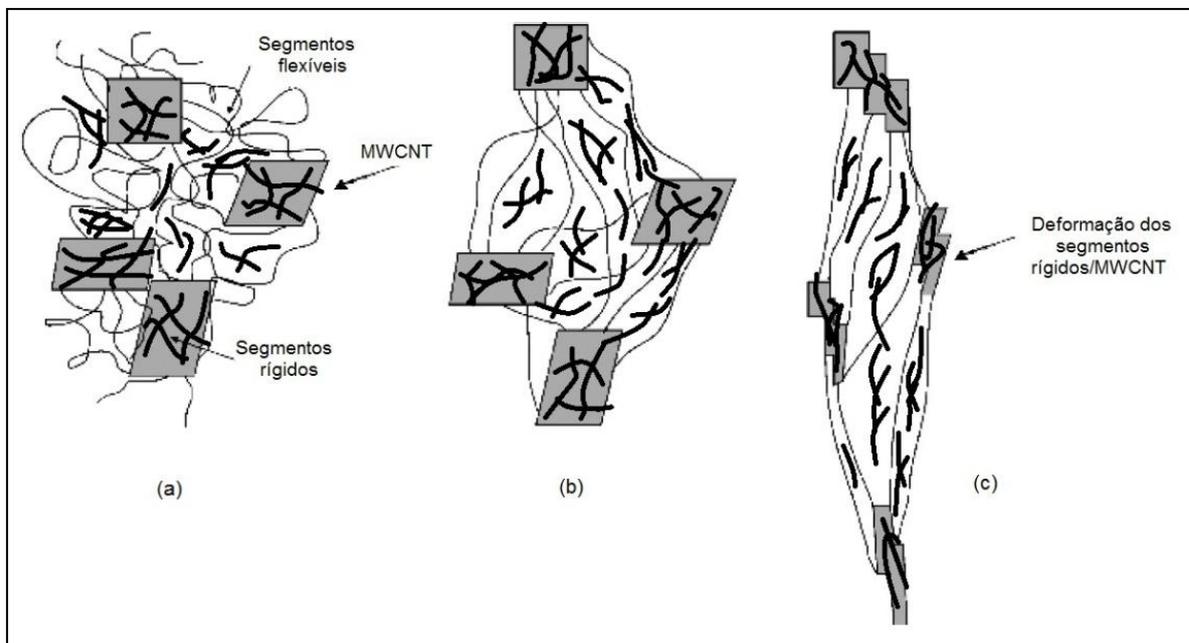


Figura 61 – Representação esquemática do comportamento dos nanocompósitos TPU 990R/MWCNT frente ao ensaio de tração. (a) Material antes do ensaio. (b) Quanto tensionado na região elástica, as cadeias das regiões flexíveis inicialmente se estendem. (c) Quando as cadeias do polímero já não podem acomodar a tensão, os segmentos flexíveis/MWCNT se deformam e o material se rompe. (Adaptado de TILLEY, 2004).

5.3 – Avaliação da influência dos ácidos fúlvicos nas propriedades mecânicas de compósitos TPU/MWCNT oxidado

Pelos resultados anteriores, foi possível constatar que a modificação covalente da superfície dos nanotubos de carbono é uma estratégia importante para o prepara de compósitos poliméricos de alto desempenho, uma vez que a adição de grupos funcionais ao longo da cadeia dos nanotubos minimiza a interação tubo-tubo (repulsão de grupos com mesma carga) além de proporcionar a interação com grupos funcionais presentes na TPU (BARICK, 2010; KARABANOVA, 2012). Como discutido anteriormente, após o tratamento

ácido, os nanotubos podem apresentar uma variedade de grupos funcionais, além da formação de fragmentos poliaromáticos oxidados (devido à quebra parcial da camada externa do tubo) conhecidos como ácidos fúlvicos ou debris (AF) (HANELT, 2011).

Os ácidos fúlvicos apresentam adsorvidos nas cadeias dos nanotubos de carbono, interagindo por ligações $\pi - \pi$. A presença dos AF acarreta um aumento na estabilidade de dispersão dos CNT em diferentes solventes (KIM, 2012b). Esses ácidos são removidos dos nanotubos de carbono em soluções alcalinas fortes como o NaOH, devido a introdução de uma carga negativa sobre os grupos funcionais, promovendo uma repulsão inter e intra molecular envolvendo os AF e os CNT ionizados (KIM, 2012b; WANG, 2009).

Com a remoção desses fragmentos poliaromáticos adsorvidos, os grupos oxigenados remanescentes na superfície dos nanotubos estão ligados covalentemente. Existem questionamentos na literatura sobre a influência dos ácidos fúlvicos nas propriedades mecânicas de compósitos poliméricos preparados com nanotubos oxidados por tratamento ácido (VERDEJO, 2006; KARABANOVA, 2012), uma vez que na grande maioria dos estudos não há remoção desses fragmentos (BARICK, 2010; CHEN, 2006a; XIONG, 2006). Num estudo recente, Karabanova e colaboradores (2012) prepararam compósitos PU/MWCNT empregando nanotubos oxidados por tratamento ácido (com remoção de ácidos fúlvicos) e nanotubos modificados por interação não-covalente com hemina. Esses pesquisadores verificaram que nos compósitos preparados com os nanotubos oxidados havia ligação covalente nanotubos/matriz, uma vez que estes apresentavam propriedades mecânicas superiores aos compósitos com nanotubos/hemina e sugeriram os ácidos fúlvicos, caso não tivessem sido retirados, iriam afetar negativamente as propriedades mecânicas. Sendo assim, buscou-se contribuir para essa discussão com o estudo das propriedades mecânicas dos compósitos envolvendo poliuretana termoplástica e nanotubos oxidados com e sem a presença dos ácidos fúlvicos.

A análise termogravimétrica foi realizada a fim de investigar o efeito dos ácidos fúlvicos sobre o comportamento de degradação térmica dos nanocompósitos. As curvas de TG e DTG são apresentadas na Figura 62. Os resultados obtidos dessas curvas foram compilados na Tabela 16.

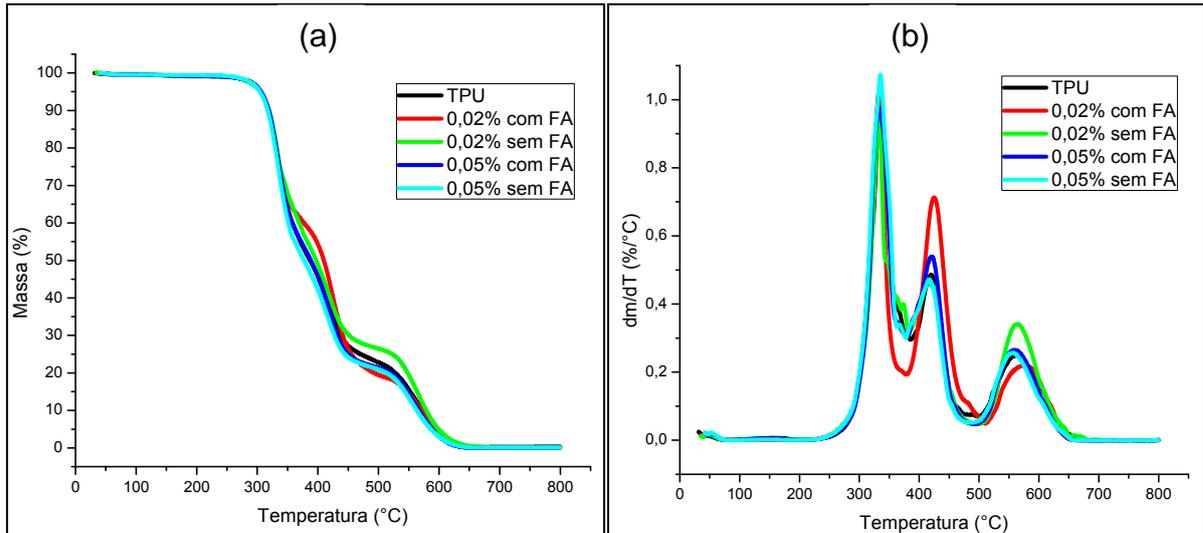


Figura 62 - Curvas TG (a) e DTG (b) para a TPU e compósitos nas concentrações 0,02% e 0,05% com e sem ácidos fúlvicos.

Tabela 16 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de Massa (%)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Resíduo em 800°C (%)
TPU	313	350	49	335	
	406	441	27	420	
	530	609	24	561	0
CP 0,02% com FA's	313	344	40	333	
	406	447	40	425	
	540	615	20	579	0
CP 0,02% sem FA's	313	341	44	332	
	402	443	29	425	
	536	605	26	564	1
CP 0,05% com FA's	312	349	46	332	
	404	442	31	421	
	530	602	22	560	1
CP 0,05% sem FA's	313	349	50	335	
	401	439	28	418	
	527	599	22	555	0

Semelhante ao filme de TPU, os compósitos com ou sem a presença dos ácidos fúlvicos apresentam três estágios de degradação. Analisando a Tabela 16, pode-se dizer que não houve uma diferença significativa entre as amostras em relação às temperaturas T_{onset} e T_{endset} e as temperaturas de taxa de degradação máxima em cada estágio. No entanto, há variações em relação à porcentagem de perda de massa entre os compósitos preparados com nanotubos com e sem ácidos fúlvicos. No primeiro estágio de degradação, influenciado pelo

teor de segmentos rígidos, há um aumento da perda de massa, enquanto que no segundo estágio, relativo à degradação dos segmentos flexíveis, ocorre diminuição. Pelos dados verifica-se que os ácidos fúlvicos não interferem drasticamente no processo de degradação térmica dos compósitos.

Os compósitos também foram caracterizados por Calorimetria Exploratória Diferencial. A Figura 63 mostra as curvas DSC para os compostos com NT-8. Na Tabela 17 são apresentados os parâmetros obtidos pela análise das curvas.

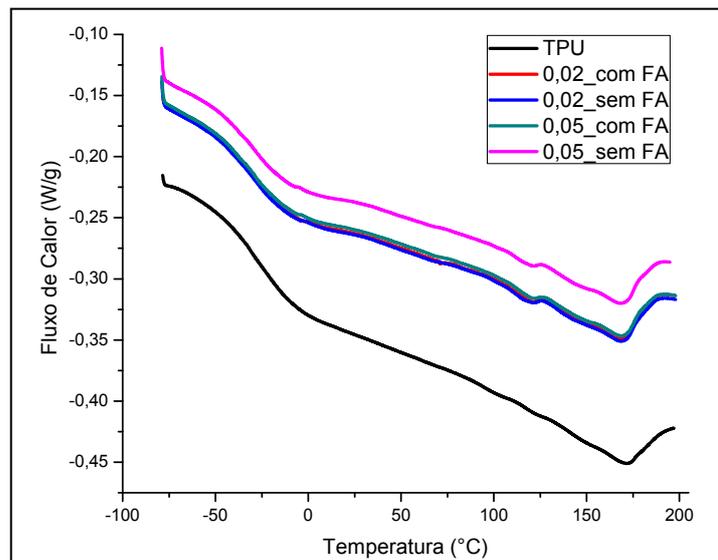


Figura 63 - Curvas DSC para a TPU e compósitos com NT-8.

Tabela 17 – Propriedades térmicas, para TPU e os compósitos, retiradas da segunda corrida de aquecimento.

Amostra	T_g ("midpoint") (°C)	T_{fus} (no pico) (°C)	$\Delta_{fus}H$ (J/g)
TPU	-30	122 / 171	6
CP 0,02_com FA	-29	120 / 169	6
CP 0,02_sem FA	-29	117 / 169	6
CP 0,05_com FA	-29	120 / 169	6
CP 0,05_sem FA	-30	119 / 169	6

A partir dos dados da Tabela 17, observa-se que não existem variações significativas nas propriedades térmicas dos nanocompósitos preparados com nanotubos com ou sem ácidos fúlvicos nas concentrações estudadas (0,02% e 0,05%, em massa). Os eventos endotérmicos na região entre 120°C a 169°C (T_{fus}), relativos aos ordenamentos de curto e longo alcance dos segmentos rígidos da poliuretana e a transição vítrea referente aos segmentos flexíveis permanecem inalterados. Como nos demais compósitos, é esperado que ocorra interação dos

nanotubos como os segmentos rígidos da TPU, influenciado pela presença dos ácidos fúlvicos.

Para verificar a influência dos ácidos fúlvicos nas propriedades mecânicas dos compósitos, foram realizados ensaios de tração. Exemplos das curvas de tensão x deformação são mostrados na Figura 64. Os valores médios para o módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura são apresentados na Figura 65.

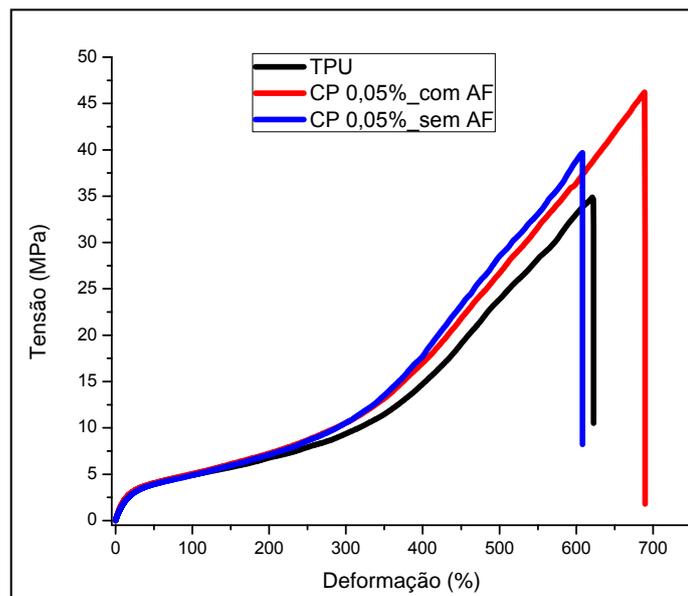


Figura 64 - Curvas de tensão-deformação da poliuretana Bayer e dos compósitos 0,05% (em massa) de NT-8 com e sem ácidos fúlvicos.

Analisando os gráficos abaixo, nota-se que houve um aumento nas propriedades mecânicas comparando os compósitos com o filme da TPU como observado em todos os preparos com a TPU 990R. Considerando os dados obtidos no presente trabalho, e de acordo com o que é relatado na literatura, os MWCNT funcionalizados proporcionam melhoria nas propriedades mecânicas dos materiais (CHEN, 2006). Esse aumento não está apenas relacionado com uma boa dispersão dos nanotubos de carbono (com baixa concentração de aglomerados), mas também com a presença dos grupos funcionais nos mesmos (KARABANOVA, 2012; SCHEIBE 2010; CHEN, 2006).

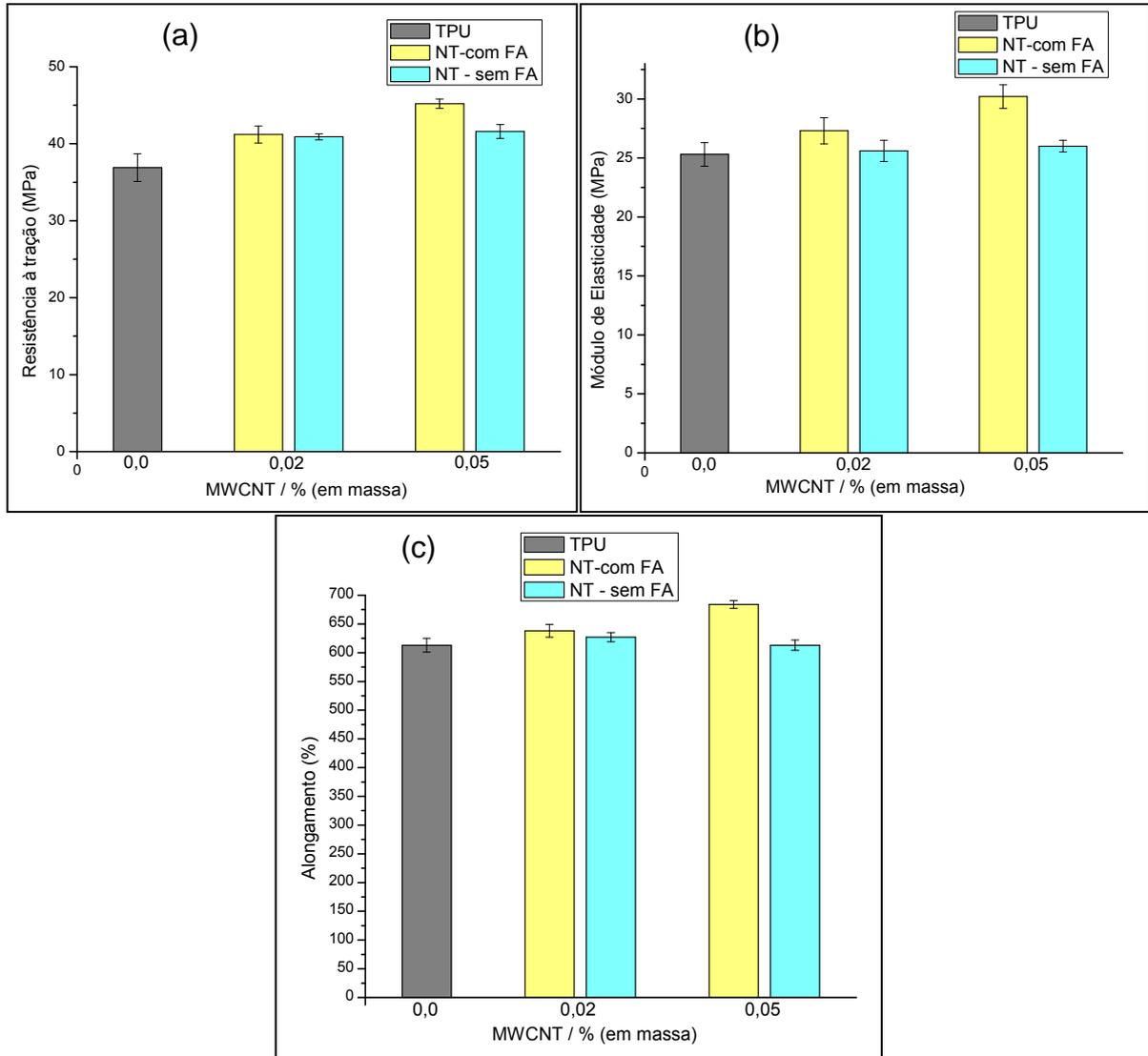


Figura 65 - Efeito comparativo da (a) resistência à tração, (b) módulo de elasticidade e (c) alongamento na força máxima da TPU e dos compósitos preparados com nanotubo com e sem ácidos fúlvicos nas concentrações 0,02% e 0,05% (em massa) de MWCNT.

Pelos dados apresentados na Figura 65, o efeito dos ácidos fúlvicos adsorvidos nos nanotubos é evidente. Observa-se que com a presença dos ácidos fúlvicos há um aumento nas propriedades mecânicas nos filmes de TPU/MWCNT em comparação aos compósitos preparados com nanotubos sem esses fragmentos. Esse efeito é mais pronunciado no compósito com 0,05% de nanotubos. Nesse filme, a presença dos AF levou a um aumento de 9% na resistência à tração, 12% no alongamento na ruptura do filme e 16% no módulo de elasticidade (Módulo de Young), em comparação aos compósitos de mesma concentração, porém com nanotubos sem os ácidos fúlvicos. Esses resultados vão contra o que foi sugerido

por Karabanova e colaboradores (2012) de que os debris podem afetar negativamente as propriedades mecânicas dos compósitos.

É conhecido na literatura que os ácidos fúlvicos contribuem para a dispersão dos nanotubos em solventes como água (VERDEJO, 2006). Para o preparo de compósitos poliméricos com NTCs oxidados, os principais grupos funcionais responsáveis pela melhoria de dispersão na matriz (tanto em suspensão quanto no estado sólido) são os grupos carboxílicos, carbonilas, hidroxilas e grupos fenólicos (Karabanova, 2012). Grupos carboxílicos e fenólicos são os que mais são encontrados nos ácidos fúlvicos e, portanto, pode-se dizer que esses grupos contribuem para a interação com a matriz, com consequente aumento das propriedades mecânicas dos compósitos. De fato, os ácidos fúlvicos gerados no procedimento de tratamento ácido também estão funcionalizados por grupos oxigenados. Esses grupos oxigenados ligados covalentemente aos debris podem chegar a até 50% do número total dos grupos ácidos presentes no nanotubo de carbono oxidado (WANG, 2009). Os dados de TG obtidos no presente trabalho indicam que a quantidade de grupos oxigenados cai de 8% para cerca de 4,5% quando os ácidos fúlvicos são removidos. Assim, mesmo adsorvidos fisicamente à superfície dos tubos, esses fragmentos oxidados contribuem para a interação nanotubos/matriz e, portanto, para as propriedades mecânicas. Isso explica os resultados apresentados na Figura 64. Retirar os debris implica em diminuir a quantidade de grupos oxigenados nos nanotubos que interagem com a matriz na formação dos compósitos e assim, diminuir as propriedades mecânicas potencializadas por essa interação.

6 – CONCLUSÕES

Pelos resultados apresentados, verificou-se que a influência dos nanotubos nas propriedades mecânicas das matrizes poliméricas é mais efetiva quando pequenas concentrações de carga são empregadas (0,01-0,05% em massa). Esse resultado é de extrema importância uma vez que o impacto na cadeia de valores do material final (a peça polimérica que será utilizada em determinada atividade de uma empresa, por exemplo) é mínimo. Ganhos da ordem de 30-40% em propriedades mecânicas podem, em princípio, tornar viável a aplicação comercial de nanocompósitos poliméricos com MWCNT. Principalmente porque foi verificado que pequenas quantidades de nanotubos de carbono precisam ser empregadas para melhoria de propriedades que seriam atingidas com altas quantidades de cargas convencionais (usualmente em torno de 20-40% m/m).

Nanotubos oxidados por tratamento ácido com cerca de 9% de grupos oxigenados são cargas de reforço mais eficientes, embora os compósitos preparados com nanotubos não modificados tenham proporcionado aumento no módulo de elasticidade e resistência à tração, sem perda de alongamento com manutenção da estabilidade térmica da matriz. Aumentar o grau de funcionalização, impondo tratamentos mais agressivos, poderia contribuir para melhor interação com a matriz. No entanto, certamente irá comprometer a integridade do nanotubos (diminuição na razão de aspecto). Portanto, o procedimento de tratamento ácido empregado no presente trabalho para a produção dos nanotubos NT-9 é o mais indicado para a modificação química da superfície de nanotubos com características semelhantes aos produzidos no Lab. de Nanomateriais (FIS/UFMG) para serem utilizados em compósitos com TPUs com características semelhantes às estudadas. Entretanto, oxidar nanotubos implica em aumento no custo de produção do material final, que pode ser justificado pelo maior ganho em propriedades como resistência à tração (como verificado para os compósitos preparados com o NT-9). Novamente, a relação custo/benefício vai determinar a escolha do material a ser empregado.

Uma informação importante foi a constatação de que a presença dos ácidos fúlvicos adsorvidos nos nanotubos de carbono oxidados contribui para a melhoria das propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados com a poliuretana 990R da Bayer. Pensando em uma aplicação comercial, o custo da remoção desses fragmentos

não seriam desprezíveis, uma vez que seria necessária a inserção de um procedimento de ataque básico com refluxo na cadeia de processamento do compósito.

Por fim, a natureza da matriz polimérica também é determinante. No presente trabalho, compósitos preparados com nanotubo/TPU Bayer apresentaram aumento de propriedades mecânicas superiores aos observados nos compósitos preparados com a TPU Huntsman. Isso provavelmente é resultado da interação nanotubo/matriz mais efetiva nos compósitos com a TPU Bayer. No entanto, dependendo do uso fim do material, como por exemplo, a preparação de plásticos para dissipação eletrostática, onde as propriedades elétricas são as mais importantes, verifica-se que a presença dos nanotubos, uma carga condutora, não afeta negativamente as propriedades mecânicas de TPUs de mesma composição que a Huntsman.

Embora a metodologia de preparo dos compósitos (casting) utilizada neste trabalho seja uma metodologia que propicia a dispersão mais adequada dos nanotubos na matriz, ela não é a utilizada nas indústrias que produzem materiais a base de poliuretana termoplástica. No entanto, o trabalho teve o objetivo mais geral que foi avaliar a influência de diferentes nanotubos (como recebidos e modificados por tratamento químico) e de suas quantidades nas propriedades de diferentes matrizes poliméricas como um estudo modelo, cujas observações pudessem ser transportadas, guardando as devidas diferenças, para uma metodologia de processamento mais adequada às práticas industriais, como por exemplo a extrusão.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJAYAN, P. M. Nanotubes from carbon. *Chemical Reviews*, v.99, p.1787-1800, 1999.
- AJAYAN, P. M., EBBESEN, T. W., ICHIHASHI, T., IJIMA, S., TANIGAKI, K., HIURA, H. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*, v.362, p.522-525, 1993.
- American standards for Testing and Materials, ASTM D882-10.
- ANTISARI, M. V., MARAZZI, R., KRSMANOVIC, R. Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments. *Carbon*, v.41, p.2393-2401, 2003.
- BANDOSY, T. J. Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide. *Carbon*, v.37, p.483-491, 1999.
- BARBOSA, R., ARAÚJO, E. M., MAIA, L. F., PEREIRA, O. D., MELO, T. J. Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila nacional. *Polímeros: Ciências e Tecnologia*, v.16, p.246-251, 2006.
- BARICK, A. K., TRIPATHY, D. K. Effect of nanofiber on material properties of vapor-grown carbon nanofiber reinforced thermoplastic polyurethane (TPU/CNF) nanocomposites prepared by melt compounding. *Composites: Part A*, v.41, p.1471-1482, 2010.
- BARTON, S. S., EVANS, M. J., HALLIOP, E., MacDONALD, J. A. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon*, v.35, p.1361-1366, 1997.
- BAUGHMAN, R. H., ZAKHIDOV, A. A., HEER, W. A. Carbon nanotubes - the route toward applications. *Science*, v.297, p.787-792, 2002.
- BIKIARIS, D., VASSILIOU, A., CHRISAFIS, K., PARASKEVOPOULOS, K. M., JANNAKOUDAKIS, A., DOCOSLIS, A. Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, v.93, p.952-967, 2008.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, v.32, p.759-769, 1994.
- BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, v.40, p.145-149, 2002.
- CALLISTER, W. C. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução* (7ª ed.). Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CANECAROLO Jr., S. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiro* (2ª ed.). São Paulo: Artliber, 2006.
- CHEN, C., LIANG, B., OGINO, A., WANG, X., NAGATSU, M. Oxygen functionalization of multiwall carbon nanotubes by microwave-excited surface-wave plasma treatment. *The Journal of Physical Chemistry*, v.113, p.7659-7665, 2009.
- CHEN, W., TAO, X. Production and characterization of polymer nanocomposite with aligned single wall carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, v.252, p.3547-3552, 2006a.
- CHEN, W., TAO, X., LIU, Y. Carbon nanotube-reinforced polyurethane composite fibers. *Composites Science and Technology*, 66, 3029-3034, 2006b.

- CIECIERSKA, E., BOCZKOWSKA, A., KURZYDLOWSKI, K. J., ROSCA, I. D., HOA, S. V. The effect of carbon nanotubes on epoxy matrix nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.111, p.1019-1024, 2013.
- COLEMAN, J. N., CADEK, M., RYAN, K. P., FONSECA, A., NAGY, J. B., BLAU, W. J., FERREIRA, M. S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling. *Polymer*, v.47, p.8556-8561, 2006.
- COLEMAN, J. N., KHAN, U., BLAU, W. J., GUN'KO, Y. K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*, v.44, p.1624-1652, 2006.
- DAVINI, P. Influence of surface properties and iron addition on the SO₂ adsorption capacity of activated carbons. *Carbon*, v.40, p.729-734, 2002.
- DIGAR, M., WEN, T.-C. Role of PVME on the ionic conductivity and morphology of a TPU based electrolyte. *Polymer*, v.42, p.71-81, 2001.
- DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., JORIO, A. Unusual properties and structure of carbon nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, v.34, p.247-278, 2004.
- DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, v. 409, p.47-99, 2005.
- ELETSKII, A. V. Mechanical properties of carbon nanostructures and related materials. *Physics-Uspokhi*, v.50, p.225-261, 2007.
- FALCAO, E. H., WUDL, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.82, p.524-531, 2007.
- FERNÁNDEZ-D'ARLAS, B.; KHAN, U.; RUEDA, L.; COLEMAN, J. N.; MONDRAGON, I.; CORCUECA, M. A.; ECEIZA, A. Influence of hard segment content and nature on polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites. *Composites Science and Technology*, v.71, p.1030-1038, 2011.
- FERRANI, P. E.; REZENDE, M. C. Carbono polimérico: processamento e aplicação. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p.22-30, 1998.
- FERREIRA, F.L.Q.; SILVA, G.G. Determinação da distribuição de diâmetros e comprimentos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. 2012 (Trabalho não publicado).
- FERRY, A., JACOBSSON, P. Raman, infra-red and d.s.c. studies of lithium coordination in a thermoplastic polyurethane. *Polymer*, v.37, p.737-744, 1996.
- FILHO, A. G., FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Química Nova*, v.30, p.1695-1703, 2007.
- FLOGLEY, M. D., RAVICH, D., WARNER, H. D. Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers. *Composites Science and Technology*, v.63, p.1647-1654, 2003.
- FRICK, A., ROCHMAN, A. Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). *Polymer Testing*, v.23, p.413-417, 2004.
- GAO, J., ITKIS, M. E., YU, A., BEKYAROVA, E., ZHAO, B., & HADDON, R. C. Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber. *Journal of the American Chemical Society*, v.127, p.3847-3854, 2005.

- GARCÍA-GUTIÉRREZ, M. C., NOGALES, A., RUEDA, D. R., DOMINGO, C., GARCÍA-RAMOS, J. V., BROZA, G., ROSLANIEC, Z., SCHULTE, K., DAVIES, R. J., EZQUERRA, T. A. Templating of crystallization and shear-induced self-assembly of single-wall carbon nanotubes in a polymer-nanocomposite. *Polymer* , v.47, p.341-345, 2006.
- GRADY, B. P., POMPEO, F., SHAMBAUGH, R. L., RESASCO, D. E. Nucleation of polypropylene crystallization by single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* , v.106, p.5852-5858, 2002.
- GUO, T., NIKOLAEV, P., THESS, A., COLBERT, D. T., SMALLEY, R. E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. v.243, p.49-54, 1995.
- HANELT, S., ORTS-GIL, G., FRIEDRICH, J. F., MEYER-PLATH, A. Differentiation and quantification of surface acidities on MWCNTs by indirect potentiometric titration. *Carbon* , v.49, p.2978-2988, 2011.
- HEPBURN, C. *Polyurethane Elastomers* (2^a ed.). New York: Elsevier Science Publisher, 1992.
- HERBST, M. H., MACÊDO, M. I., ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendência e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova* , v.27, p.986-992, 2004.
- HIGGINS, B. A., BRITAIN, W. J. Polycarbonate carbon nanofiber composites. *European Polymer Journal* , v.41, p.889-893, 2005.
- HOWARD, G. T. Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation* , v.49, p.245-252, 2002.
- HUAN, H.-C., MA, C.-C. M., CHAN, W.-P., YUEN, S.-M., WU, H.-H., LEE, T.-M. Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite. *Composites Science and Technology* , v.65, p.1703-1710, 2005.
- HUANG, H., KAJIURA, H., YAMADA, A., ATA, M. Purification and alignment of arc-synthesis single-walled carbon nanotube bundles. *Chemical Physics Letters* , v.356, p.567-572, 2002.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* , v.354, p.56-58, 1991.
- INTERNATIONAL STANDARD - ISO 14577/1-4 (E), 2002.
- JIN, L., BOWER, C., ZHOU, O. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching. *Applied Physics Letters* , v.73, p.1197-1199, 1998.
- JORIO, A., PIMENTA, M. A., SOUZA, A. G., SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. Characterizing carbon nanotube sample with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics* , v.5, p.139.1-139.17, 2003.
- JUNG, Y. C., KIM, H. H., KIM, Y. A., KIM, J. H., CHO, J. W., ENDO, M., DRESSELHAUS, M. S. Optically Active Multi-Walled Carbon Nanotubes for Transparent, Conductive Memory-Shape Polyurethane Film. *Macromolecules* , v.43, p.6106-6112, 2010.
- KARABANOVA, L. V., WHITBY, R. L. D., KOROBENYK, A., BONDARUK, O., SALVAGE, J. P., LLOYD, A. W., MIKHALOVSKY, S. V. Microstructure changes of polyurethane by inclusion of chemically modified carbon nanotubes at low filler contents. *Composites Science and Technology* , v.72, p.865-872, 2012.
- KATHI, J., RHEE, K. Y. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Materials Science* , v.43, p.33-37, 2008.

- KIM, P., SHI, L., MAJUMDAR, A., McEUEEN, P. L. Thermal Transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical Review Letters* , v.87, p.215502/1-4, 2001.
- KIM, U. J., FURTANO, C. A., LIU, X., CHEN, G., EKLUND, P. C. Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes. *Journal the American Chemical Society* , v.127, p.15437-15445, 2005a.
- KIM, Y. J., SHIN, T. S., CHOI, H. D., KWON, J. H., CHUNG, Y., YOON, H. G. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon* , v.43, p.23-30, 2005b.
- KIM, Y. S., YANG, S. J., LIM, H. J., KIM, T., PARK, C. R. A simple method for determining the neutralization point in Boehm titration regardless of the CO₂ effect. *Carbon*, v.50, p.3315-3323, 2012a.
- KIM, Y. S., YANG, S. J., LIM, H. J., KIM, T., LEE, K., PARK, C. R. Effects of carbon dioxide and acidic carbon compounds on the analysis of Boehm titration curves. *Carbon* , v.50, p.1510-1516, 2012b.
- KIRKEGAARD, P., ELDRUP, M. Positronfit extended: a new version of a program for analyzing positron lifetime spectra. *Computer Physics Communications* , v.7, p.401-409, 1974.
- KOERNER, H., LIU, W., ALEXANDER, M., MIRAU, P., DOWTY, H., VAIA, R. A. Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Polymer* , v.46, p.4405-4420, 2005.
- KOERNER, H., LIU, W., ALEXANDER, M., MIRAU, P., DOWTY, H., VAIA, R. A. Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Polymer* , v.46, p.4405-4420, 2005.
- KONG, J., FRANKLIN, N. R., ZHOU, C., CHAPLINE, M. G., PENG, S., CHO, K., DAI, H. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science* , v.28, p.622-625, 2000.
- KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* , v.318, p.162-163, 1985.
- KUMAR, M., ANDO, Y. Chemical vapor deposition of Carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* , v.10, p.3739-3758, 2010.
- LAVALL, R. L. *Estrutura e propriedades de materiais eletrólitos e compósitos poliméricos e sua aplicação em capacitores eletroquímicos de dupla camada*. Belo Horizonte: Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- LAVALL, RODRIGO L.; SALES, JULIANA A.; BORGES, RAQUEL S.; CALADO, HALLEN D. R.; MACHADO, JOSÉ C.; WINDMÖLLER, DARIO; SILVA, GLAURA G. Nanocompósitos de poliuretano termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. *Química Nova* , v.33, p.133, 2010.
- LAZARETI, C. *Nanocompósitos de poliuretano Termoplástico com Argila Organofílica*. Santo Andre: Dissertação (Mestrado) - Programa de pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Universidade Federal do ABC, 2010.
- LEE, C. J., KIM, D. W., LEE, T. J., CHOI, Y. C., PARK, Y. S., LEE, Y. H., CHOI, W. B., LEE, N. S., PARK, G., KIM, J. M. Synthesis of aligned carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters* , v.312, p.461-468, 1999.

- LEE, S.-M., CHEN, C.-Y., WANG, C.-C., HUANG, Y.-H. The effect of EPIDA inits on the conductivity pf poly(ethylene glycol)-4,4'-diphenylmethane diisocyanate-EPIDA polyurethane electrolytes. *Electrochimica Acta* , v.48, p.669-677, 2003.
- LEVINE, I. V. *Physical Chemistry* (6^a ed.). New York: McGraw-Hill, 2009.
- LIFF, S. M., KUMAR, N., MCKINLEY, G. H. High-performance elastomeric nanocomposites via solvent-exchange processing. *Nature Materials* , v.6, p.76-83, 2007.
- IOPEZ-RAMON, M. V., STOECKLI, F., MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARIN, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbon by various techniques. *Carbon* , v.37, p.1215-1221, 1999.
- LOPEZ-RAMON, M. V., STOECKLI, F., MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARIN, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbon by various techniques. *Carbon* , v.37, p.1215-1221, 1999.
- Lu, Q.-W., MACOSKO, C. W. Comparing the compatibility of various functionalized polypropylenes with thermoplastic polyurethane (TPU). *Polymer* , v.45, p.1981-1991, 2004.
- MACKENZIE, K., DUNENS, O., HARRIS, A. T. A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion. *Separation and Purification Technology* , v.66, p.208-222, 2009.
- MANO, E. B. *Introdução a polímeros*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1985.
- MARQUES, G., GUTIERREZ, A., DEL RIO, J. C. Chemical characterization of lignin and lipophilic fractions from leaf fibers of curaua (*Ananas Erectifolius*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , v.55, p.1327-1336, 2007.
- MARTINS, A. F., NAPOLITANO, B. A., VISCONTE, L. L., NUNES, R. C. Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de policloropreno com negro de fumo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* , v.12, p.147-152, 2002.
- McCLORY, C., McNally, T., BRENNAN, G. P., ERSKINE, J. Thermosetting polyurethane multiwalled carbon nanotube composites. *Journal of Applied Polymer Science* , v.105, p.1003-1011, 2007.
- MONDIAL, S., HU, J. L. Thermal degradation study of functionalized MWNT reinforced segmented polyurethane membrane. *Journal of Elastomers and Plastics* , v.38, p.261-271, 2006.
- MONIRUZZAMAN, M., WINEY, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules* , v.39, p.5194-5205, 2006.
- MORGAN, A. B. Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems. *Polymers for Advanced Technologies* , v.17, p.206-217, 2006.
- MURPHY, H., PAPAKONSTANTINO, P., OKPALUGO, T. I. Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups. *Journal of Vacuum Science & TechnologyB: Microelectronics and Nanometer Structures* , v.24, p.715-720, 2006.
- NAKANISHI, H., WANG, S. J., JEAN, Y. C. *Em positron annihilation studies of fluids*. World Scientific: Singapore: Sharma, S. C, 1988.
- NAUMENKO, A., YASHCHUK, V., BLIZNYUK, V., SINGAMANENI, S. Peculiarities of Raman spectra of polyurethane/carbon nanotube composite. *The European Physical Journal B* , v.85:120, 2012.

- NETO, F. L., PARTINI, L. C. *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2006.
- ODIAN, G. *Principles of Polymerization* (40^a ed.). New Jersey: Wiley Interscience, 2004.
- OLIVER, W. C., PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials Research*, v.7, p.1564-1580, 1992.
- PARNELL, S., MIN, K., CAKMAK, M. Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy. v.44, p.5137-5144, 2003.
- PICHAIYUT, S., NAKASON, C., VENNEMANN, N. Thermoplastic elastomers-based natural rubber and thermoplastic polyurethane blends. *Iran Polym J*, v.21, p.65-79, 2012.
- POLOVINA, M., BABIC, B., KALUDEROVIC, B., DEKANSKI, A. Surface characterization of oxidized activated carbon cloth. *Carbon*, v.35, p.1047-1052, 1997.
- RIBEIRO, R. A. *Preparação e propriedades de pós cerâmicos e seus compósitos com eletrólitos poliméricos*. Belo Horizonte: Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2000.
- ROMERO, J. G., LUENGO, C. A., HUBER, J. G., ROSOLEN, J. M. Síntese de nanotubos de carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio. *Química Nova*, v.25, p.59-61, 2002.
- ROSCA, I. D., WATARI, F., UO, M., AKASAKA, T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon*, v.43, p.3124-3131, 2005.
- RUOFF, R. S., LORENTS, D. C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon*, v.33, p.925-930, 1995.
- RYAN, K. P., CADEK, M., NICOLOSI, V., BLOND, D., RUETHER, M., ARMSTRONG, G., SWAN, H., FONSECA, A., NAGY, J. B., MASER, W. K., BLAU, W. J., COLEMAN, J. N. Carbon nanotubes for reinforcement of plastics? A case study with poly(vinyl alcohol). *Composites Science and Technology*, v.67, p.1640-1649, 2007.
- SAHOO, N. G., JUNG, Y. C., YOO, H. J., CHO, J. W. Influence of carbon nanotubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electroactive shape-memory properties of polyurethane nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 67, p.1920-1929, 2007.
- SAHOO, N. G., RANA, S., CHO, J. W., LI, L., CHAN, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*, v.35, p.837-867, 2010.
- SALVETAL, J. P., BONARD, J. M., THOMSON, N. H., KULIK, A. J., FORRÓ, L., BENOIT, W., ZUPPIROLI, L. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v.69, p.255-260, 1999.
- SANTOS, L. J., ROCHA, G. P., ALVES, R. B., FREITAS, R. P. Fulereno [C₆₀]: química e aplicações. *Química Nova*, v.33, p.680-693, 2010.
- SATISHKUMAR, B. C., GOVINDARAJ, A., MOFOKENG, J., SUBBANNA, G. N., RAO, C. N. Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalizing nanotubes. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v.29, p.4925-4934, 1996.

- SCHEIBE, B., BOROWIAK-PALEN, E., KALENCZUK, R. J. Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes - preparation and characterization. *Materials Characterization* , v.61, p.185-191, 2010.
- SEBENIK, U., KRAJNC, M. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers. *International Journal of Adhesion and Adhesives* , v.27, p.527-535, 2007.
- SHAFFER, M. S., FAN, X., WINDLE, A. H. Dispersion and packing of carbon nanotubes. *Carbon* , v.36, p.1603-1612, 1998.
- SILVA, G. G., RODRIGUES, M. T., FANTINI, C., BORGES, R. S., PIMENTA, M. A., CAREY, B. J., CI, L., AJAYAN, P. M. Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites Produced via Impregnation of Long Carbon Nanotube Forests. *Macromolecular Materials and Engineering* , v.296, p.53-58, 2011.
- SOCRATES, G. *Infrared characteristic group frequencies tables and charts* (2^a ed.). New York: Wiley, 1997.
- SOUZA, J. A. *Propriedades mecânicas nas escalas macro, micro e nanométrica de quatro compósitos odontológicos reforçados com nanopartículas*. Rio de Janeiro: Tese (Doutorado) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- TAO, S. J. Positronium annihilation in molecular substances. *The Journal of Chemical Physics* , v.56, p.5499-5511, 1972.
- THOSTENSON, E. T., REN, Z., CHOU, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* , v.61, p.1899-1912, 2001.
- TILLER, R. J. *Understanding Solids: The Science of Materials*. London: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- TRIGUEIRO, J. P. *Elaboração de eletrólitos poliméricos e eletrodos compósitos baseados em materiais carbonosos nanométricos para o desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos*. Belo Horizonte: Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
- TSANG, S. C., HARRIS, P. J., GREEN, M. L. Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide. *Nature* , v.362, p.520-522, 1993.
- UCHINO, T., BOURDAKOS, K. N., GROOT, C. H., ASHBURN, P., KIZIROGLOU, M. E., DILIWAY, G. D., SMITH, D. C. Metal catalyst-free low-temperature carbon nanotube growth on SiGe islands. *Applied Physics Letters* , v.86, p.233110/1-3, 2005.
- van HEUMEN, J. D., STEVENS, J. R. The role of lithium salts in the conductivity and phase morphology of a thermoplastic polyurethane. *Macromolecules* , 28, 4268-4277, 1995.
- VERDEJO, R., LAMORINIÈRE, S., COTTAM, B., BISMARCK, A., SHAFFER, M. Removal of oxidation debris from multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications* , v.5, p.513-515, 2007.
- VICENTINI, D. S., BARRA, G. M., BERTOLINO, J. R., PIRES, A. T. Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: Preparation and evaluation of electrical conductivity. *European Polymer Journal* , v.43, p.4565-4572, 2007.

- VILAR, W.. *Química e Tecnologia dos poliuretanos* (3 ed.). Rio de Janeiro: Vilar Poliuretanos Ltda, 2005.
- WANG, Z., SHIRLEY, M. D., MEIKLE, S. T., WHITBY, R. L., MIKHALOVSKY, S. V. The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions. *Carbon* , v.47, p.73-79, 2009.
- WORK, W. J., HORIE, K., HESS, M., STEPTO, R. F. Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC recommendation 2004). *Pure and Applied Chemistry* , v.76, p.1985-2007, 2004.
- WORSLEY, K. A., KALININA, I., BEKYAROVA, E., HADDON, R. C. Functionalization and dissolution of nitric acid treated single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* , v.131, p.18153-18158.
- XIA, H., SONG, M. Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites. *Soft Matter* , v.1, p.386-394, 2005.
- XIONG, J., ZHENG, Z., QIN, X., LI, M., LI, H., WANG, X. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite. *Carbon* , v.44, p.2701-2707, 2006.
- XIONG, J., ZHENG, Z., SONG, W., ZHOU, D., WANG, X. Microstructure and properties of polyurethanenanocomposites reinforced with methylene-bis-ortho-chloroaniline-grafted multi-walled carbon nanotubes. *Composites: Part A* , v.39, p.904-910, 2008.
- YANG, K., HAN, H., PAN, X., CHEN, N., GU, M. The effect of chemical treatment on the crystallinity of multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* , v.69, p.222-229, 2008.
- YEHIA, H. N., DRAPER, R. K., MIKORYAK, C., WALKER, E. K., BAJAJ, P., MUSSELMAN, I. H., DAIGREPONT, M. C., DIECKMANN, G. R., PANTANO, P. Single-walled carbon nanotube interactions with HeLa cells. *Journal of Nanobiotechnology* , v.5:8, 2007.
- YOON, Y. J., BAIK, H. K. Catalytic growth mechanism of carbon nanofibers through chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials* , v.10, p.1214-1217, 2001.
- YU, M. F., LOURIE, O., DYER, M. J., MOLONI, K., KELLY, T. F., RUOFF, R. S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science* , v.287, p.637-640, 2000.
- YU, R., CHEN, L., LIU, Q., LIN, J., TAN, K. L., NG, S. C., CHAN, H. S. O., XU, G. Q., HOR, T. S. A. Platinum deposition on carbon nanotubes via chemical modification. *Chemistry of Materials* , v.10, p.718-722, 1998.
- YUE, Z. R., JIANG, W., WANG, L., GARDNER, S. D., PITTMAN, C. U. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon* , v.37, p.1785-1796, 1999.
- ZHANG, R., DOWDEN, A., DENG, H., BAXENDALE, M., PEIJS, T. Conductive network formation in the melt of carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composite. *Composites Science and Technology* , v.69, p.1499-1504, 2009.
- ZHANG, Y., IJIMA, S. Formation of single-wall carbon nanotubes by laser ablation of fullerenes at low temperature. *Applied Physics Letters* , v.75, p.3087-3089, 1999.
- ZHAO, C., JI, L., LIU, H., HU, G., ZHANG, S., YANG, M., YANG, Z. Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups. *Journal of Solid State Chemistry* , v.177, p.4394-4398, 2004a.

ZHAO, X., LIU, Y., INOUE, S., SUZUKI, T., JONES, R. O., ANDO, Y. Smallest Carbon Nanotube Is 3 Å in Diameter. *Physical Review Letters* , v.92, p.125502/1-4, 2004b.

ZHOU, Q. F., ZHANG, Q. Q., ZHANG, J. X., ZHANG, L. Y., YAO, X. Preparation and optical properties of TiO₂ nanocrystalline particles dispersed in SiO₂ nano-composites. *Materials Letters* , v.31, p.39-42, 1997.