

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

MAGNOVALDO CARVALHO LOPES

Preparação, Estudo da Estrutura e Propriedades Físico-
Químicas de Compósitos Baseados em Poliuretanos
Termorrígidos e Nanotubos de Carbono

Belo Horizonte – MG

2015

UFMG / ICEx / DQ 1.077^a

T. 487^a

Magnovaldo Carvalho Lopes

Preparação, Estudo da Estrutura e Propriedades Físico-Químicas de
Compósitos Baseados em Poliuretanos Termorrígidos e Nanotubos de
Carbono

Tese apresentada ao
Departamento de Química
do Instituto de Ciências
Exatas da Universidade
Federal de Minas Gerais
como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor
em Ciências-Química.

Belo Horizonte

2015

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



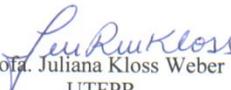
"Preparação, Estudo da Estrutura e Propriedades Físico-Químicas de
Compósitos Baseados em Poliuretanos Termorrígidos e Nanotubos de
Carbono"

Magnovaldo Carvalho Lopes

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Glaura Goulart Silva - Orientadora
UFMG


Prof. Rodrigo Lassarote Lavall - Coorientador
UFMG


Prof. Juliana Kloss Weber
UTFPR


Prof. Luiz Cláudio de Marco Meniconi
CENPES/PETROBRÁS


Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFMG


Prof. Vinicius Caliman
UFMG

Belo Horizonte, 06 de março de 2015.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) sob a orientação da Prof^a. Dra. Glaura Goulart Silva e coorientação do Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall

Aos meus pais Magnovaldo e Marli, minha irmã Mariana e Adriana com todo amor.

Agradecimentos

- À minha orientadora Prof. Dra. Glaura Goulart Silva pela orientação, dedicação, oportunidade, confiança e constante incentivo.
- Ao Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall pela coorientação, atenção, dedicação e discussões científicas.
- A Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), através do programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade de elaboração desta tese.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior a pelo auxílio financeiro.
- Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono (INCT-Carbono), através do Laboratório de Nanomateriais (LN) pelas amostras de nanotubos de carbono.
- À Petrobras pelos recursos financeiros fornecidos ao projeto.
- Aos professores e funcionários do programa de Pós-graduação em Química em especial a Paulete, Lilian e Marane.
- Aos colegas do grupo de Materiais Poliméricos, Vinicius, Felipe, João Paulo, Meiriane, Welington, Medeiros, Ingrid pela agradável convivência e ajuda constante. Muito obrigado!
- Aos colegas do grupo PU em especial ao Vitor Perige pela dedicação, companheirismo, discussões científicas e também aleatórias. Agradeço também a Elisa, Guilherme Damiano e a Mayara Cele pela efetiva colaboração e paciência nos momentos difíceis.
- Hélio e Juliana, sou muito grato a vocês dois pelo constante apoio, companheirismo, discussões científicas e parceria nos trabalhos.
- Ao Centro de Microscopia da UFMG em especial à Dra. Luciana Moreira Seara pelas medidas de nanoindentação e ao MSc. Douglas Rodrigues Miquita pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão.
- Ao Professor Dr. Roberto Magalhães Paniago pelos espectros de XPS.
- À Professora Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício por disponibilizar o equipamento para realização do ensaio de tração e infravermelho.
- À Professora Dra. Rosemeire Brondi Alves por disponibilizar o reator de micro-ondas para funcionalização dos nanotubos de carbono.

- Ao senhor Daniel Feller pela parceria na síntese e caracterizações das amostras em sua empresa Plastiprene Ltda. A Marilene e ao Cláudio que sempre estiveram dispostos a ajudar no preparo dos compósitos e a sanar todas as dúvidas decorrentes do processo de síntese do PUE, durante minhas visitas à Plastiprene.
- À minha mãe, meu pai, minha irmã e minha namorada pela confiança, paciência e constante incentivo.

Sumário

LISTA DE FIGURA.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xvi
LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS.....	xvii
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xxi
1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	23
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 - Nanomateriais de carbono	26
2.2 - Nanotubos de Carbono	27
2.3 – Poliuretanos	30
2.4 - Nanocompósitos Poliméricos Poliuretano/Nanotubos de Carbono.....	34
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 - Materiais de partida	39
3.2 - Metodologia de preparo.....	40
3.3 - Funcionalização dos MWCNT-COOH com grupos isocianatos.....	40
3.3.1 - Funcionalização convencional.....	40
3.3.2 - Funcionalização via micro-ondas	41
3.4 - Síntese do pré-polímero e produção do poliuretano termorrígido elastomérico (PUE)	42
3.4.1 - Dispersão dos MWCNTs em pré-polímero e produção dos compósitos.....	44
3.4.2 – Dispersão dos MWCNTs em polioliol e produção dos compósitos.....	46
3.5 – Caracterizações	47
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – MATERIAIS DE PARTIDA.....	53
4.1 – Caracterização dos nanotubos de carbono	53
4.1.1 - Caracterização dos MWCNTs não modificados e carboxilados (comerciais)	53
4.1.2 - Caracterização dos MWCNTs funcionalizados com 2,4-diisocianato de tolueno (TDI).....	55
4.2 - Caracterizações dos materiais empregados na síntese do pré-polímero e do poliuretano termorrígido elastomérico (PUE)	62
4.2.1 – Politetrametileno éter glicol (PTMG-1000)	62
4.2.2 - 2,4-diisocianato de tolueno (TDI).....	65
4.2.3 - Pré-polímero	68

4.2.4 – 4,4-metileno-bis-orto-cloro-anilina (MOCA)	71
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO – COMPÓSITOS	75
5.1 - Caracterização dos compósitos preparados a partir da dispersão dos MWCNTs não modificados e MWCNT-COOH em pré-polímero	75
5.2 - Caracterização dos compósitos preparados a partir da dispersão dos MWCNT não modificados e MWCNT-COOH em poliol	85
5.3 - Caracterização dos compósitos preparados com MWCNT-NCO dispersos em poliol	96
6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	101
7 - CONCLUSÕES	105
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
9 – APÊNDICES	117
9.1 - A.1 – Produção científica, prêmios e participação em congressos.....	117
9.2 - A2 – Ensaio mecânico de tração de polímeros.....	119
9.3 - A.3 – Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)	121
9.4 - A.4 – Nanoindentação	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Enrijecedor de curvatura [5].	24
Figura 2 - Estruturas dos principais materiais produzidos pelas diferentes formas de carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) fulereno e (d) nanotubo de carbono de paredes múltiplas [10].	26
Figura 3 - Ilustração de como os nanotubos se relacionam estruturalmente com uma folha de grafeno ; c) imagem ilustrativa para um MWCNT; d,e,f) tipos de SWCNT, d) $\theta = 30^\circ$ Armchair (5,5), e) $\theta = 0^\circ$ Zig-zag (9,0), f) $0 < \theta < 30^\circ$ quirial (10,5) [15].	27
Figura 4 - Esquema geral de uma reação de obtenção de um poliuretano [23].	31
Figura 5 - Reação de obtenção do poliuretano com estrutura linear, uma fase ($m = 0$) e fases separadas ($m = 1, 2$). Os segmentos rígidos e os segmentos flexíveis são distribuídos estatisticamente [26].	31
Figura 6 - Reação de obtenção do pré-polímero [21].	32
Figura 7 - Ligação cruzada biureto [28].	33
Figura 8 - Ligação cruzada alofanato [28].	33
Figura 9 - Esquema para a funcionalização dos nanotubos com 2,4-diisocianato de tolueno em atmosfera controlada de N_2	41
Figura 10 - Esquema para a funcionalização dos nanotubos com 2,4-diisocianato de tolueno via micro-ondas [50].	42
Figura 11 - Equipamentos utilizados na dispersão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica: (a) turrax e (b) moinho de rolos.	44
Figura 12 - Fluxograma da incorporação de MWCNTs em PUE, (a) indica a metodologia de preparo da dispersão de MWCNTs em pré-polímero e (b) a metodologia de produção do compósito, para a qual é necessária uma etapa de diluição no caso de uso de masterbatch, indicada pelo retângulo pontilhado.	46
Figura 13 - Fluxograma da incorporação de MWCNTs em PUE, (a) indica a metodologia de preparo da dispersão de MWCNTs em polioliol e (b) a metodologia de produção do compósito, para a qual é necessária uma etapa de diluição no caso de uso de masterbatch, indicada pelo retângulo pontilhado.	47

Figura 14 - Materiais e técnicas de caracterização utilizadas na caracterização.....	48
Figura 15 - Curvas TG e DTG para (a) MWCNTs não modificados e (b) MWCNTs carboxilados.....	53
Figura 16 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos MWCNTs não modificados (a) e (b) MWCNT carboxilados.....	54
Figura 17 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos MWCNTs não modificados (a) e (b) MWCNTs carboxilados.	55
Figura 18 - Espectro de FTIR das amostras de MWCNT não modificados, MWCNT-COOH, MWCNT-NCO (síntese convencional) e MWCNT-NCO (via micro-ondas) ..	56
Figura 19 - TG e DTG em ar sintético dos MWCNTs não modificados, MWCNT-COOH e MWCNTs-NCO.	57
Figura 20 - Espectros de HRMAS de ^{13}C de nanotubo de carbono funcionalizado com grupos isocianato por: a) método por micro-ondas e b) síntese convencional. O símbolo * indica as bandas laterais de rotação.....	58
Figura 21 - Espectros de XPS estendido para amostras de MWCNT-COOH e MWCNT-NCO (via micro-ondas) (a) e de alta resolução obtidos na região de energia de ligação do C1s para as amostras MWCNT-COOH (b), MWCNT-NCO (via micro-ondas) (c) e na região do N1s para a amostra de MWCNT-NCO (d).	60
Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos MWCNT-COOH (a), MWCNT-NCO (síntese convencional) (b) e MWNT-NCO (via micro-ondas) (c).	61
Figura 23 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de MWCNT não modificados (a), MWCNT-COOH (b), MWCNT-NCO (síntese convencional) (c) e MWCNT-NCO (via microondas) (d).	61
Figura 24 - Fórmula estrutural do polioliol PTMG-1000.....	62
Figura 25 - Espectro de FTIR do polioliol PTMG-1000.....	63
Figura 26 - Curvas TG e DTG em ar para o polioliol PTMG-1000.....	64
Figura 27 - Curva de DSC para o polioliol PTMG-1000.	64
Figura 28 - Formula estrutural do 2,4–diisocianato de tolueno (TDI).	65

Figura 29 - Mecanismo da reação do isocianato com umidade do ar.	65
Figura 30 - Espectro na região do infravermelho para o 2,4-diisocianato de tolueno (TDI).....	66
Figura 31 - Curvas TG (preto) e DTG (cinza) em ar sintético para o 2,4-diisocianato de tolueno (TDI).....	67
Figura 32 - Curvas DSC da primeira corrida de resfriamento (a) seguida da segunda corrida de aquecimento (b) para o 2,4-diisocianato de tolueno (TDI).	67
Figura 33 - Estrutura do pré-polímero onde o R é o tolueno (para o 2,4-diisocianato -1-metil benzeno), o R' é o tetrametileno (para o poli(tetrametileno éter glicol)) e o (CH ₂) _x é o butano (para o 1,4-butanodiol).....	68
Figura 34 - Mecanismo para obtenção do poliuretano.	68
Figura 35 - Espectro na região do infravermelho para o pré-polímero.	69
Figura 36 - Curvas TG (preto) e DTG (cinza) em ar sintético para o pré-polímero.	70
Figura 37 - Curva DSC da segunda corrida de aquecimento para o pré-polímero. No detalhe a região da Tg do pré-polímero expandida.	71
Figura 38 - Fórmula estrutural do 4,4-metileno-bis-orto-cloro-anilina (MOCA).....	71
Figura 39 - Espectro na região do infravermelho para o 4,4-metileno-bis-orto-cloro-anilina (MOCA).....	72
Figura 40 - Curvas TG (preto) e DTG (cinza) em ar sintético para o MOCA.	73
Figura 41 - Curva DSC da segunda corrida de aquecimento para o MOCA. No detalhe a região da Tg	73
Figura 42 - Espectro de ressonância magnética nuclear do ¹³ C para o MOCA.	74
Figura 43 - Viscosidade em função da temperatura para o pré-polímero e masterbatches preparados com 3,0% (em massa) de MWCNTs não modificados e MWCNT-COOH. (Foi utilizada uma concentração de 3,0% (em massa) de MWCNT devido à limitação em viscosidade do equipamento).....	76

Figura 44 - Os resultados dos testes mecânicos para PUE e compósitos com MWCNT não modificado (a e b) e MWCNT-COOH (c e d), em função da concentração de nanotubos: Valores de módulo de elasticidade e de tensão na ruptura.	77
Figura 45 - Resultados dos testes mecânicos para PUE e compósitos com 0,5% em massa de MWCNTs não modificados e MWCNT-COOH: (a) curvas de tensão-deformação (as curvas são média de três réplicas), (b) módulo de elasticidade e (c) tensão na ruptura.....	78
Figura 46 - Imagens dos compósitos à base de PUE, com 0,5% em massa de nanotubos. Microscopia óptica (a, b), MEV (c, d) e MET (e, f) para imagens de compósitos produzidos com MWCNTs (a, c, e), e MWCNT-COOH (b, d, f) obtidos a partir de pré-polímero.....	79
Figura 47 - Resultados de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) para PUE e compósitos com 0,5% (em massa) de MWCNTs e MWCNT-COOH obtidos a partir de pré-polímero: (a) módulo de armazenamento, (b) módulo de perda e (c) curvas $\tan \delta$.	81
Figura 48 - Espectros de FTIR do PUE e dos compósitos contendo 0,5% (em massa) de MWCNTs não modificados e MWCNT-COOH obtidos a partir de pré-polímero.	82
Figura 49 - Curvas de nanoindentação para o PUE e amostras de compósitos produzidos com 0,5% (em massa) e de MWCNTs não modificados e MWCNT-COOH obtidos a partir de pré-polímero.	83
Figura 50 - Processo de dispersão dos MWCNTs em polioli em duas etapas: primeiro com o agitador mecânico e posteriormente com o moinho de rolos. Ao lado da figura ilustrativa de cada equipamento empregado no processo, pode ser observada a imagem de microscopia óptica (b e c) da respectiva dispersão em masterbatch com concentração de 3,0% (em massa).....	86
Figura 51 - Imagens de MO da superfície dos compósitos contendo 0,5% (em massa) de: (a) MWCNTs não modificados e (b) MWCNT-COOH.....	88
Figura 52 - Imagens de MEV da superfície de fratura dos compósitos contendo 0,5% (em massa) de: (a e b) MWCNT não modificados e (c e d) MWCNTs-COOH.	89
Figura 53 - Imagens de MET de cortes por criomicrotomia dos compósitos contendo 0,5% (em massa) de: (a) MWCNTs não modificados e (b) MWCNTs-COOH.....	90
Figura 54 - Espectros de FTIR do PUE e dos compósitos contendo 0,5% (em massa) de MWCNTs não modificados, MWCNT-COOH.....	91

Figura 55 - Curva TG e DTG para a PUE e compósitos contendo 0,5% (em massa) de nanotubos em atmosfera de N ₂	92
Figura 56 - Propriedades mecânicas de PUE e compósitos contendo 0,5% (em massa) de nanotubos. (a) Tensão na ruptura, (b) alongamento percentual na ruptura, (c) módulo de elasticidade (secante a 2%) e (d) dureza (Shore D).	93
Figura 57 - Imagens de MO da superfície dos compósitos contendo 0,25% e 0,5% (em massa) de MWCNTs-NCO (a) e (b); imagens de MEV da superfície da fratura dos compósitos contendo 0,25% (em massa) de MWCNT-NCO (c) e compósitos com 0,5% (em massa) (d) e imagens de MET de cortes de criomicrotomia dos compósitos contendo 0,25% (em massa) de: (e) MWCNTs-NCO e (f) compósitos contendo 0,5% (em massa) de MWCNTs-NCO.	97
Figura 58 - Espectros de FTIR do PUE e dos compósitos contendo 0,25% e 0,5% (em massa) de MWCNT-NCO.	99
Figura 59 - Curva TG e DTG para a PUE e compósitos com MWCNT-NCO em atmosfera de N ₂	99
Figura 60 - Curva de tensão versus deformação para o PUE e compósitos preparados com diferentes concentrações de MWCNT-NCO.	100
Figura 61 - Propriedades mecânicas das amostras estudadas. (a) Tensão máxima na ruptura, (b) alongamento percentual na ruptura, (c) tenacidade e (d) módulo de elasticidade (secante a 2%).	101
Figura 62 - Propriedades mecânicas das amostras estudadas. (a) Abrasão, (b) resistência ao rasgamento e (c) dureza (Shore D).	102
Figura 63 - Exemplo de curvas força versus profundidade para PUE (a) e amostras de compósitos produzidos com 0,25% (b) e 0,5% (c) (em massa) de MWCNTs-NCO... ..	103
Figura 64 - Variação das propriedades mecânicas dos diferentes compósitos em relação ao PUE não aditivado.	106
Figura 65 - Curvas tensão versus deformação para material frágil e material dúctil, modificado da referência [104].	119
Figura 66 - Curva tensão versus deformação não linear, modificado da referência [104].	120
Figura 67 - Resposta de um corpo viscoelástico a uma solicitação cíclica tipo senoidal. A resposta esta defasada com relação à solicitação de um ângulo δ , modificado da referência [103].	121

Figura 68 - Gráfico de carregamento-descarregamento em função do deslocamento do indentador, típico de nanoindentação. Modificado da referência [107]...... 123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Deslocamentos químicos HRMAS de ^{13}C para os MWCNTs-NCO..... 58

Tabela 2 - Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG.. 70

Tabela 3 - Dados de nanoindentação: dureza (H) e módulo de elasticidade (E) para o PUE e compósitos contendo 0,5% em massa de MWCNTs. 83

Tabela 4 - Resultados de condutividade para PUE e para os diferentes compósitos preparados com dispersão de MWCNT em poliol. 95

Tabela 5 - Dados de nanoindentação: Módulo de elasticidade (E), dureza (H) para o PUE e compósitos contendo 0,25% e 0,5% em massa de MWCNTs-NCO. 103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

^{13}C -RMN	Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C
A	Área
AFM	Microscopia de Força Atômica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BDO	1,4-butanodiol
CNT	Nanotubos de Carbono
DMTA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E	Módulo de Elasticidade
EIE	Espectroscopia de Impedância
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
H	Dureza
h max	Deslocamento na Carga Máxima
h res	Deslocamento Residual Após a Remoção da Carga
HRMAS	<i>High Resolution Magic Angle Spinning</i>
ISO	Organização Internacional de Normalização
IV	Infravermelho
l	Espessura
MDI	Difenilmetano Diisocianato
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
MOCA	4,4-metileno-bis-orto-cloro-anilina
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
MWCNT-COOH	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas funcionalizados com grupos carboxilados
MWCNT-NCO	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas funcionalizados com grupos isocianato
PTFE	Politetrafluoretileno
PTMG-1000	Politetrametileno éter glicol
PU	Poliuretano

PUE	Poliuretano Termorrígido Elastomérico
R	Resistência
RNM HRMAS	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução com Giro no Ângulo Mágico
RSC	Teor de Segmentos Rígidos
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SWCNT	Nanotubos de Carbono de Paredes simples
Tan δ	Tangente de delta
TDI	Diisocianato de tolueno
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
TPU	Poliuretano Termoplástico
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo a preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos formados por um poliuretano termorrígido elastomérico (PUE) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) não modificados e modificados via tratamento ácido e com isocianato. Os PUE são materiais relevantes, pois são utilizados em diversos setores industriais tais como eletrônico, aeroespacial, automobilístico e na medicina.

A análise termogravimétrica mostrou que os MWCNTs modificados (comerciais), apresentaram 4,0% de perda de massa, que pode ser atribuída aos grupos oxigenados. Já os MWCNTs modificados com isocianato (MWCNT-NCO), sintetizados neste trabalho, apresentaram 30,0% de perda de massa que pode ser atribuída ao isocianato e grupos oxigenados residuais. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de alta resolução com giro no ângulo mágico (RMN HRMAS) foram utilizadas para estudar as funções oxigenadas e isocianatos ligados covalentemente à superfície dos MWCNTs.

Processos que empregam um misturador de alto cisalhamento e moinho de rolos foram desenvolvidos para o preparo de três sistemas distintos de compósitos de poliuretanos (PUE) baseados em MWCNTs dispersos em pré-polímero e em polioli. A sequência de aperfeiçoamentos realizados nos três tipos de sistemas preparados foi motivada pela necessidade de resolver problemas experimentais tais como: diminuir a influência negativa da umidade na etapa de dispersão dos nanotubos; e melhorar a qualidade da dispersão e interação dos nanomateriais na matriz polimérica.

No primeiro sistema, foram preparados dois concentrados (*masterbatches*) contendo 3,0 e 5,0% (em massa) de MWCNTs não modificados e oxigenados (também chamados carboxilados), respectivamente, dispersos em pré-polímero. Estes concentrados foram diluídos, e deram origem a compósitos com concentrações entre 0,25 e 1,0% (em massa) de MWCNTs. Os compósitos contendo 0,5% (em massa) de MWCNT carboxilados se destacaram entre os demais, apresentando aumentos de 47,0 e 32,0% no módulo de elasticidade e tensão na ruptura, respectivamente, quando comparados à PUE. Dados de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) revelaram que os compósitos produzidos a partir de MWCNT não modificados e carboxilados, apresentaram um aumento de aproximadamente 20 °C na Tg em relação à Tg do PUE.

Em um segundo sistema, foram preparados dois concentrados contendo 3,0% (em massa) de MWCNT não modificado e MWCNT carboxilados, dispersos em polioli. Estes concentrados deram origem a compósitos contendo 0,5% (em massa) de MWCNTs. Para os compósitos contendo MWCNTs carboxilados, foram observados ganhos na tensão na ruptura e no alongamento quando comparados ao PUE. Além disso, valores de condutividade elétrica que permitem a dissipação eletrostática foram alcançados para estes compósitos.

No caso do terceiro sistema, MWCNTs-NCO foram dispersos em polioli. Para este sistema os compósitos já foram preparados diretamente nas concentrações de 0,25 e 0,5% (em massa) de MWCNT-NCO. O compósito contendo 0,25% (em massa) de MWCNT-NCO apresentou um aumento de aproximadamente 31,0% na resistência ao rasgamento quando comparado à PUE. Aumentos na tensão na ruptura, alongamento e tenacidade, também foram observados para este compósito. Já o compósito contendo 0,5% (em massa) de MWCNT-NCO apresentou um aumento de aproximadamente 9,0% na abrasão quando comparado à PUE.

A técnica de nanoindentação foi utilizada para a determinação do módulo de elasticidade e da dureza na sub-superfície de PUE e dos compósitos provenientes dos sistemas um e três. Sendo uma técnica avançada de caracterização com resolução nanométrica, os seus resultados permitiram elaborar comparações com os resultados dos ensaios mecânicos convencionais.

Dados de microscopias óptica e eletrônica indicaram uma melhor dispersão tanto dos MWCNTs-COOH quanto dos MWCNTs-NCO na matriz do polímero, em relação ao MWCNT sem modificação superficial. Isto foi verificado nos estudos dos três sistemas e permitiu afirmar que os incrementos em propriedades térmicas e mecânicas obtidos estão associados às qualidades de compatibilidade química entre matriz e superfície dos nanotubos. De fato, este trabalho mostrou que a modificação covalente da superfície dos MWCNTs e a utilização de estratégias eficientes de dispersão são essenciais para otimizar as propriedades finais dos compósitos.

Palavras Chave: Dispersão de nanotubos de carbono, nanotubos de carbono modificados, propriedades mecânicas, poliuretano termorrígido elastomérico.

ABSTRACT

The present work aimed to the preparation and characterization of polymer nanocomposites produced with a thermoset polyurethane elastomer (PUE) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) unmodified and modified by acid treatment and isocyanate. The PUE are relevant materials because they are used in many industrial sectors such as electronics, aerospace, automotive and medicine.

Thermogravimetric analysis showed that the functionalized MWCNTs (commercial) presented 4.0% of mass loss, which can be attributed to oxygen containing groups. The MWCNT modified with isocyanate (MWCNT-NCO) synthesized in this work showed 30.0% of mass loss that is assigned to the isocyanate groups and residual oxygen containing groups. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the high-resolution nuclear magnetic resonance with magic angle spinning (HRMAS NMR) were used to study the oxygenated functions and isocyanates covalently bonded to the surface of MWCNTs.

Processes which employ a high shear mixer and mill rolls were employed for the preparation of three different polyurethane composites (PUE) based on MWCNTs dispersed in prepolymer and polyol. The sequence of improvements applied in the three systems was motivated by the need of solving experimental problems such as to decrease the negative influence of moisture in the dispersion of the nanotubes; and improve the quality of the dispersion and interaction of the nanomaterials with the polymer matrix.

In the first system, two masterbatches were prepared containing 3.0 and 5.0 wt% of unmodified and oxygenated MWCNTs dispersed, respectively, in the prepolymer. These concentrates were diluted, and resulted in composites with concentrations between 0.25 and 1.0 wt% of MWCNTs. The composites containing 0.5 wt% of oxygenated MWCNT exhibited the best increases of 47.0 and 32.0% in the elastic modulus and tensile strength, respectively, when compared to the PUE. Dynamic mechanical thermal analysis data (DMTA) showed that both composites, produced from oxygenated and unmodified MWCNT, showed an increase of about 20 °C with respect to the T_g of PUE.

In a second system, two concentrates were prepared containing 3.0 wt% of MWCNT unmodified and modified dispersed in polyol. These concentrates resulted, after dilution, in composites containing 0.5 wt% of MWCNTs. For the composite

containing oxygenated MWCNT, were observed gains in the tensile strength and elongation when compared to the PUE. In addition, electrical conductivity values that allow electrostatic dissipation were achieved for these composites.

In the case of the third system, the MWCNT-NCO were dispersed in the polyol. The composites were prepared directly at the concentrations of 0.25 and 0.5 wt% of MWCNT-NCO for this system. The composite containing 0.25 wt% of MWCNT-NCO presented an increase of 31.0% in the tear strength when compared to PUE. Increases in tensile strength, elongation and tenacity were also observed for this composite. Moreover, the composite containing 0.5 wt% of MWCNT-NCO presented an increase of 9.0% in abrasion when compared to PUE.

The nanoindentation technique was used to determine the elastic modulus and hardness in the sub-surface of PUE and the composites prepared with the first and third systems. This is an advanced technique of characterization with nanometer resolution and the results allowed a comparative analysis with respect to the results of conventional mechanical tests.

Optical and electron microscopy data indicated an improved dispersion of the MWCNT-COOH and MWCNT-NCO in the polymer matrix. The studies of the three systems suggest that the increases in thermal and mechanical properties are associated with chemical compatibility between matrix and nanotube surfaces. It can be affirm that this study showed that the covalent modification in surface of MWCNTs and the use of efficient dispersion strategies are essential to optimize the final properties of the composites.

Keywords: Dispersion of carbon nanotubes, modified carbon nanotubes, mechanical properties, thermosetting polyurethane elastomer.

1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

No mundo contemporâneo, a nanotecnologia se apresenta como uma opção com potencial para afetar significativamente diversos setores produtivos. Num cenário movimentado por um mercado desejoso por novos produtos, os nanotubos de carbono (CNTs) apresentam grande potencial para desencadear inovações tecnológicas em diversos setores, como por exemplo, naqueles que utilizam compósitos multifuncionais em diferentes aplicações [1-3]. O grande entusiasmo no emprego dos CNTs pode ser medido pelo crescente número de publicações científicas, patentes e investimentos realizados nos últimos anos. Já é possível encontrar CNTs em materiais esportivos, tintas anti-incrustantes para cascos de navios, em dispositivos eletrônicos e em materiais especiais que demandam grande resistência mecânica [4].

O preparo de nanocompósitos poliméricos utilizando nanotubos de carbono como reforço, é uma estratégia que tem viabilizado o desenvolvimento de materiais com propriedades superiores para aplicação em setores tais como petrolífero, aeroespacial, automobilístico, desportivo, etc. Além disso, a combinação única de propriedades mecânicas, elétricas e térmicas verificada nos CNTs e a produção em larga escala de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), tem contribuído para a diminuição do seu custo. Os fatores citados tornam viável a aplicação comercial de nanocompósitos poliméricos com CNTs, principalmente, quando pequenas quantidades de CNTs (normalmente menores que 5% em massa) podem ser empregadas para melhoria de propriedades mecânicas e térmicas, que seriam atingidas com altas quantidades de cargas convencionais (usualmente em torno de 10-30%, em massa).

Na indústria de petróleo, o poliuretano PU é empregado em diversos setores, este é utilizado para a fabricação dos enrijecedores de curvatura, Figura 1, ou seja peças estruturais auxiliares no formato de cone. Os enrijecedores são utilizados nas linhas de conexões flexíveis com unidades flutuantes de produção de petróleo *off shore*, visando diminuir a curvatura e suavizar o campo de tensões, evitando que as tubulações ultrapassem o limite máximo estabelecido e impedindo seu rompimento. O aumento das solicitações nos ambientes de produção *off shore* atuais tem levado a necessidade de incrementos em propriedades mecânicas desta classe de polímeros, pois a espessura das paredes do cone tem atingido o seu limite.



Figura 1 - Enrijecedor de curvatura [5].

Assim, o desenvolvimento de novos materiais, como por exemplo, os nanocompósitos à base de poliuretano termorrígido elastomérico (PUE), usualmente empregado nos enrijecedores, nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs) podem ser uma alternativa viável para melhoria de desempenho. A adição de diferentes concentrações de (MWCNTs) irá proporcionar ganhos nas propriedades mecânicas da matriz polimérica, tais como módulo de elasticidade e limite de resistência à tração; o que propicia a confecção de peças técnicas de PUE com maior vida útil, menor massa ou volume e maior segurança no trabalho.

Dentro deste contexto, as motivações para este estudo provêm da necessidade de se obter aumentos em propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e tensão de ruptura, bem como aumento (ou pelo menos manutenção) da estabilidade térmica do PUE por meio de compósitos com nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Em paralelo, a adição de nanotubos também pode contribuir com a formação de caminhos para a condução elétrica no polímero o que acrescenta a habilidade de dissipar cargas.

Objetivo geral:

Esse trabalho visou a preparação e estudo de compósitos com propriedades térmicas, mecânicas e elétricas melhoradas, utilizando como matriz polimérica um PUE preparado com o 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) e o poli (tetrametileno éter glicol) (PTMG-1000) e MWCNT (não modificados e modificados) como aditivos. Além da abordagem físico-química focada na verificação da correlação estrutura x propriedade

dos diferentes sistemas, buscou-se desenvolver uma metodologia viável em escala industrial.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- ✓ Funcionalizar os nanotubos de carbono, utilizando metodologias descritas na literatura e desenvolvimento de novas rotas, com grupos carboxila e isocianato, que podem facilmente reagir com hidroxilas e grupos (-NCO) livres presentes no pré-polímero, auxiliando assim a inserção de MWCNTs nos segmentos rígidos de PUE.
- ✓ Caracterizar a morfologia e as propriedades estruturais dos MWCNTs modificados, como subsídio para as estratégias de dispersar e funcionalizar estes nanomateriais.
- ✓ Desenvolver metodologias de incorporação eficiente de nanotubos de carbonos não modificados e funcionalizados com grupos oxigenados e isocianatos na matriz polimérica em diferentes concentrações, visando caracterizar o grau de dispersão e a estrutura da interface matriz/nanotubos de carbono.
- ✓ Avaliar as propriedades térmicas, mecânicas e elétricas dos compósitos (tais como temperatura de transição vítrea, módulo elástico, resistência à fratura, dureza e condutividade elétrica).
- ✓ Correlacionar estrutura x propriedades dos sistemas compósitos, buscando modelos gerais de comportamento.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Nanomateriais de carbono

Desde a década de 1980, uma fração considerável da pesquisa em nanociência esteve associada ao preparo, à caracterização e à funcionalização de nanomateriais de carbono. Descobertas relevantes nesta área devem ser consideradas, tais como os fulerenos em 1985 [6]; a evidência dos nanotubos de carbono em 1991 [7]; a produção do grafeno em 2004 [8].

De fato, os nanomateriais de carbono têm sido protótipos para o desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia devido, sobretudo, à riqueza de suas propriedades estruturais e eletrônicas [9]. Estas propriedades estruturais e eletrônicas se devem ao fato, de os átomos de carbono serem capazes de se organizar formando inúmeras substâncias. O diamante, o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono são exemplos de alótropos do carbono, e se diferem quanto à hibridização das ligações carbono-carbono e estrutura espacial. Essas quatro formas são substâncias simples e formadas apenas por átomos de carbono como ilustrado na Figura 2.

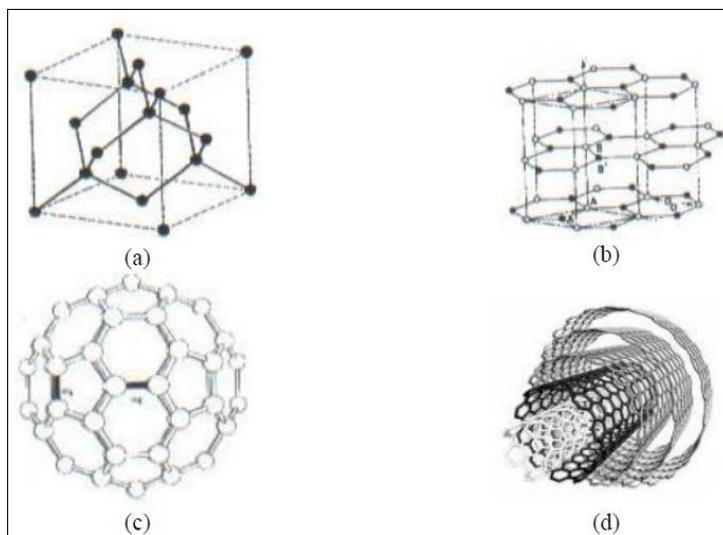


Figura 2- Estruturas dos principais materiais produzidos pelas diferentes formas de carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) fulereno e (d) nanotubo de carbono de paredes múltiplas [10].

2.2 - Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (CNTs) são considerados como um dos materiais mais resistentes já sintetizados pelo homem. Apresentam propriedades elétricas, mecânicas e térmicas extraordinárias somadas a uma boa estabilidade química, o que vem despertando grande interesse na sua utilização em diversas aplicações, principalmente, no preparo de compósitos poliméricos muito resistentes [11, 12].

Os nanotubos de carbono são cilindros longos compostos por átomos de carbono covalentemente ligados a outros três átomos, formando estrutura hexagonal com hibridização sp^2 , semelhante à observada nas folhas de grafeno constituintes do grafite [13]. Conceitualmente, eles podem ser formados por uma única folha de grafeno enrolada na forma de tubo (*Single Walled Carbon Nanotubes* – SWCNT), Figura 3 (a e b) [14], e dependendo do ângulo θ em que a folha é enrolada, formam-se nanotubos com as simetrias *armchair* ($\theta = 30^\circ$), *zig-zag* ($\theta = 0^\circ$) e quiral ($0 < \theta < 30^\circ$). Já os nanotubos de paredes múltiplas (*Multi Walled Carbon Nanotubes* – MWCNT) são formados por várias folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica, Figura 3 (c) [15].

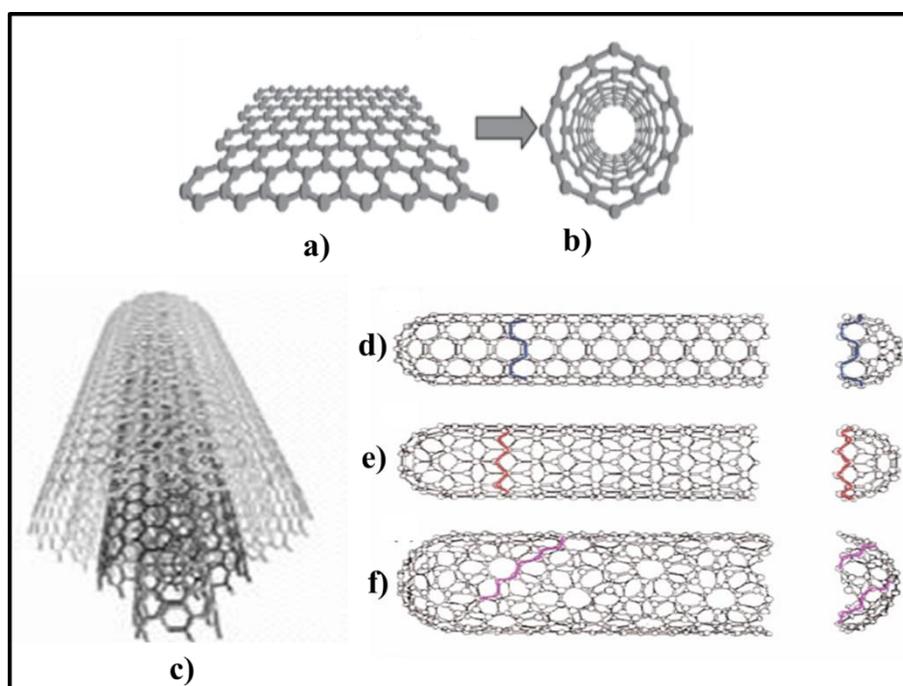


Figura 3 - Ilustração de como os nanotubos se relacionam estruturalmente com uma folha de grafeno ; c) imagem ilustrativa para um *MWCNT*; d,e,f) tipos de *SWCNT*, d) $\theta = 30^\circ$ *Armchair* (5,5), e) $\theta = 0^\circ$ *Zig-zag* (9,0), f) $0 < \theta < 30^\circ$ quiral (10,5) [15].

Os SWCNTs, por exemplo, podem ser metálicos ou semicondutores, possuem módulo de Young entre 640 GPa-1TPa, resistência à tração de 150-180 GPa e condutividade térmica teórica de 6000 W/mK [16]. O transporte eletrônico nos tubos metálicos ocorre de forma balística, ou seja, sem espalhamento, o que possibilita a condução de corrente através de grandes extensões do tubo sem aquecimento. A densidade de corrente é 1000 vezes maior que a dos metais como a prata e o cobre ($\sim 10^9$ A/cm²) [17].

Os MWCNTs possuem características elétricas entre metal e semicondutor, apresentam módulo de Young de 0,27-0,95 TPa, resistência à tração de 11-63 GPa e condutividade térmica entre 200-3000 W/mK (MWCNTs isolados) [1-3]. Além das propriedades descritas, os CNTs (MWCNT e SWCNT) possuem alta flexibilidade, baixa densidade mássica e alta razão comprimento/diâmetro (entre 300-1000).

O grande desafio ao se utilizar os CNTs é a sua dispersão no solvente ou solução de interesse, devido ao elevado número de interações de van der Waals ao longo dos tubos, formam-se grandes agregados. Para contornar este problema, diferentes abordagens têm sido utilizadas, como por exemplo, a modificação covalente da superfície (funcionalização) dos CNTs. A funcionalização contribui para a diminuição da agregação via interação do nanotubo modificado com o solvente e repulsão eletrostática (quando há grupos ionizados de mesma carga), possibilitando a formação de suspensões mais estáveis dos CNTs [18]. No caso particular de preparo de compósitos poliméricos, essa abordagem permite a formação de interações específicas entre o nanotubo modificado e a matriz polimérica no estado sólido, criando uma interface nanotubo:polímero que melhora a adesão e contribui para o aumento das propriedades do sistema, principalmente as propriedades mecânicas.

A funcionalização acontece pela inserção de grupos funcionais como -COOH, -COH, -OH, e outros, ou moléculas específicas, que serão ligadas covalentemente à superfície dos CNTs nos defeitos nas paredes laterais ou terminações pelo emprego de diferentes tipos de tratamentos químicos. A funcionalização pode ocorrer diretamente na superfície dos tubos (modificações de superfície de 1ª geração) ou a partir destes grupos previamente inseridos que servem de sítios para modificações subsequentes com grupamentos mais complexos de interesse (modificações de superfície de 2ª geração) [18]. Entre as reações mais empregadas para modificação de 1ª geração estão a oxidação, halogenação, cicloadição, adição radicalar, entre outras. Dessas, a oxidação dos nanotubos por ácidos concentrados como ácido nítrico ou misturas de ácido

nítrico/ácido sulfúrico, misturas ácido sulfúrico/peróxido de hidrogênio ou gases oxidantes, como ozônio, são as mais comuns [18]. Esse tipo de tratamento insere diretamente na superfície dos nanotubos grupos carboxílicos e outros grupos oxigenados como hidroxila, carbonila, grupos ésteres e nitro [18]. No entanto, dependendo das condições utilizadas e o tipo de nanotubo, a oxidação pode resultar na quebra e abertura dos tubos com geração de fragmentos que se adsorvem fisicamente às paredes chamados de debris. A intensidade dessas modificações irá exercer grande influência nas propriedades do material final e devem ser rigorosamente determinadas e o processo controlado com rigor.

Nanotubos modificados com grupos carboxílicos têm sido amplamente utilizados para realização de reações subsequentes, que permitem funcionalização com inúmeros tipos de moléculas (modificação de superfície de 2ª geração), incluindo grupos como a acrilamida, os isocianatos e as aminas. Tendo como foco a funcionalização de 2ª ordem, para gerar materiais com potencial uso no preparo de compósitos poliméricos (devido à possibilidade de obtenção de forte interação CNT/matriz), Zhao e colaboradores [19], estudaram a funcionalização covalentemente de amostras de CNTs oxidados com grupos isocianatos. Para esta reação foi utilizada acetona anidra como solvente do 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) e após 24 h à 50 °C, em atmosfera de gás inerte, obteve-se nanotubos CNTs-NCO com um conteúdo estimado de grupos isocianato de 31% (determinado por termogravimetria) [19]. Song e colaboradores [20] partindo de uma amostra de CNTs oxidados, realizaram uma redução prévia destes CNTs-COOH com LiAlH_4 na presença de benzeno, seguido da adição de TDI e algumas gotas de dilaurato de dibutil-estanho. A emulsão resultante foi misturada a 80 °C por 10 h em fluxo de N_2 gasoso, obtendo um rendimento entre 20-25% em massa de CNTs funcionalizados [20]. Estes CNTs funcionalizados com grupos isocianatos, por exemplo, poderão ser utilizados no preparo de compósitos poliméricos com uma classe de polímeros que possui aplicações industriais estratégicas: os poliuretanos (PU). A possibilidade de ligação covalente à matriz de PU, aumentando a interação e adesão entre o polímero e a nanocarga modificada, permitiriam a obtenção de dispersões estáveis e peças sólidas com melhores propriedades mecânicas. Esta melhora nas propriedades poderia ser aplicada onde fossem necessárias condições mais severas de utilização, como nos setores de mineração e petróleo e gás, onde os polímeros não aditivados suportam.

2.3 – Poliuretanos

A primeira descrição relacionada ao processo de produção de poliuretanos (PU) foi a patente alemã depositada pela I.G. Farben (subdivisão da Bayer) em 1937, tendo Otto Bayer como um dos inventores [21]. O procedimento baseado na reação de um diisocianato com um diol, foi um marco para o desenvolvimento de um mercado atual de bilhões de dólares, voltado para essa classe de polímeros com aplicações em diferentes setores tais como: eletroeletrônico, aeroespacial, automotivo e medicina. Propriedades especiais, como grande resistência à abrasão, alta dureza, módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura elevados, entre outras [21, 22], promovem a escolha de poliuretanos nestes setores.

Como dito, poliuretano é o nome geral de uma grande variedade de polímeros com diferentes composições. Apesar de não haver liberação de subprodutos como água, ácido clorídrico, metanol, etc, durante sua síntese, os poliuretanos são classificados como polímeros de condensação por conterem em sua estrutura, grupamentos funcionais do tipo uretano (-NHCOO-) alternando-se com espaçadores alifáticos em sua unidade repetitiva [23]. Os poliuretanos são preparados pela reação de um isocianato di ou polifuncional com um polioliol (polióis-poliéteres são os mais utilizados) e outros reagentes, principalmente agentes de cura ou extensores de cadeia (Figura 4) [22, 23].

As propriedades dos PUs e, portanto, sua aplicação final, dependem do isocianato e diol empregados (e da proporção entre eles), além de outros reagentes como extensores de cadeia, agentes de cura, aditivos, etc, bem como do processo envolvido na sua síntese. Esse processo pode acontecer em uma etapa (“*one shot*”), no qual todos os reagentes são adicionados no início da reação, ou em duas etapas, via a produção de um pré-polímero (reação entre o isocianato e polioliol) que é, posteriormente, reagido com o extensor de cadeia ou agente de cura (sistemas com um ou dois componentes) [21, 22]. Podem ser produzidos poliuretanos termoplásticos ou termorrígidos, preparando-se desde espumas rígidas ou flexíveis, passando por revestimentos resistentes a produtos químicos, adesivos especiais, selantes, pequenos componentes de máquinas (como engrenagens e roldanas), até grandes peças industriais de alto desempenho mecânico [21, 22, 24].

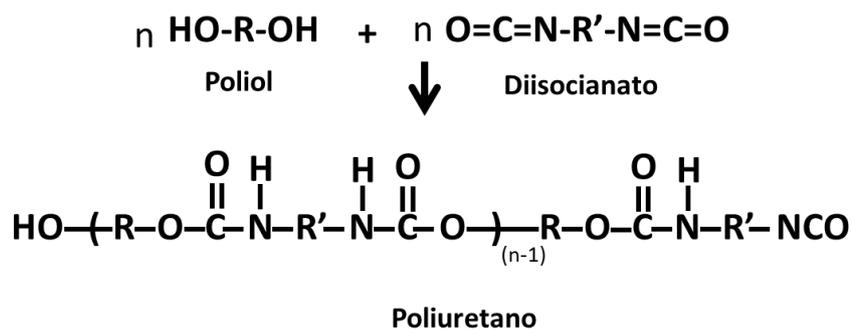


Figura 4 - Esquema geral de uma reação de obtenção de um poliuretano [23].

Os segmentos rígidos (compostos de diisocianatos e dióis de cadeia curta) afetam particularmente a dureza, resistência ao rasgo e resistência a altas temperaturas, enquanto que os segmentos flexíveis (formados por dióis de cadeia longa) controlam a flexibilidade.

Como explicado anteriormente, existem dois processos para a fabricação de elastômeros de PU, os quais se diferem somente pela ordem de adição dos reagentes.

- **Processo em uma etapa:**

Neste processo o polioliol, diisocianato, extensor de cadeia e/ou catalisador são misturados simultaneamente em um reator, em seguida vertidos no molde. Através deste processo só é possível moldar pequenas peças, devido ao elevado calor da reação. Em muitos casos o polioliol, o extensor de cadeia e demais aditivos são misturados antes da reação com o isocianato (Figura 5) [25].

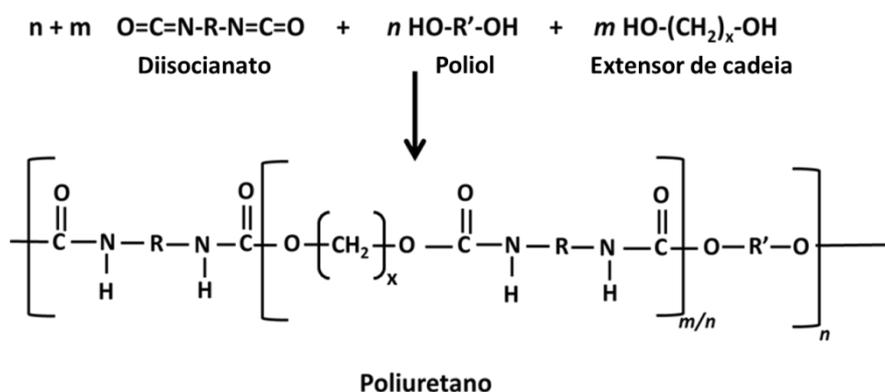


Figura 5 - Reação de obtenção do poliuretano com estrutura linear, uma fase ($m = 0$) e fases separadas ($m = 1, 2$). Os segmentos rígidos e os segmentos flexíveis são distribuídos estatisticamente [26].

- **Processo em duas etapas:**

Na primeira etapa deste processo é realizada reação entre o diisocianato com o polioliol numa razão molar igual ou ligeiramente superior a 2:1, o que resulta na síntese de um pré-polímero com baixos teores de NCO livre. Em alguns casos acrescenta-se também um extensor de cadeia nesta primeira etapa Figura 6.

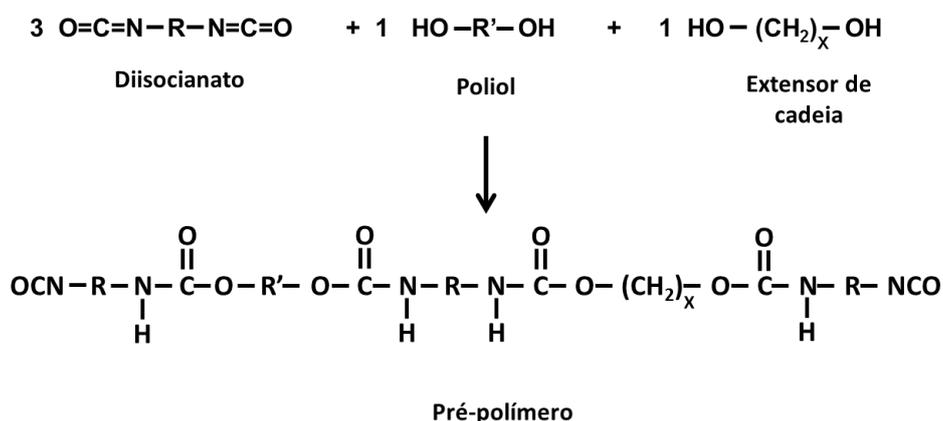


Figura 6 - Reação de obtenção do pré-polímero [21].

Na segunda etapa, ocorre a obtenção do elastômero de PU a partir da reação do pré-polímero com um agente de cura. Em geral, as diaminas aromáticas de cadeia curta são os agentes de cura mais utilizados em sistemas fabricados com TDI.

Para a obtenção das propriedades finais, os PUs passam por um processo de cura e pós-cura. O processo de cura pode ser realizado em temperaturas elevadas e tempos curtos, ou em temperatura ambiente por um período mais longo. A pós-cura em geral, é realizada em temperatura ambiente e pode durar aproximadamente 15 dias. Durante a pós-cura, os grupos NCO remanescentes nas extremidades das cadeias dos PUs, reagem com grupamentos uréia e uretano, formando ligações cruzadas do tipo biureto e alofanato (Figuras 7 e 8). Para se obter as ligações cruzadas alofanato ou biureto, é comum a utilização de excesso de isocianato (relação NCO/OH > 1). Grupos NCO em excesso, irão reagir com os hidrogênios ativos dos grupos uretano ou uréia respectivamente [25, 27].

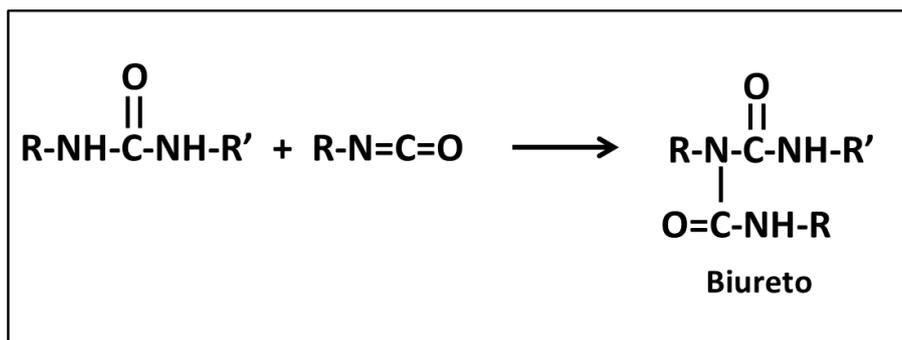


Figura 7 - Ligação cruzada biureto [28].

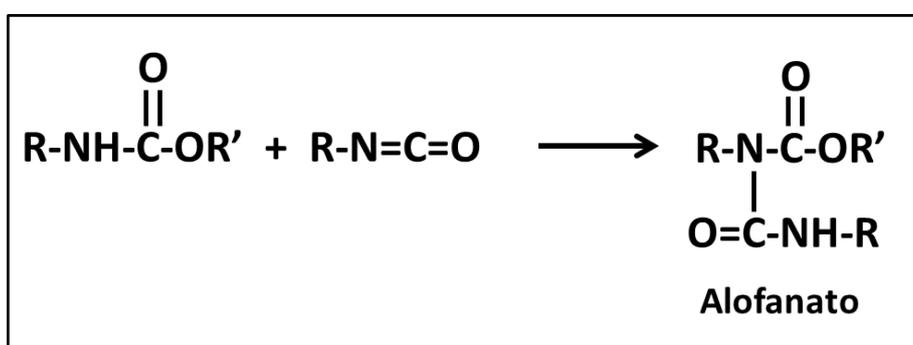


Figura 8 - Ligação cruzada alofanato [28].

Os poliuretanos termorrígidos elastoméricos, com excelentes propriedades de resistência ao desgaste, são utilizados nas indústrias de mineração, óleo e gás, apresentando grandes vantagens financeiras, sendo utilizados na fabricação de peças estruturais de alto desempenho, tais como, esteiras de mineração, laminados de interior de aviões ou peças de recepção de grandes tubulações em alto mar [29, 30].

Neste trabalho utilizamos como referência para síntese do poliuretano termorrígido elastomérico (PUE), um polímero de uretano líquido denominado Adiprene[®] L 167 [31], que apresenta valores de propriedades mecânicas e térmicas próximos ao sistema utilizados. Este PUE apresenta uma alta resistência à tração, ótimas propriedades a baixas temperaturas e é resistente à abrasão, compressão e a solvente orgânico. Após o processo de cura utilizando o 4,4-metileno-bis-orto-cloro-anilina (MOCA) o Adiprene[®] L 167 apresentou os seguintes valores de propriedades físicas [31]:

- Dureza (Shore A) = 95;

- Resistência a tração = 34,5 MPa;
- Módulo a 100% = 2,4 MPa;
- Alongamento na ruptura = 400%;
- Resistência ao rasgamento = 26,29 (kN/m)

2.4 - Nanocompósitos Poliméricos Poliuretano/Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono (CNTs) são especialmente eficientes quando usados com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica de sistemas poliméricos. A adição de pequenas quantidades de CNTs transforma o polímero isolante em um polímero extrinsecamente condutor devido à alta razão de aspecto dos CNTs, que diminui o chamado limiar de percolação [32, 33]. Esta questão não é verificada usando a mesma concentração de cargas condutoras convencionais, tais como negro de fumo, grafite e partículas metálicas. Os CNTs permitem a formação de uma rede tridimensional de condução através da matriz polimérica, fenômeno que é conhecido como percolação elétrica, e são os responsáveis pelo aumento da condutividade em diferentes ordens de grandeza, à baixos valores de concentração, devido à alta razão comprimento/diâmetro (razão de aspecto) dos nanotubos [34-36].

Os CNTs contribuem para melhoria das propriedades mecânicas de matrizes poliméricas. Seu diâmetro nanométrico é um fator importante para o estabelecimento de uma interface adequada com a matriz, propiciando melhor interação em escala molecular, útil para minimizar a ocorrência de regiões de não contato na interface e assim, melhorar a compatibilidade com o polímero. Além disso, devido as suas propriedades mecânicas excepcionais, os nanotubos são muito mais resistentes à fratura quando deformados do que as fibras sintéticas normalmente utilizadas para reforço mecânico [37]. Como já discutido, para alcançar a sinergia de propriedades entre a matriz polimérica e os CNTs, estes últimos precisam ser dispersos de forma homogênea [38, 39] em solventes ou soluções poliméricas com o auxílio de agitação mecânica ou ultrassom de forma adequada, para evitar danificar as paredes dos nanotubos acarretando perdas em suas propriedades e conseqüentemente, reduzindo as propriedades dos compósitos [40].

Ajayan preparou em 1999 os primeiros nanocompósitos poliméricos contendo nanotubos de carbono [13]. Desde então, os nanocompósitos CNTs/polímeros se

tornaram um dos materiais mais explorados tanto pelas indústrias quanto pelas universidades e institutos de pesquisa, com uma marca de 30.000 artigos publicados entre 2003 e 2013 de acordo com a base Web of Knowledge [40]. Neste sentido, tem havido um grande esforço no desenvolvimento e aprimoramento de técnicas adequadas de dispersão dos nanotubos na matriz polimérica de forma a garantir uma melhor transferência de propriedades entre carga e matriz. Um pré-requisito para tal esforço é o estabelecimento de uma dispersão eficiente de nanotubos individualizados criando uma forte afinidade química (covalente e não covalente) com a matriz polimérica [11, 41]. Bose e colaboradores (2010) apresentaram um conjunto de resultados demonstrando as vantagens em utilizar nanotubos funcionalizados covalentemente no preparo de nanocompósitos. Estes compósitos apresentaram um aumento no módulo de elasticidade, resistência à tração, resistência ao impacto, módulo de armazenamento, etc, [42]. Ainda segundo esses pesquisadores, as melhorias nas propriedades são decorrentes das ligações covalente formadas entre os grupos funcionais inseridos nos nanotubos e os grupos funcionais disponíveis na matriz polimérica [42]. É importante ressaltar que os ganhos com a adição da nanocarga, principalmente nas propriedades mecânicas, não alteraram a formulação química já estabelecida da matriz polimérica, os nanotubos apenas potencializaram suas propriedades.

Dentre os diferentes polímeros utilizados para o preparo de compósitos com nanotubos de carbono, os poliuretanos são os mais versáteis e possuem aplicações importantes em diferentes setores.

Os termoplásticos apresentam uma estrutura molecular linear enquanto que os poliuretanos termorrígidos apresentam uma estrutura reticulada. Os poliuretanos termorrígidos apresentam ótima resistência ao desgaste, enquanto que os termoplásticos apresentam uma melhor durabilidade, e também, melhores propriedades elastoméricas [29]. Barick e colaboradores [43] preparam três nanocompósitos a partir de poli (tetrametileno éter glicol), 4,4–diisocianatociclohexilmetano e 1,4–butanodiol com nanotubos de carbono carboxilados (MWCNT-COOH), nas concentrações de 0,5, 2,5, e 5,0% (em massa). Foi observado neste estudo que o nanocompósito contendo 2,5% (em massa), apresentou um aumento de aproximadamente 71% na resistência ao rasgo e ainda, uma melhor estabilidade (TGA) quando comparado com a matriz de TPU puro. A estabilidade térmica dos nanocompósitos, substancialmente melhorada pela incorporação de MWCNT-COOH, é atribuída as excelentes estabilidades térmicas dos MWCNT-COOH e também as interações interfaciais presentes entre a matriz de TPU e

MWCNT-COOH [43]. Também foi possível constatar que a maior parte destes nanocompósitos são preparados a partir de polímeros termoplásticos e, minoritariamente em polímeros termorrígidos. Como o processamento dos poliuretanos termorrígidos é completamente distinto, a dispersão de CNTs nessa matriz, para o preparo de compósitos, exige técnicas de misturas específicas e seu estudo ainda encontra-se em fase incipiente, quando comparado às pesquisas com PU termoplástico. Portanto, além das características relacionadas aos nanotubos e aos poliuretanos termorrígidos discutidos anteriormente, o processo empregado na dispersão dos CNTs é determinante para as propriedades finais do nanocompósito obtido. Os poucos trabalhos voltados para o preparo de nanocompósitos CNT/poliuretanos termorrígidos, encontrados na literatura, são baseados na síntese do polímero em duas etapas (via pré-polímero) com a dispersão do nanotubo no isocianato ou no polioli com o auxílio de dispersores de alto cisalhamento ou ultrassom [44-47].

O primeiro estudo de um nanocompósito a partir de PU termorrígido foi apresentado por Xia e Song em 2005, neste trabalho os autores apresentaram resultados de nanocompósitos preparados com SWCNT e MWCNT em uma matriz de PU termorrígido, preparada a partir de polioli poliéter e 4,4-metilenobis(fenil isocianato) (MDI), utilizando um moinho de bolas para dispersar os nanotubos. Estes autores relataram melhorias em propriedades mecânicas, estabilidade térmica e condutividade térmica nos nanocompósitos preparados. Utilizando um ultrassom Xiong e colaboradores [46], preparam nanocompósitos com concentração de 2,0% (em massa) de MWCNT modificados com uma amina. Inicialmente os MWCNTs foram dispersos em poli(óxido de tetrametileno) (PTMO) e seguiu-se a síntese de um PU termorrígido. Estes autores observaram um aumento de 12% na temperatura de transição vítrea (T_g), e um aumento no módulo de armazenamento. Também observaram, que abaixo da T_g , as estabilidades térmica e mecânica são aumentadas em comparação com a matriz polimérica. McClory e colaboradores, dispersaram MWCNTs em diisocianato de isoforona, utilizando um misturador de alto cisalhamento. Foram preparados nanocompósitos contendo 0,1 e 1,0% (em massa) de MWCNTs. Nesta reação foi utilizado um polioli poliéter seguido de uma reação de cura. Os nanocompósitos após caracterização apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas. Karabanova e colaboradores divulgaram recentemente um estudo de nanocompósitos de PU termorrígido a base de poli(oxipropileno) glicol, trimetilolpropano e diisocianato de tolueno (TDI) contendo MWCNTs nas concentrações (0,01, 0,1 e 0,25% em massa).

Estes autores enfatizaram o papel da funcionalização dos nanotubos sobre as propriedades finais dos nanocompósitos, como também exploraram as diferenças entre os nanotubos funcionalizados covalentemente com grupos oxigenados e aqueles com fragmentos (semelhantes aos ácidos fúlvicos) apenas adsorvidos na superfície dos nanotubos. Um estudo detalhado foi realizado por estes autores, que revelaram particularidades das transições vítreas sobre uma grande gama de temperatura (aproximadamente 200°C) [48].

Outro exemplo de síntese de nanocompósitos pode ser verificado no trabalho de Loos e colaboradores [49], que estudaram os efeitos da inserção de pequenas concentrações de MWCNTs em uma matriz de poliuretano termorrígido. Neste estudo foi utilizado um misturador de alto cisalhamento e um agente dispersante à base de polivinil butiral (B60H). Foram preparados nanocompósitos com concentrações de 0,1 e 0,3% (em massa) de MWCNTs, estes apresentaram melhora na ductilidade e na tenacidade. Os melhores resultados foram obtidos com a adição de 0,3% (em massa) de MWCNTs, que mostraram um aumento na tensão de ruptura da ordem de 16% quando comparado ao poliuretano sem MWCNTs.

Considerando o que foi relatado, o presente estudo busca contribuir para o estado da arte de compósitos poliméricos CNT:PU termorrígido, bem como dar alguns passos no caminho da produção em escala desse tipo de sistema. Portanto, neste trabalho serão apresentadas técnicas otimizadas de dispersão dos MWCNTs em polioli e em pré-polímero, sem a utilização de solventes, agentes dispersantes ou surfactantes para a produção de concentrados (*masterbatches*) com 5,0% (em massa) de MWCNTs em pré-polímero e 3,0% (em massa) de MWCNTs em polioli, que posteriormente serão diluídos, possibilitando o preparo de nanocompósitos com concentrações entre 0,1% e 1,0% em massa de MWCNTs. Essa estratégia irá contribuir para a introdução de nanotubos de carbono na cadeia produtiva de poliuretanos termorrígidos. A contribuição principal desta pesquisa para o conhecimento científico da área é o estabelecimento de correlações entre estrutura, morfologia e propriedades termomecânicas de interesse tecnológico. Com uma abordagem sempre focada em processos de preparação que permitam aumento de escala, neste trabalho buscou-se a caracterização detalhada dos materiais de partida e dos nanocompósitos finais. Assim, a melhoria de propriedades pode ser associada à solução de problemas de interações químicas interfaciais de nanomateriais em matriz de PUE. O fato de termos trabalhado com poliuretano

termorrígido elastomérico de alto desempenho [26] introduziu um desafio suplementar, mas também adicionou um fator de originalidade aos resultados obtidos.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste trabalho e suas principais características estão descritos neste capítulo. Em seguida, são apresentadas as metodologias de funcionalização dos nanotubos de carbono, sua dispersão em pré-polímero ou poliol, seguido da etapa de síntese do pré-polímero, preparo do PUE e dos compósitos. Por último, serão descritas as técnicas de caracterização utilizadas.

3.1 - Materiais de partida

Neste trabalho foram utilizados os nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs) provenientes da empresa Chinesa Timesnano, tendo como características descritas pelo fornecedor: diâmetro externo médio de 8 nm, comprimento de até 30 μm , pureza mínima 95% em massa, e área superficial maior que 500 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Foram adquiridos MWCNTs não modificados e MWCNTs denominados carboxilados com concentração em massa de funções tipo COOH em torno de 4,0%, segundo especificado pelo fabricante. Estes nanotubos foram denominados neste trabalho (MWCNT) e (MWCNT-COOH), que correspondem a nanotubos não modificados e modificados, respectivamente.

Como matriz polimérica, utilizou-se um poliuretano termorrígido elastomérico (PUE). Para a síntese do PUE, foram empregados o poli(tetrametileno éter glicol) (PTMG-1000) com número de hidroxilas de 108,97 mg de KOH/g, proveniente da SAFE Chemicals LLC; 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) (nome IUPAC 2,4-diisocianato-1-metil benzeno) fornecido pela Bayer S.A.; 1,4-butanodiol (nome IUPAC butano-1,4-diol), também chamado de BDO, como extensor de cadeia proveniente da M. Cassab Comércio e Indústria LTDA; e o 4,4-metileno-bis-orto-cloro-anilina (MOCA) (nome IUPAC [(4-amino-3-clorofenil) metil]-2-cloroanilina) como agente de cura, adquirido da M. Cassab Comércio e Indústria LTDA. O poli(tetrametileno éter glicol) (PTMG-1000), passou por um processo de secagem a 100°C antes de se iniciar a síntese do pré-polímero. Os demais reagentes foram utilizados como recebidos.

3.2 - Metodologia de preparo

3.3 - Funcionalização dos MWCNT-COOH com grupos isocianatos

3.3.1 - Funcionalização convencional

Para alcançar uma melhor dispersão dos MWCNTs e aumentar a interação (através de ligações covalentes) destes com a matriz polimérica, traçou-se uma rota de funcionalização com isocianatos. A funcionalização aqui proposta, pode ser entendida como uma reação de amidação onde ocorre a inserção de grupos isocianatos [19] nas paredes dos nanotubos já carboxilados.

Nesta reação, foram utilizados inicialmente 0,2 g de MWCNT-COOH dispersos em 20 mL de acetona anidra sob agitação, em seguida foi adicionado 0,4 mL de 2,4 – diisocianato de tolueno (TDI). A reação foi realizada em atmosfera de N₂, a 50 °C e sob agitação magnética por 24 h. Após este tempo os MWCNTs funcionalizados foram filtrados em membranas de politetrafluoroetileno (PTFE) e foram submetidos a refluxo com acetona anidra, para a remoção de todos os resíduos de TDI adsorvidos em suas superfícies. Os MWCNTs foram novamente filtrados e secos, em estufa a vácuo a 50 °C por 04 h [19]. O rendimento desta reação foi de 160%.

Para o preparo dos compósitos, a funcionalização foi aprimorada, passando a funcionalizar não mais 0,2 g e sim 3,0 g de MWCNT-COOH por batelada, utilizando-se 200 mL de acetona anidra e 6 mL de 2,4-diisocianato de tolueno (TDI). Após as 24h os nanotubos funcionalizados foram filtrados em um funil de vidro sinterizado, com porosidade P4 (entre 16 e 40 µm), e seguiu-se os mesmos procedimentos descritos anteriormente. Ao término da reação, foi constatado que o rendimento se manteve em 160%. As etapas da funcionalização são apresentadas na Figura 9.

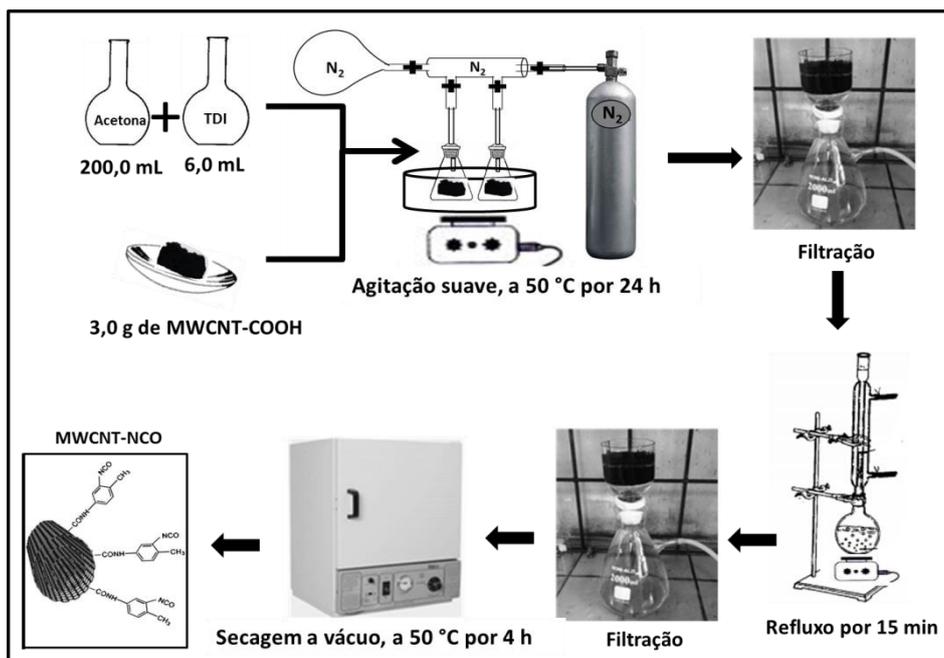


Figura 9 - Esquema para a funcionalização dos nanotubos com 2,4-diisocianato de tolueno em atmosfera controlada de N₂.

3.3.2 - Funcionalização via micro-ondas

Em um balão de 125 mL foram adicionados 0,1 g de MWCNT-COOH, 40 mL de acetona anidra e 0,5 g de TDI. O balão foi acoplado ao reator de micro-ondas e ao condensador de refluxo. O reator foi programado para temperatura de trabalho entre 40 - 60 °C, com potência crescente de 10 a 25 watts ajustada com incremento de $\pm 5,0$ watts e com rampa de aquecimento entre 2 a 5 °C/min, durante 30 min. Depois de completada a reação, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente e transferida para um balão contendo 200 mL de acetona anidra. A este balão foi acoplado um condensador e a solução foi mantida sob refluxo por, aproximadamente, 15 min. Após o refluxo, a solução resultante foi filtrada sob vácuo e lavada com acetona anidra, por pelo menos 5 vezes. Os procedimentos de refluxo e repetidas lavagens foram utilizados com o propósito de remover todo excesso de grupos isocianatos adsorvidos nos nanotubos. O material filtrado foi seco em estufa a vácuo à temperatura de 50 °C por 4 h. Esta reação também apresentou rendimentos de 160%. Todo o processo pode ser visualizado na Figura 10.

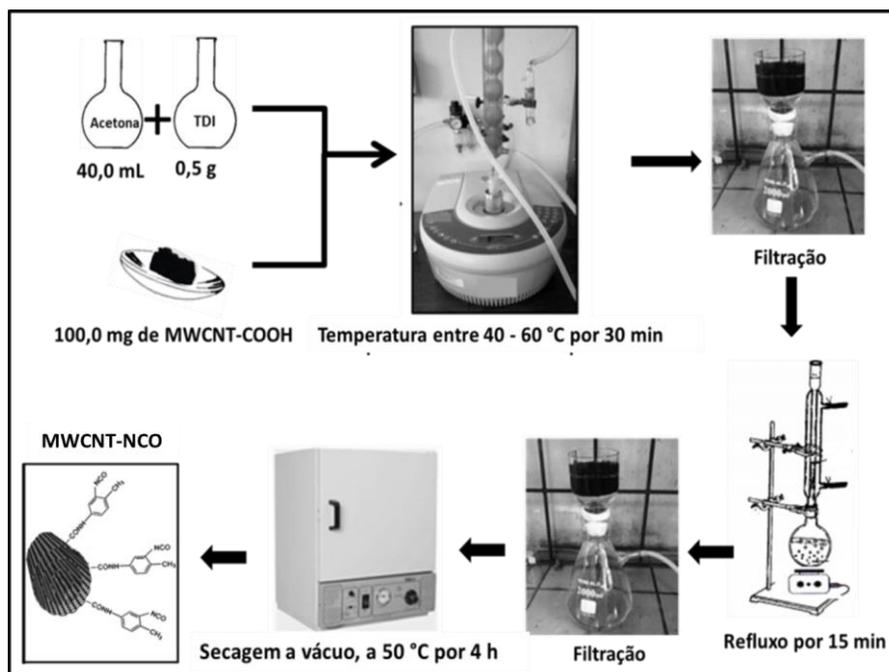


Figura 10 - Esquema para a funcionalização dos nanotubos com 2,4-diisocianato de tolueno via micro-ondas [50].

Foi observado que tanto a funcionalização realizada por meio da síntese convencional quanto a realizada utilizando o micro-ondas, apresentaram rendimentos semelhantes de 160%. Porém, a síntese realizada via micro-ondas, apresentou uma redução considerável no tempo de reação, de 24h para 30 min o que é uma grande vantagem metodológica.

3.4 - Síntese do pré-polímero e produção do poliuretano termorrígido elastomérico (PUE)

A reação para obtenção do pré-polímero foi realizada em um reator de aço inox, equipado com agitador mecânico e vácuo. No reator foram adicionados 130,80 g de PTMG-1000 e 66,30 g de TDI. O sistema foi mantido a 70 °C por 2 h com posterior adição de 5,90 g de 1,4-butanodiol (extensor de cadeia), com a finalidade de aumentar a massa molar do pré-polímero [51]. Após 2 h de reação, obteve-se o pré-polímero com teor de NCO livre igual a 7,4 %, determinado por titulação com N-dibutilamina [52].

O teor de segmentos rígidos (RSC) no pré-polímero foi de aproximadamente 36 %. Valor determinado através da equação 1 [41].

$$RSC(\%) = [(m_{TDI} + m_{BDO}) / (m_{PTMG} + m_{TDI} + m_{BDO})] \times 100 \quad (1)$$

$$RSC(\%) = \sim 36\%$$

m_{TDI} = massa de TDI (g);

m_{BDO} = massa do extensor de cadeia (g);

m_{PTMG} = massa do polioliol (g);

Este valor de 36% de segmentos rígidos é o valor adequado para o tipo de PUE de interesse, pois ele implica em um material com alta dureza, maior número de ligações cruzadas e matendo, ainda assim, propriedades elastoméricas.

A segunda etapa do processo de síntese do PUE, iniciou-se com a desaeração do pré-polímero em câmara de vácuo por 90 min, seguida da adição do agente de cura, 4,4-metileno-bis-orto-cloro-anilina (MOCA), a 80 °C. A massa de MOCA utilizada foi proporcional à quantidade de NCO livre presente no pré-polímero e massa final do PUE. Neste caso a massa de MOCA utilizada foi correspondente a 22,6% da massa do PUE. A quantidade do agente de cura foi determinada pela equação geral (2) apresentada abaixo [31]. Para este trabalho a porcentagem teórica desejada na reticulação foi igual a 95% [31]. Com uma reticulação de 95% ainda restou no sistema 5% de grupos isocianatos livres que estão disponíveis para formar ligações cruzadas do tipo alofanato e biureto [31].

$$\frac{\text{Partes de MOCA por 100 partes de PUE}}{\text{de PUE}} = \frac{\% \text{ NCO do pré-polímero}}{\text{de pré-polímero}} \times \frac{\text{massa equivalente do MOCA}}{\text{massa equivalente de NCO}} \times \frac{\% \text{ teórica desejada}}{100} \quad (2)$$

Após a adição do MOCA, a mistura foi homogeneizada através de uma agitação mecânica suave por aproximadamente 1 min, tomando-se o devido cuidado de não inserir bolhas no sistema. Em seguida, a mistura foi vertida em moldes e passou pelo processo de cura a 100 °C por 10 h. O processo de pós-cura foi concluído após 15 dias em temperatura ambiente [41].

O PUE apresentou uma razão (NCO/OH = ~ 2) determinada pela equação 3. Estes resultados vão de encontro às características finais desejadas para o PUE [53].

$$R = \text{NCO/OH} = \frac{\text{massa de TDI} / ((\text{massa molar do TDI}) / 2)}{\left[\text{massa do BDO} / ((\text{massa molar do BDO}) / 2) \right] + \left[\text{massa de PTMG} / (56100 / \text{número hidroxilas}) \right]} \quad (3)$$

Segundo Vilar [25], quando esta razão é menor que 1, o poliuretano (PU) é um termoplástico, quando esta razão é maior que 1 o PU tende a ser termorrígido. O excesso de isocianato propicia o surgimento de ligações cruzadas alofanato e biureto, aumentando a densidade destas ligações na estrutura do poliuretano [25].

3.4.1 - Dispersão dos MWCNTs em pré-polímero e produção dos compósitos

Para o preparo das dispersões de MWCNTs em pré-polímero foram utilizados os MWCNTs não modificados (MWCNT) e MWCNTs carboxilados (MWCNT-COOH), na faixa de concentração de 0,25, 0,5 e 1,00% (em massa) de MWCNTs. O pré-polímero foi aquecido entre 70 °C e 80 °C e foi realizada a adição dos MWCNTs referente à concentração desejada, na sequencia o material foi homogeneizado inicialmente através de misturador de alto cisalhamento, (Figura 11a) por aproximadamente 10 min e rotação entre 11000 e 24000 rpm seguida da homogeneização com moinho de rolos, (Figura 11b), sendo estes aquecidos a ~80 °C, com rotação de 100 rpm e separação entre rolos de 10 e 5 µm. O material foi processado através de 10 passadas.

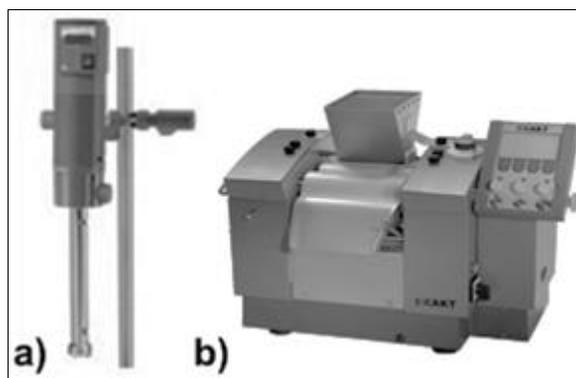


Figura 11 - Equipamentos utilizados na dispersão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica: (a) turrax e (b) moinho de rolos.

Para o preparo do concentrado (*masterbatch*) de MWCNTs em pré-polímero, utilizou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém utilizou-se uma concentração de MWCNTs de 5,0% (em massa) (Figura 12a).

Para a produção dos compósitos de PUE e MWCNTs, a dispersão foi novamente aquecida à temperatura de 70 °C e 80 °C, pois nessa faixa de temperatura a viscosidade do material viabiliza a desaeração. No processo de desaeração, o pré-polímero permaneceu em uma câmara de vácuo até que se observasse uma significativa diminuição na saída de bolhas, que durava cerca de 20 a 40 min. O tempo necessário para desaeração dependeu da massa e viscosidade do pré-polímero, sendo esse influenciado pela concentração utilizada de MWCNTs.

Em seguida, a dispersão foi reaquecida até atingir a temperatura aproximada de 70 °C e adicionou-se o agente de cura (MOCA). O MOCA foi utilizado no estado líquido na proporção de 22,6% em massa em relação a massa final do PUE (equação 2) e de acordo com a quantidade de -NCO livre presente no pré-polímero [52]. O pré-polímero utilizado apresentou um teor de ~7,4 % de NCO livre, determinado por titulação com N-dibutilamina [52]. A fusão do MOCA foi realizada em estufa a ~110 °C. Após a adição de MOCA, a mistura foi submetida a uma agitação suave – de modo a evitar a formação de bolhas – por aproximadamente 1 min. A mistura foi então vertida em moldes e sofreu o processo de cura em estufa à temperatura entre 100 e 105 °C, por um período de 10 h. O processo final de pós-cura do compósito foi alcançado após 15 dias, em temperatura ambiente. Ressalta-se que o tempo de cura depende da quantidade de NCO livre presente e quantidade de MOCA utilizado.

Como dito anteriormente, a técnica desenvolvida para o preparo dos compósitos envolve diferentes procedimentos, destacados na Figura 12(a) e (b).

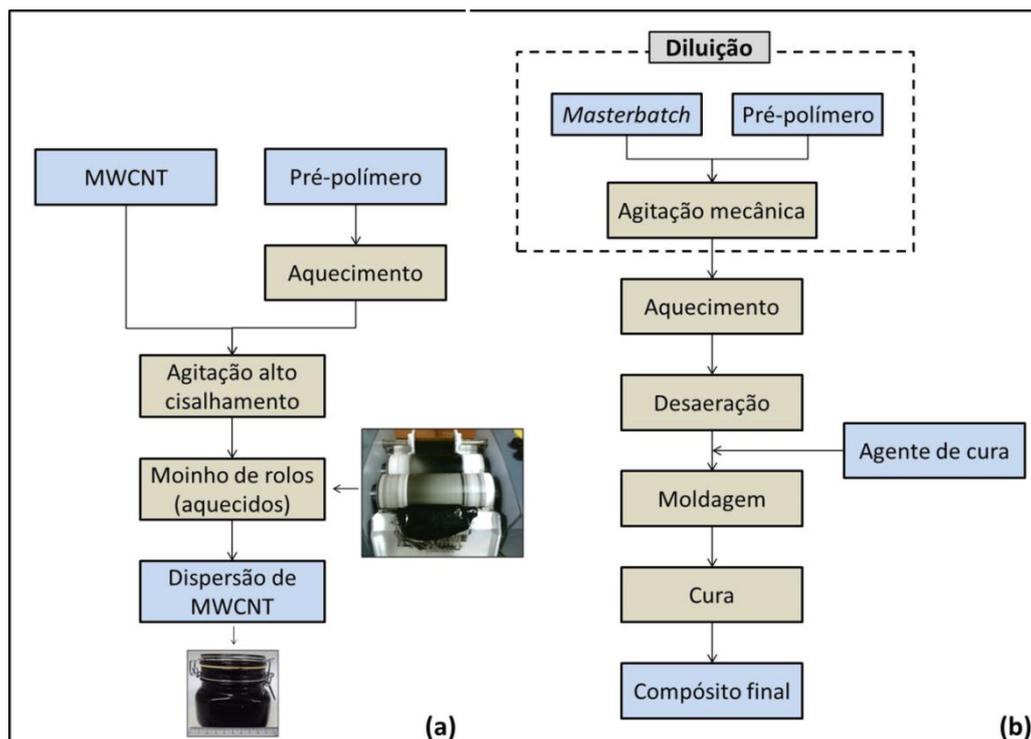


Figura 12 - Fluxograma da incorporação de MWCNTs em PUE, (a) indica a metodologia de preparo da dispersão de MWCNTs em pré-polímero e (b) a metodologia de produção do compósito, para a qual é necessária uma etapa de diluição no caso de uso de *masterbatch*, indicada pelo retângulo pontilhado.

O preparo dos compósitos por diluição do concentrado foi realizado no laboratório de desenvolvimento da empresa Plastiprene em São Paulo, com a colaboração do Sr. Daniel Freller.

3.4.2 – Dispersão dos MWCNTs em polioliol e produção dos compósitos

Nesta etapa os MWCNTs foram dispersos em polioliol e, posteriormente, foi realizada a síntese do pré-polímero. A dispersão do nanotubo no polioliol e não no pré-polímero (processo anterior) visa à manutenção dos grupos NCO livres no pré-polímero, que são altamente reativos em presença da umidade do ar.

Inicialmente os MWCNTs não modificados e carboxilados foram secos em estufa a vácuo por um período de 10 h, à temperatura de 110 °C, de forma a garantir a ausência de umidade. Posteriormente, os MWCNTs foram dispersos em PTMG-1000, previamente aquecido a 70 °C. Esta mistura originou o concentrado (*masterbatch*) com teor de 3% (em massa) de MWCNTs em polioliol. A dispersão foi realizada através de um misturador de alto cisalhamento (Figura 11a) a uma velocidade de 20000 rpm, por 10 min. Após esta etapa a mistura foi processada em moinho de rolos (Figura 11b), com

separação entre os rolos de 10 e 5 µm e velocidade de 200 rpm. A Figura 13 (a) e (b) apresentam as etapas do processo de dispersão e síntese dos compósitos.

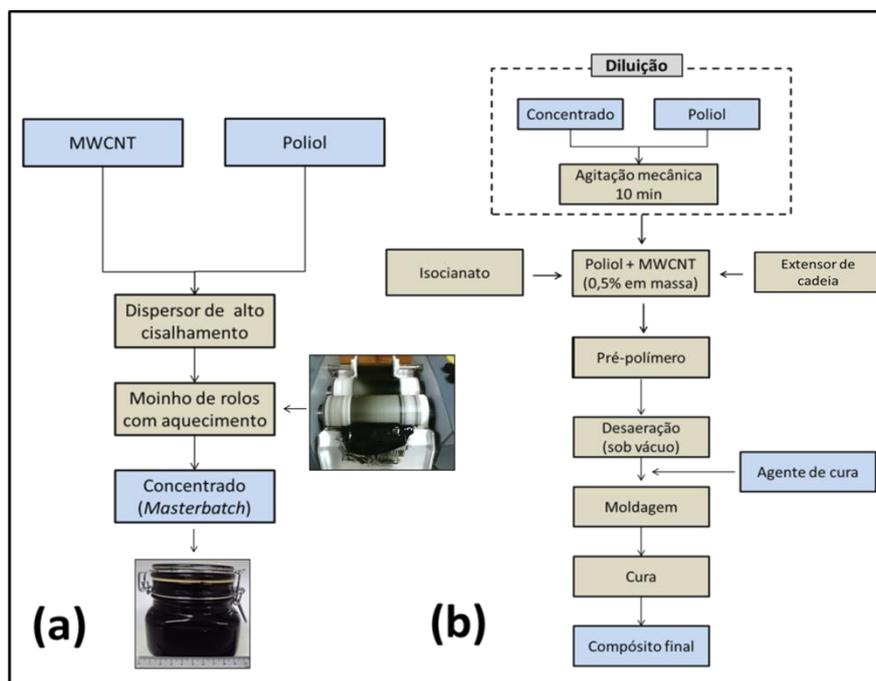


Figura 13 - Fluxograma da incorporação de MWCNTs em PUE, (a) indica a metodologia de preparo da dispersão de MWCNTs em polioliol e (b) a metodologia de produção do compósito, para a qual é necessária uma etapa de diluição no caso de uso de *masterbatch*, indicada pelo retângulo pontilhado.

Os compósitos foram sintetizados em um processo envolvendo duas etapas: síntese de um pré-polímero com posterior processo de cura como discutido no item 3.4.

Para o preparo dos compósitos contendo MWCNT-NCO foi adotado o mesmo procedimento de dispersão e síntese utilizado para os nanotubos dispersos em polioliol sem a produção do concentrado.

3.5 – Caracterizações

Para a caracterização dos materiais de partida foram utilizadas as técnicas de destacadas abaixo na Figura 14.

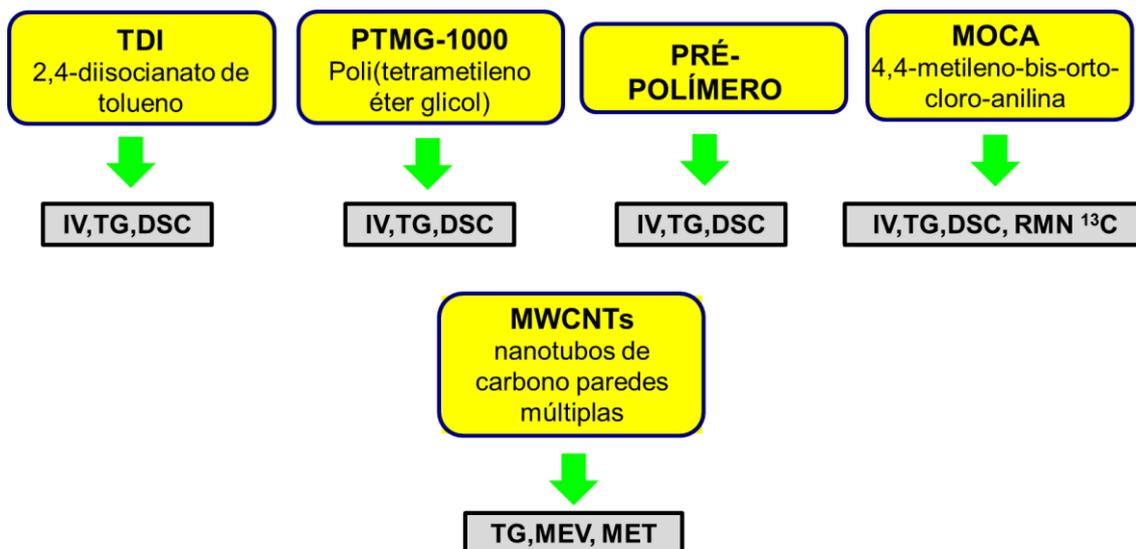


Figura 14 - Materiais e técnicas de caracterização utilizadas na caracterização.

As medidas termogravimétricas (TG) foram realizadas em um equipamento modelo TGA Q5000 da *TA Instruments*, do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes, do Departamento de Química da UFMG. As amostras de MWCNTs não modificados, MWCNT-COOH e MWCNT-NCO foram analisadas em atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL/min, razão de aquecimento de 5 °C/min, no intervalo de temperatura 20 °C a 800 °C. Os compósitos poliméricos foram analisados em atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL/min e, em nitrogênio com fluxo de 100 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min entre 20 °C e 1000 °C.

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas em um equipamento DSC Q2000 da *TA Instruments*, do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes, do Departamento de Química da UFMG. As amostras foram analisadas sob atmosfera de gás hélio com fluxo de 70 mL/min. A preparação das amostras será descrita a seguir: as amostras de polioliol, MOCA e do pré-polímero foram colocadas em cadinhos de alumínio e o seguinte protocolo foi adotado: razão de aquecimento de 10 °C/min de 30 até 150 °C, resfriamento até -85 °C, aquecimento de 10 °C/min até 150 °C. O valor da temperatura na (T_g) foi determinado na segunda varredura de aquecimento. A amostra de TDI foi colocada em cadinho de alumínio e o seguinte protocolo foi adotado: razão de aquecimento de 10 °C/min de 30 até 60 °C, resfriamento até -85 °C, razão de aquecimento de 10 °C/min até 60 °C. O valor da T_g foi determinado na segunda varredura.

Análises de espectroscopia na região do infravermelho dos MWCNTs não modificados, MWCNT-COOH e MWCNT-NCO, do PUE e dos compósitos foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), modelo Nicolet 380, *Thermo Scientific Smart Performer*, do Departamento de Química da UFMG. Os espectros foram coletados no modo de transmissão com aquisição de 32 varreduras no intervalo espectral de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros de infravermelho para os nanotubos foram adquiridos com as amostras em pastilhas de brometo de potássio (KBr) e foram realizadas as correções da linha de base.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento *Quanta 200*, modelo *FEG-FEI 2006* do Centro de Microscopia da UFMG, operando sob vácuo com o feixe de elétrons sob tensão de aceleração entre 5 e 30 kV. Os compósitos foram fraturados em nitrogênio líquido e, com o auxílio de uma fita condutora de carbono, as amostras foram fixadas no porta amostra. As amostras dos compósitos foram recobertas com uma camada de ouro de aproximadamente 3 nm de espessura. Para a obtenção das imagens dos MWCNTs, estes foram dispersos em álcool isopropílico com o auxílio de um banho ultrassônico. Em seguida, 4 gotas da dispersão foram depositadas sobre uma placa de silício aquecida.

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em um equipamento *FEI Tecnai G2* do Centro de Microscopia da UFMG, operando sob vácuo com feixe de elétrons (filamento de tungstênio) de 200 kV. As amostras dos compósitos foram preparadas utilizando a técnica de criomicrotomia. Os cortes foram depositados em uma grade de cobre com orifícios de 200 *mesh*. Com o auxílio de um banho ultrassônico, operando com potência de 25 W por 15 min, as amostras de nanotubos de carbono foram dispersas em 20 mL de álcool isopropílico. Em seguida, uma gota da dispersão foi depositada em uma grade de cobre com orifícios de 200 *mesh*.

A dispersão dos nanotubos nos compósitos também foi caracterizada por microscopia óptica (MO) utilizando o modo de transmissão em microscópio Olympus modelo BX50F-3 do Centro de Microscopia da UFMG. Para esta análise foi coletada uma pequena alíquota do compósito antes da cura, esta amostra foi prensada entre 2 lamínulas e submetida aos processos de cura e pós-cura.

As propriedades mecânicas dos compósitos foram avaliadas de acordo com as normas ISO 37 [54], ASTM D638 [55] e ISO 34 [56] para os testes de Módulo de Elasticidade, Tensão na Ruptura e Resistência ao rasgo, respectivamente. Os testes

foram realizados na empresa Plastiprene Ltda, em máquina de ensaio Kratos, modelo TRCv59D-USB com célula de carga de 980,665 N, velocidade de deslocamento de 500 mm/min, à temperatura ambiente de 26 °C e umidade relativa de 36,0 %. Foi realizado um número mínimo de 05 ensaios para cada nanocompósito. Os ensaios de resistência ao rasgamento foram realizados no Laboratório de Ensaio em Polímeros do SENAI, Contagem – MG. As análises foram feitas em máquina de ensaio universal conforme ASTM D 624, revisão 1996 [57]. A velocidade do ensaio foi de 500 mm/min e a medição da força de tração no corpo de prova foi feita utilizando célula de carga de 20000 N.

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi realizada com razão de aquecimento de 3 °C/min, utilizando o equipamento *TA Instruments* modelo Q800 DMA, dentro de um intervalo de temperatura de -150 °C a 200 °C, com modo de solitação mecânica flexão em 3 pontos, frequência 1 Hz. Os ensaios foram realizados na Rice University, Houston, USA, pelo graduando Luís Carlos da Silva, aluno do Departamento de Química da UFMG.

As medidas de nanoindentação das amostras de poliuretano (PUE) e dos compósitos (PUE/MWCNTs) foram realizadas utilizando-se um nanoindentador marca Asylum Research. O método empregado está em conformidade com a norma ISO 14577 [58]. As medidas foram feitas utilizando-se uma ponta Berkovich e um método de deformação controlada, com profundidade máxima de 800 nm, tempo de 12 s para carregar e o mesmo tempo para descarregar. A área de indentação foi de 50 µm X 50 µm, com 36 pontos de medição. O módulo de elasticidade e a dureza foram calculados a partir das curvas de indentação, empregando-se o método de Oliver & Pharr [59]. As medidas foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG em colaboração com a Dra. Luciana Seara.

As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro Brookfield, modelo DV III Programmable Rheometer, do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes, do Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas utilizando valores fixos para a velocidade e taxa de cisalhamento de 1,6 rpm e 0,6 s⁻¹, respectivamente. Foram analisadas a viscosidade dos *masterbatches* de pré-polímero nas temperaturas de 25, 70 e 80 °C e dos *masterbatches* em polioliol nas temperaturas de 50, 70 e 80 °C. As medidas foram realizadas com a colaboração da aluna de pós-graduação Meiriane Cristina Faria de Soares.

Os espectros de ^{13}C -RMN para o MOCA foram obtidos em um equipamento Bruker Biospin 400 MHz, do Departamento de Química da UFMG, utilizando o CDCl_3 como solvente.

Para caracterização das amostras de nanotubos via Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução com giro no ângulo mágico (RMN HRMAS), utilizou-se um espectrômetro *AVANCE DRX400* MHz, marca Bruker, para a caracterização dos carbonos em função de seu ambiente químico, operando em frequência de ressonância de 100,58 MHz, polarização cruzada de 50 kHz, tempo de contato de 1 ms, tempo de repetição de 500 ms, tempo de aquisição de 0,0128 ms, varredura de 0 – 230 ppm, com as amostras analisadas em rotores de zircônia de 4 mm, com ângulo mágico de $54,7^\circ$, velocidade de 6,4 kHz e rampa do canal de ^1H de 110 – 60 % (em kHz). As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG com a colaboração da Dra. Ivana Lula e do professor Dr. Jarbas Magalhães Resende.

As medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS) foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Hiperfina, do Departamento de Física da UFMG, com a colaboração do professor Dr. Roberto Magalhães Paniago. As análises foram obtidas à temperatura ambiente em um sistema VG Scientific Escalab 220-IXL. A pressão base da câmara de vácuo foi de $2,0 \times 10^{-10}$ mbar e foi usado um anodo de Mg gerando raios X na linha Ka ($E = 1487$ eV). Foram obtidos espectros de XPS na região entre 0 - 1000 eV (espectros estendidos) com passo de 1 eV e espectros de alta resolução com passo de 0,1 eV, na região dos picos de fotoemissão de C1s, N1s e O1s. O analisador de energia de elétrons operou no modo ($\varnothing = 4$ mm) com energia de passagem de 50 eV para espectros estendidos e 20 eV para análise das linhas individuais. Cada espectro foi ajustado utilizando-se uma combinação de funções Gaussianas e Lorentzianas. Os espectros foram obtidos para os principais elementos de interesse (C, O e N), a fim de determinar a composição química da superfície dos MWCNTs.

Os testes de abrasão foram realizados conforme normas ISO 4649, revisão 2002 [60] e ASTM D 297 - item 16.3 [61]. Neste ensaio foram utilizados corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 16 mm e altura mínima de 6 mm e um béquer de 1000 ml para imersão das amostras na água. A massa específica da amostra foi obtida em função da massa seca e da massa úmida medidas na balança e da massa específica do fluido utilizado. A abrasividade da lixa foi obtida através de um corpo de prova padrão

conforme norma ISO 4649 [60]. Neste ensaio foram utilizados 05 corpos de prova para cada amostra. Utilizou-se a expressão (4) para se obter o valor da abrasão.

$$\text{Abrasão (mm}^3\text{)} = \frac{[\text{Desgaste (mg)} \times \text{Padrão Nominal Lixa (mg)}]}{[\text{Abrasividade Lixa (mg)} \times \text{Massa Específica (} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\text{)]} \quad (4)$$

Os ensaios foram realizados a temperatura de 24 °C e umidade relativa de 49%, no Laboratório de ensaios em polímeros do SENAI, Contagem - MG.

Os ensaios de dureza foram realizados no Laboratório de Ensaaios em Polímeros do SENAI, Contagem - MG. As análises foram feitas através de um Durômetro Digital Shore D, seguindo a norma ASTM D 2240 . Os ensaios foram feitos em temperatura de 23 °C e umidade relativa de 57%. Os corpos de prova foram apoiados sobre uma superfície dura, plana e horizontal. O durômetro foi mantido em posição vertical e afastado do corpo de prova, tendo-se a base de pressão paralela à superfície. Para cada amostra foram realizadas pelo menos três medições em pontos distanciados de no mínimo 5 mm entre si, e em relação as bordas de, no mínimo 12 mm.

As medidas elétricas foram feitas a 25 °C utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT30 Ecochemie. Foi utilizada uma célula experimental de impedancimetria modelo AN8080 da marca Analógica possuindo dois eletrodos bloqueantes de aço inox de área 0,27 cm². A faixa de frequência usada foi entre 1 MHz e 0,5 Hz, sob 0 V e amplitude de perturbação de 10 mV. As amostras foram medidas na forma de filmes com espessura de 0,3 mm. As medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes, do Departamento de Química da UFMG com a colaboração do Dr. João Paulo Trigueiro.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – MATERIAIS DE PARTIDA

Os resultados e discussões apresentados a seguir referem-se à caracterização dos MWCNTs não modificados, carboxilados e funcionalizados. Os resultados sobre compósitos produzidos a partir de MWCNTs dispersos em pré-polímero e em polioliol serão apresentados no Capítulo 5. São também mostradas as caracterizações do polioliol (PTMG-1000), 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), pré-polímero sintetizado e do 4,4-metileno-bis-orto-cloro-anilina (MOCA).

4.1 – Caracterização dos nanotubos de carbono

4.1.1 - Caracterização dos MWCNTs não modificados e carboxilados (comerciais)

A termogravimetria (TG) é uma importante ferramenta utilizada na caracterização da pureza e funcionalização dos CNTs [35, 62-64]. Dados da literatura [13] indicam que os principais contaminantes encontrados nas amostras de nanotubos são carbono amorfo, grafite, partículas metálicas dos catalisadores e, em alguns casos, fulerenos. Além desta técnica serão apresentados neste item os resultados das caracterizações realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A Figura 15 (a) e (b) mostra as curvas TG e DTG, correspondentes à perda de massa em função da temperatura e as derivadas destas curvas em função da temperatura (DTG) para os nanotubos utilizados.

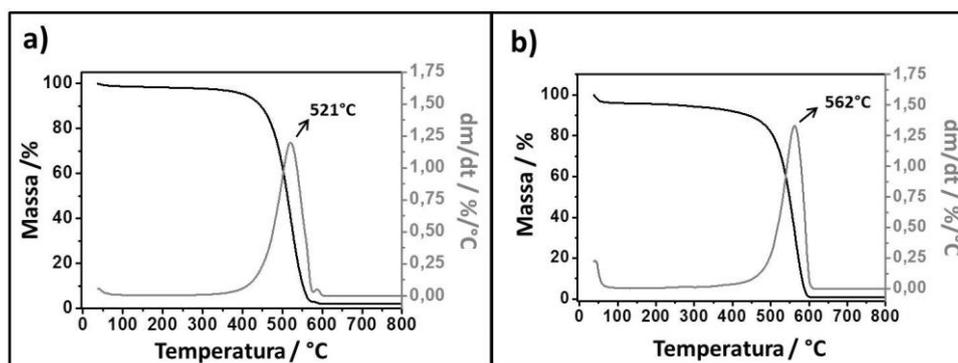


Figura 15 - Curvas TG e DTG para (a) MWCNTs não modificados e (b) MWCNTs carboxilados.

As curvas mostraram apenas um estágio de decomposição, tanto para a amostra de MWCNTs não modificado, quanto para a amostra de MWCNTs carboxilados. Para a amostra de MWCNTs não modificados observa-se que a degradação ocorre em

temperaturas entre 325 °C e 600 °C com máximo em 521 °C (DTG), Figura 15(a), indicando também que a presença de outros grupos carbonosos, como carbono amorfo e grafite, é pouco significativa [64]. A quantidade de resíduo foi de 2,4%. A amostra de MWCNT-COOH, Figura 15(b), apresentou pequena perda de massa (aproximadamente 4,0%) numa faixa de temperatura entre 170 – 350 °C, característica da degradação térmica de grupos oxigenados [65]. Para a mesma amostra também foi observado uma região de degradação térmica entre 330 e 610 °C, com taxa de máxima decomposição em 562 °C característica da decomposição de MWCNTs [20, 65]. A quantidade de resíduo metálico proveniente da síntese deste nanotubo foi de 1,5%.

Na Figura 16 (a) e (b) são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os MWCNTs não modificados (a) e MWCNTs carboxilados (b). Pelas imagens foi possível observar que os MWCNTs apresentam-se na forma de agregados, sendo possível a visualização de alguns feixes e nanotubos individualizados. Porém, não foi possível inferir a respeito do seu comprimento. Não foi observada a presença de impurezas, como cristais de catalisadores ou outras formas de carbono, o que é coerente com o resultado da TG, e aponta para a boa qualidade das amostras de MWCNTs selecionadas.

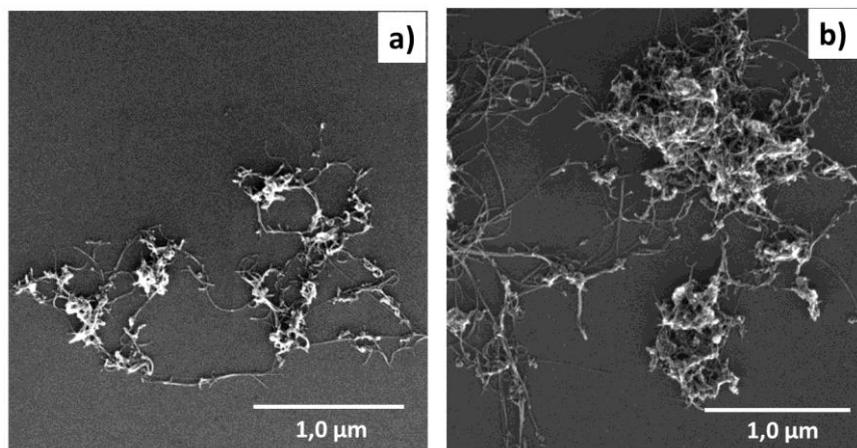


Figura 16 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos MWCNTs não modificados (a) e (b) MWCNT carboxilados.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), Figura 17 (a) e (b), corroboram as observações feitas anteriormente.

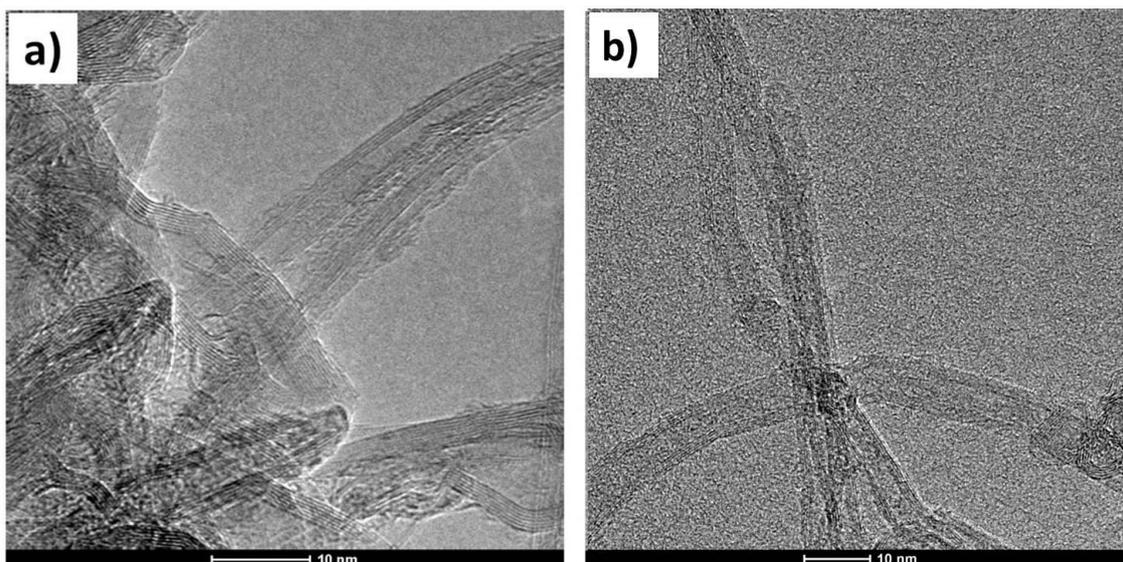


Figura 17 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos MWCNTs não modificados (a) e (b) MWCNTs carboxilados.

Pelas imagens de MET da Figura 17, pode-se observar a presença de MWCNTs individualizados, em feixes ou agrupados, com diâmetro variando entre 3,5 e 6,0 nm para os nanotubos não modificados e entre 4,0 e 9,0 nm para os modificados.

4.1.2 - Caracterização dos MWCNTs funcionalizados com 2,4-diisocianato de tolueno (TDI)

A Figura 18 mostra os espectros de FTIR para as amostras de MWCNTs não modificados, MWCNT-COOH, MWCNT-NCO (síntese convencional) e MWCNT-NCO (via micro-ondas), respectivamente. A banda de absorção em 1585 cm^{-1} observada em todas as amostras é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C=C inerente à estrutura hexagonal dos nanotubos [19]. Para a amostra de MWCNT-COOH pode-se verificar uma banda em, aproximadamente, 1720 cm^{-1} característica do estiramento assimétrico da ligação C=O e outra banda em 1300 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C-OH, características de grupos carboxílicos [66, 67]. Nos espectros das amostras de MWCNT-NCO, os modos vibracionais característicos do grupo amida aparecem em 1636 e 1220 cm^{-1} , sendo a presença do grupo amida confirmada por outra banda intensa em 1520 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico da ligação C-N. Outra importante banda de absorção é visualizada em aproximadamente, 2275 cm^{-1} correspondente ao estiramento simétrico da ligação NC=O característica de

grupos isocianatos [19] indicando a presença deste grupo ligado covalentemente nas paredes dos MWCNTs.

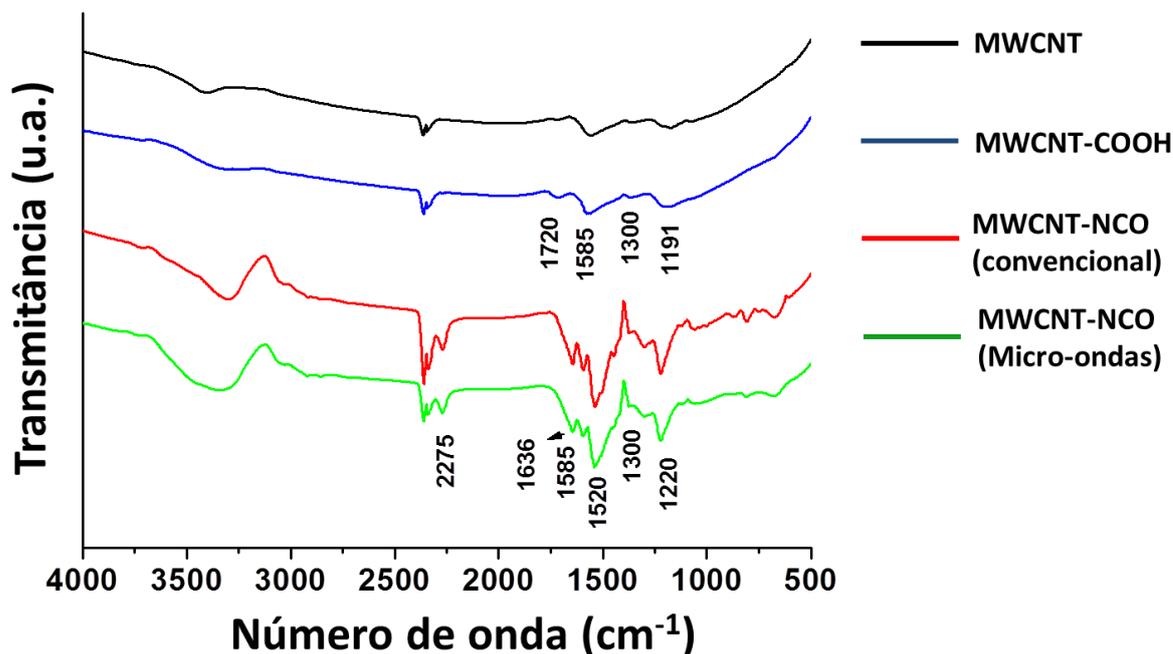


Figura 18 - Espectro de FTIR das amostras de MWCNT não modificados, MWCNT-COOH, MWCNT-NCO (síntese convencional) e MWCNT-NCO (via micro-ondas)

O comportamento térmico das amostras dos MWCNT não modificados, MWCNT-COOH, MWCNT-NCO (síntese convencional) e MWCNT-NCO (via micro-ondas) podem ser visualizadas através da Figura 19 (curvas TG e as suas respectivas derivadas DTG). Para as amostras de MWCNT-NCO observam-se duas regiões distintas de degradação térmica - uma primeira perda de massa de 29 e 31% em 272 e 278 °C correspondente à decomposição térmica da molécula de 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) ligada às paredes dos MWCNTs funcionalizados por síntese convencional e via micro-ondas, respectivamente e uma segunda perda de massa de 71 e 69% com máximo em 550 e 528 °C correspondente à degradação térmica característica de MWCNTs funcionalizados por síntese convencional e via micro-ondas, respectivamente [19, 20].

Dados da literatura indicam que a degradação térmica do isocianato livre, nas condições de medida da TG da Figura 19, apresentam taxa máxima de degradação na temperatura de 240 °C [19]. Portanto, a decomposição verificada em 272 e 278 °C pode ser atribuída aos grupo -NCO ligados covalentemente às paredes dos nanotubos.

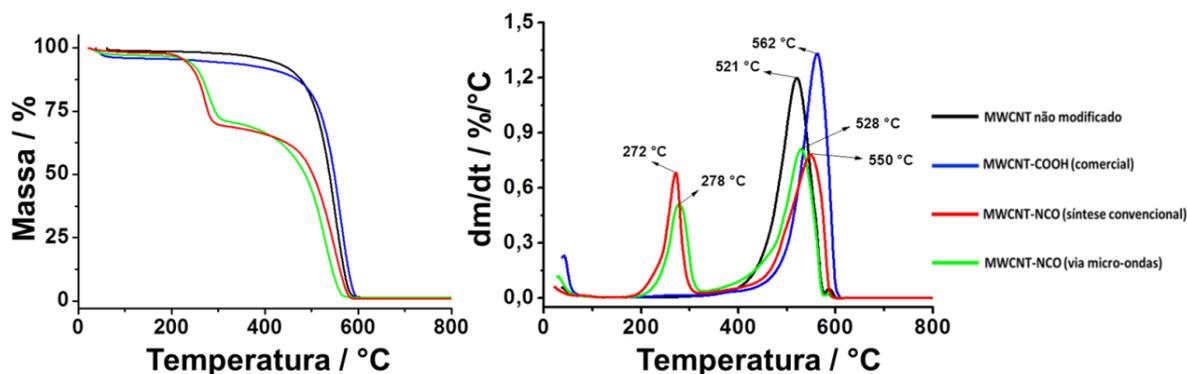


Figura 19 - TG e DTG em ar sintético dos MWCNTs não modificados, MWCNT-COOH e MWCNTs-NCO.

Na Figura 20 (a) e (b) são apresentados os espectros de *High Resolution Magic Angle Spinning* (HRMAS) de ^{13}C obtidos para as amostras de MWCNT-NCO (via micro-ondas) (a) e MWCNT-NCO (síntese convencional) (b). Os sinais observados no espectro de ^{13}C podem ser atribuídos à estrutura química do 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) ligada ao nanotubo. O sinal em 18 ppm (a e b) corresponde ao deslocamento químico característico do grupo metila $-\text{CH}_3$ [68, 69]. O deslocamento químico em 137 ppm (a e b) foi atribuído aos carbonos do anel aromático [68, 69] e o deslocamento químico em 158 ppm (a e b) correspondem ao grupo $-\text{N}-\text{C}=\text{O}$ de amida [70]. A não identificação de deslocamentos químicos próximos a 172 ppm (por analogia ao ácido benzóico $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\delta_{\text{COOH}} = 172,6$ ppm) [70], podem caracterizar a elevada substituição dos grupos carboxílicos presentes nos nanotubos por ligações covalentes com grupos isocianatos.

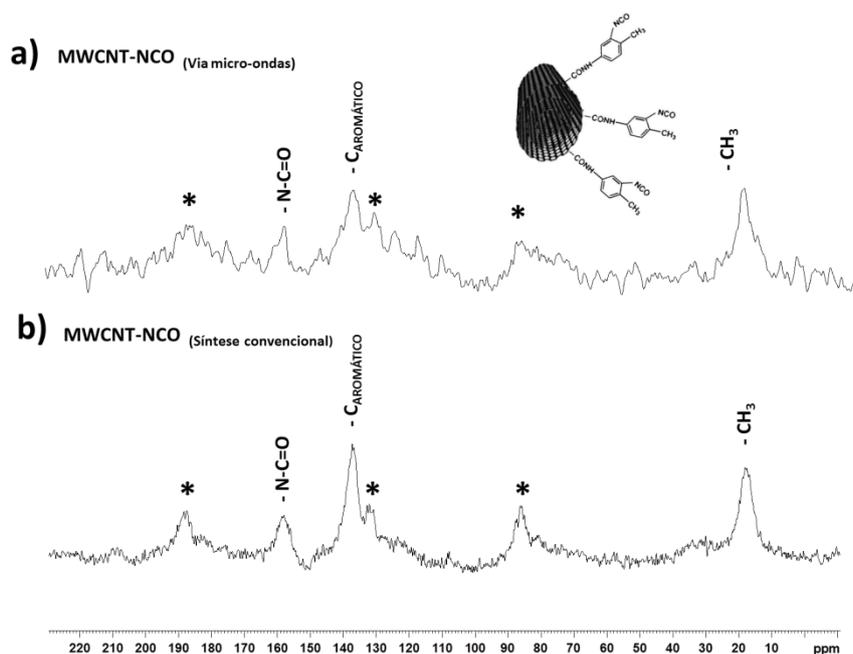


Figura 20 - Espectros de HRMAS de ^{13}C de nanotubo de carbono funcionalizado com grupos isocianato por: a) método por micro-ondas e b) síntese convencional. O símbolo * indica as bandas laterais de rotação.

Na Tabela 1 são mostrados os valores das atribuições dos deslocamentos químicos obtidos nos espectros da Figura 20.

Tabela 1 – Deslocamentos químicos HRMAS de ^{13}C para os MWCNTs-NCO

Deslocamentos químicos, δ (ppm)		
	MWCNT-NCO (VIA MICRO-ONDAS)	MWCNT-NCO (SÍNTESE CONVENCIONAL)
Carbono	δ	δ
- CH_3	18	18
- C AROMÁTICO	137	137
- N-C=O	158	158

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) também foi utilizada para avaliar a funcionalização dos nanotubos. Na Figura 21(a) são mostrados os espectros de XPS estendidos com energias de ligação entre 0-1100 eV, correspondentes aos picos de fotoemissão para o C1s (284,5 eV), O1s (534,0 eV) e N1s

(400,0 eV) para as amostras de MWCNT-COOH e MWCNT-NCO (via micro-ondas). Ambas as amostras apresentaram picos do C1s e O1s, entretanto o pico de N1s (400,0eV) é observado somente na amostra de MWCNT-NCO, conforme esperado.

Espectros de XPS estendidos específicos das regiões de C1s, N1s são mostrados nas Figuras 21 (b), (c) e 21 (d). Todas as amostras apresentaram um pico de fotoemissão dominante na região do C1s em 284,5 eV, que está associado a presença de ligações entre carbonos (C=C), em sistemas π - π altamente conjugados [71]. Outro pico é observado na região de 285,3 eV e foi atribuído às ligações C-C (sp^3), presentes em locais de defeitos na superfície grafítica [72].

Em 286,2 eV é verificado um pico de fotoemissão que pode ser atribuído a ligações de carbonos ligados a grupos hidroxilas, e presente em todas as amostras [73]. Um pico de fotoemissão em 287,0 eV característica da ligação N=C de grupos isocianatos é verificado na amostra de MWCNT-NCO [74]. Um pico em e 288 eV, característico de átomos de carbono pertencentes a grupos carbonila (-C=O) [71] é observado em todas as amostras, porém sua intensidade é bem pronunciada para a amostra de MWCNT-NCO. Outro pico de fotoemissão em 289,0 eV, pode ser verificado nas amostras de MWCNT-COOH e MWCNT-NCO característico da ligação O-C=O de grupos carboxílicos [75]. Um pico satélite em 290,0 eV pode ser observado em todas as amostras e está associado a transições eletrônicas π - π^* características de materiais grafíticos altamente conjugados [71].

Após o ajuste dos picos de fotoemissão na região N1s, duas significantes contribuições foram identificadas nas regiões com energias de ligação entre 396,0-406,0 eV (Figura 21 (d)). Uma delas em 399,2 eV e a outra em 400,3 eV confirmando a presença dos grupos amidas e isocianatos [19], respectivamente, ligados covalentemente nas paredes dos MWCNTs funcionalizados, como previsto.

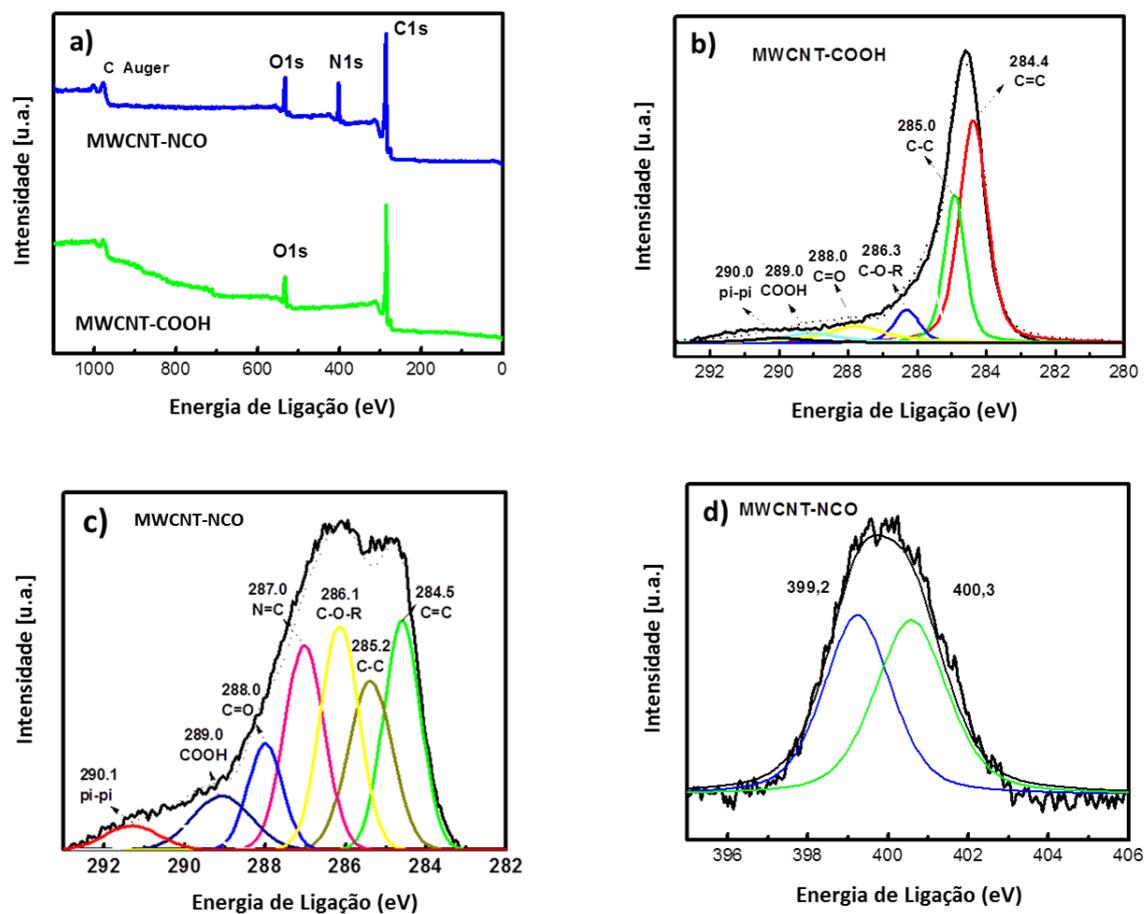


Figura 21 - Espectros de XPS estendido para amostras de MWCNT-COOH e MWCNT-NCO (via micro-ondas) (a) e de alta resolução obtidos na região de energia de ligação do C1s para as amostras MWCNT-COOH (b), MWCNT-NCO (via micro-ondas) (c) e na região do N1s para a amostra de MWCNT-NCO (d).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os MWCNT-COOH e MWCNT-NCO (síntese convencional e micro-ondas) são mostradas na Figura 22 (a, b e c), nestas observou-se a presença de MWCNTs na forma de longos fios isolados ou enovelados com comprimentos da ordem de micron.

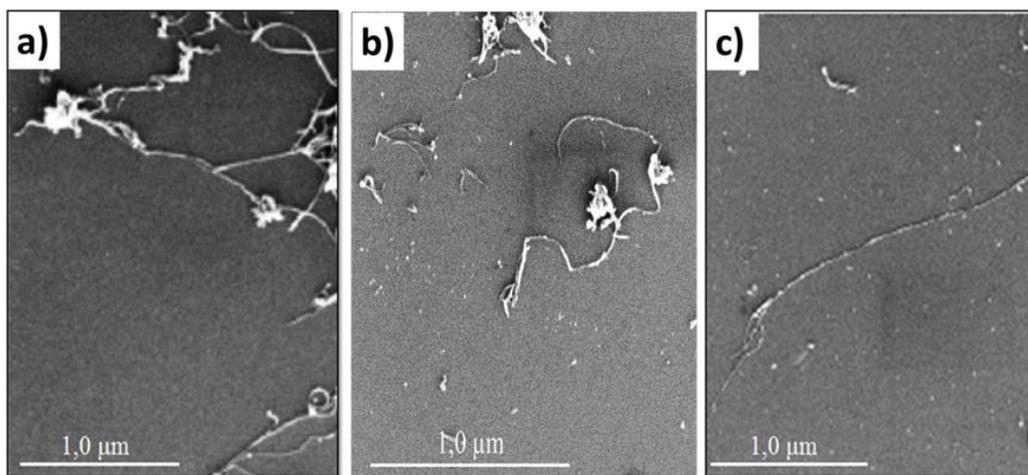


Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos MWCNT-COOH (a), MWCNT-NCO (síntese convencional) (b) e MWNT-NCO (via micro-ondas) (c).

Através das imagens, de MET (Figuras 23 a - d) para todas as amostras MWCNT, pode-se observar que as paredes das amostras de MWCNT-COOH e MWCNT-NCO (síntese convencional e micro-ondas) foram pouco modificadas após os processos de funcionalização. As paredes dos MWCNTs-NCO mostram camadas, como observado em destaque por setas na Figura 23 (c e d), que podem estar associadas a regiões com maior grau de funcionalização [76].

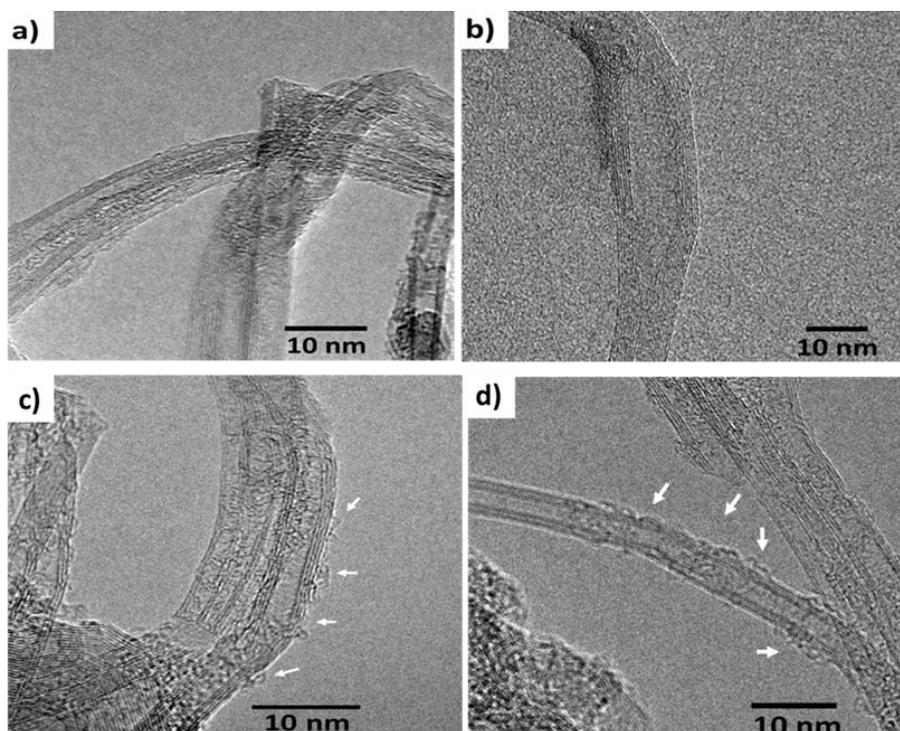


Figura 23 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de MWCNT não modificados (a), MWCNT-COOH (b), MWCNT-NCO (síntese convencional) (c) e MWCNT-NCO (via microondas) (d).

Considerando os dados apresentados, pode-se afirmar que o emprego da radiação de micro-ondas na funcionalização dos nanotubos é promissora para a produção em maiores escalas, uma vez que o tempo de reação é reduzido de 24 h para 0,5 h, sem alterações nas características dos nanotubos em relação ao procedimento convencional.

4.2 - Caracterizações dos materiais empregados na síntese do pré-polímero e do poliuretano termorrígido elastomérico (PUE)

Como descrito no Capítulo 3, item 3.4, na síntese do poliuretano termorrígido elastomérico (PUE) foram utilizados: Poli (tetrametileno éter glicol) (PTMG-1000), 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), 1,4-butanodiol como extensor de cadeia e o 4,4-metileno-bis-orto-cloro-anilina (MOCA) como agente de cura. Esses materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e ressonância magnética nuclear ^{13}C .

4.2.1 – Politetrametileno éter glicol (PTMG-1000)

A fórmula estrutural para o PTMG-1000 é mostrada na Figura 24.

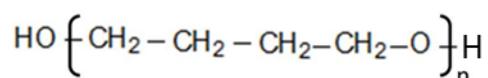


Figura 24 - Fórmula estrutural do poliol PTMG-1000.

No espectro de infravermelho do PTMG-1000 (Figura 25), verificou-se uma banda larga e intensa em 3464 cm^{-1} (a), característica da vibração e estiramentos dos grupos O-H. As bandas em 2940 e 2856 cm^{-1} (b) são características do estiramento da ligação ou deformação axial C-H.

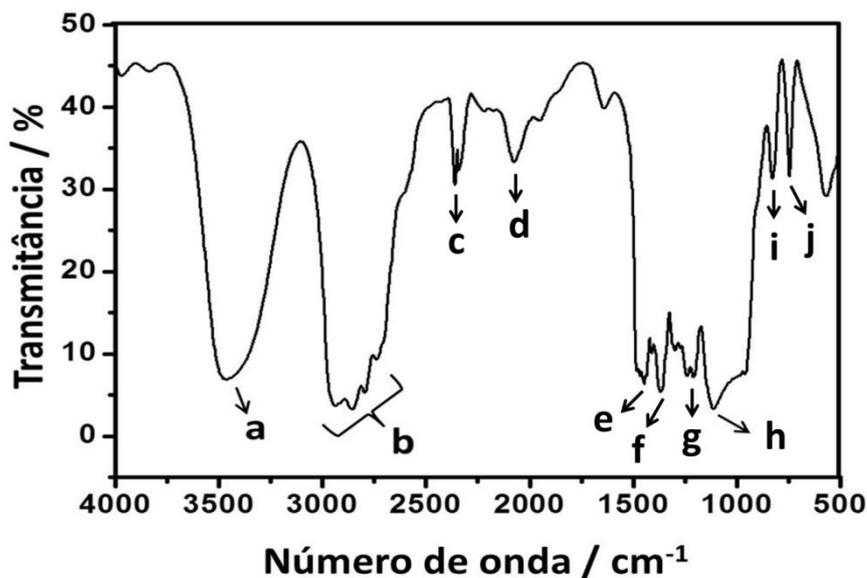


Figura 25 - Espectro de FTIR do polioli PTMG-1000.

A banda em 2370 cm^{-1} (c) é característica da presença de $\text{CO}_{2(g)}$ no ambiente; em 2075 cm^{-1} (d) corresponde ao CO presente no ambiente absorvido pelo polioli; em 1440 cm^{-1} (e) é característica da deformação angular de $-(\text{CH}_2)_n$, quando $n > 3$, em 1360 cm^{-1} (f) observa-se uma deformação angular no plano da ligação O-H. Observa-se também uma banda em 1220 cm^{-1} (g) característica de um estiramento da ligação C-H. A banda intensa em 1118 cm^{-1} (h) é atribuída à deformação axial simétrica da ligação (C-O-C) da ligação éter. A banda em 870 cm^{-1} (i) corresponde à deformação axial da ligação C-H fora do plano e a banda em 747 cm^{-1} (j) é atribuída à deformação angular do grupo etila [77].

As curvas TG e DTG em ar para o PTMG-1000 são mostradas na Figura 26. Pode-se observar que a degradação oxidativa acontece em duas etapas. A primeira decomposição se inicia em $168\text{ }^\circ\text{C}$ (T_{onset}) e termina em $275\text{ }^\circ\text{C}$ (T_{endset}), a segunda decomposição se inicia em $275\text{ }^\circ\text{C}$ (T_{onset}) e termina em $378\text{ }^\circ\text{C}$ (T_{endset}).

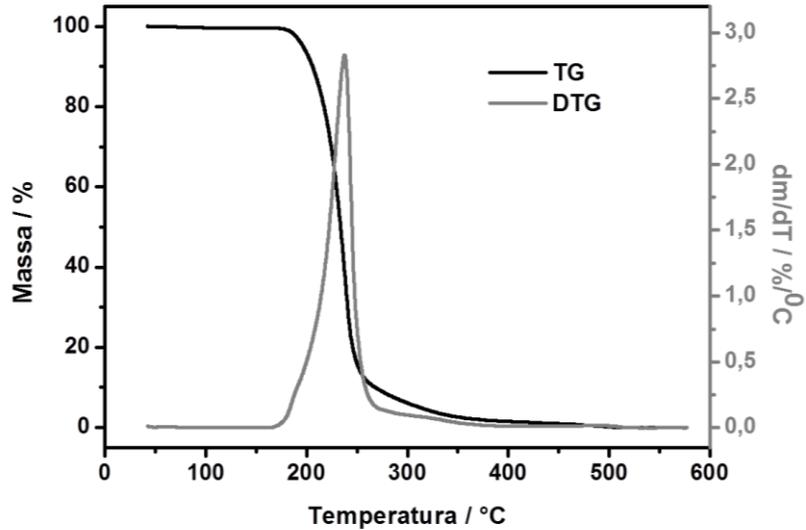


Figura 26 - Curvas TG e DTG em ar para o polioli PTMG-1000.

Nas curvas de DSC do polioli são apresentadas na Figura 27 [(a) corrida de resfriamento e em (b) segunda corrida de aquecimento], verificou-se na corrida de resfriamento um evento exotérmico bem definido, caracterizado por um pico de cristalização em 0,3 °C com liberação de calor de 82,5 J/g. Na segunda corrida de aquecimento foi observada uma transição vítrea em -16 °C, e um evento endotérmico desdobrado bem definido com máximo em 22 °C envolvendo uma entalpia de fusão de 80,3 J/g.

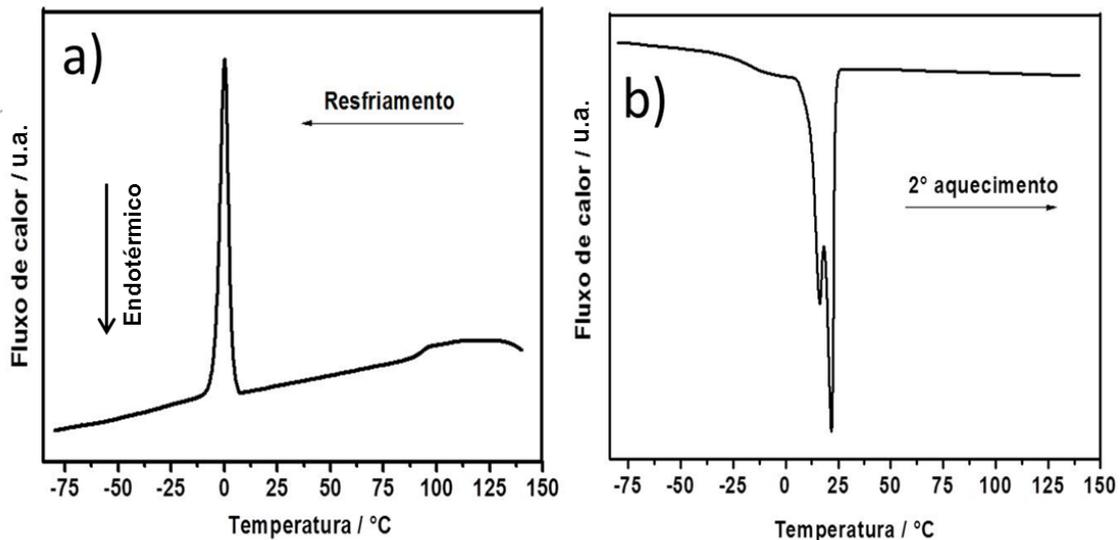


Figura 27 - Curva de DSC para o polioli PTMG-1000.

4.2.2 - 2,4-diisocianato de tolueno (TDI)

O TDI apresenta funcionalidade igual a dois ($f = 2,0$) e a maior reatividade do grupo NCO esta localizada na posição 4 do anel aromático [25]. Sua estrutura é mostrada na Figura 28.

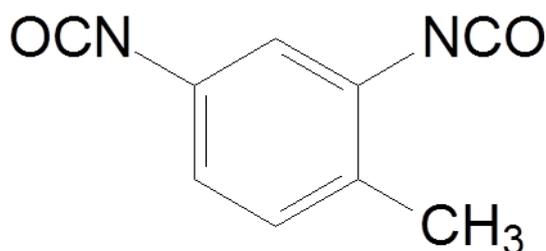


Figura 28 - Formula estrutural do 2,4-diisocianato de tolueno (TDI).

Os dados obtidos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura 30) mostram as bandas características do TDI, a banda de absorção em 3691 cm^{-1} (a) da deformação axial do grupo OH livre e em 3414 cm^{-1} (b) observa-se uma deformação axial de O-H, sugerindo a presença de hidroxilas na molécula de diisocianato, possivelmente em decorrência da reatividade deste com a umidade presente no ar conforme mecanismo de reação apresentado na Figura 29.

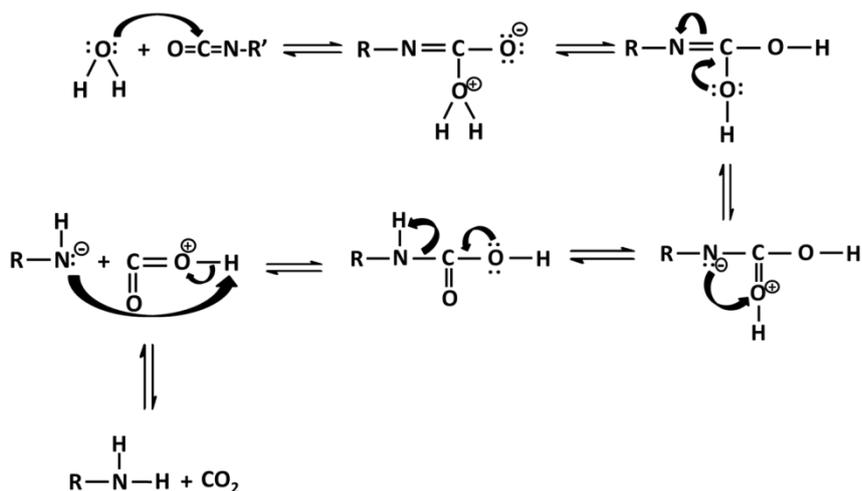


Figura 29 - Mecanismo da reação do isocianato com umidade do ar.

A banda de absorção em 3164 cm^{-1} (c) foi associada à deformação axial ao grupo C-H de anel aromático. As bandas de absorção entre $2988 - 2926\text{ cm}^{-1}$ (d) foram atribuídas ao estiramento simétrico da ligação -CH de carbonos com hibridação sp^2 . Em 2864

cm^{-1} (e) encontra-se a banda de absorção atribuída ao estiramento simétrico de $-\text{CH}$ do carbono com hibridação sp^3 . A banda de absorção intensa em torno de 2266 cm^{-1} (f) foi atribuída ao estiramento simétrico das ligações $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ do isocianato. Em 1890 cm^{-1} (g) encontra-se a banda atribuída à deformação angular C-H fora do plano de compostos aromáticos tri-substituídos nas posições 1, 2 e 4. A banda de absorção em 1782 cm^{-1} (h) é devida ao *overtone* do anel aromático [78]. As bandas de absorção entre $1618 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ (i) são características da deformação axial de duplas ligações $\text{C}=\text{C}$ de aromático. A banda em 1382 cm^{-1} (j) foi atribuída à deformação angular de CH_3 . As bandas de absorção entre $1290 - 1260 \text{ cm}^{-1}$ (k) estão relacionadas à deformação axial C-N. A banda de deformação axial em 1134 cm^{-1} (l) é característica da presença de C-O de álcool secundário alifático. A banda da absorção em 1074 cm^{-1} (m) é característica da deformação no plano das ligações $=\text{C}-\text{H}$ dos aromáticos. A banda característica de deformação angular presente em 890 cm^{-1} (o) é atribuída à presença de alquenos substituídos. Em 816 cm^{-1} (p) encontra-se a banda de deformação fora do plano da ligação $=\text{C}-\text{H}$. As bandas de absorção entre $744 - 702 \text{ cm}^{-1}$ (q) foram atribuídas à deformação angular C-H fora do plano [77].

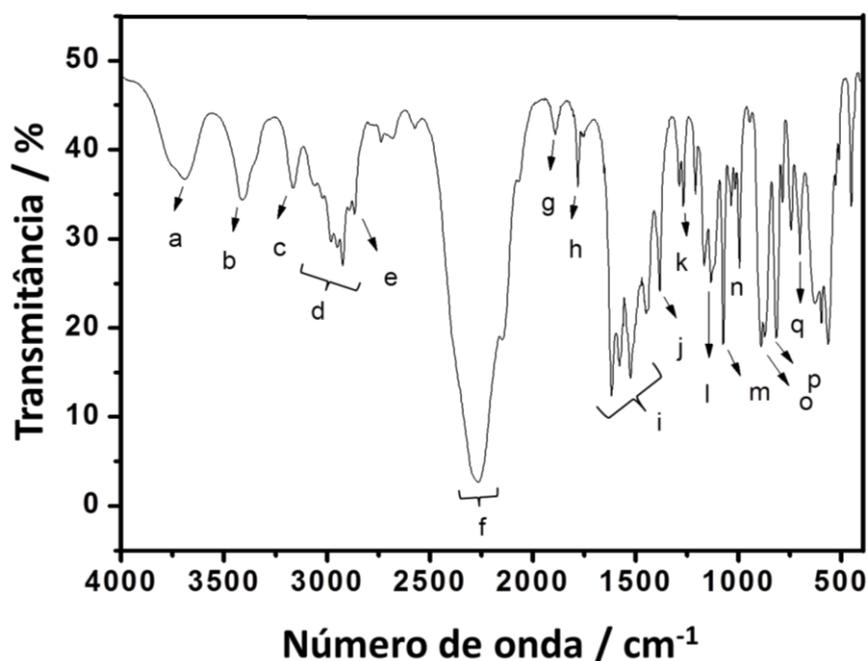


Figura 30 - Espectro na região do infravermelho para o 2,4-diisocianato de tolueno (TDI).

Analisando a curva TG e DTG para o 2,4-diisocianato de tolueno (Figura 31), verifica-se que a degradação oxidativa acontece em dois estágios principais acoplados entre 75 °C (T_{onset}) e 190 °C (T_{endset}) com máximo em 177 °C. O início da degradação apresenta uma inclinação menor da curva em relação ao processo acima de 150 °C.

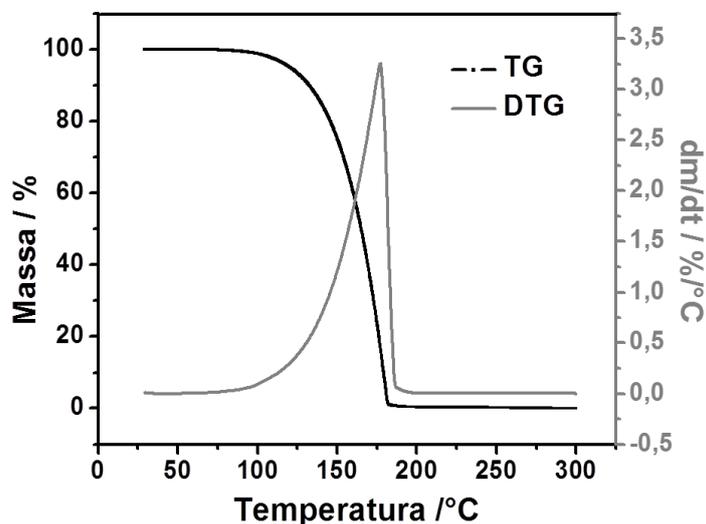


Figura 31 - Curvas TG (preto) e DTG (cinza) em ar sintético para o 2,4-diisocianato de tolueno (TDI).

Nas curvas de DSC apresentadas na Figura 32: [a) corrida de resfriamento e em b) segunda corrida de aquecimento], pode-se verificar durante o resfriamento a evidência de um evento exotérmico bem definido, representado por um pico de cristalização em 1,7 °C com liberação de calor de 97,9 J/g. Já na segunda corrida de aquecimento foi observado um evento endotérmico em 21 °C devido à fusão dos cristalitos, este fenômeno envolveu uma considerável entalpia de fusão de 88,7 J/g.

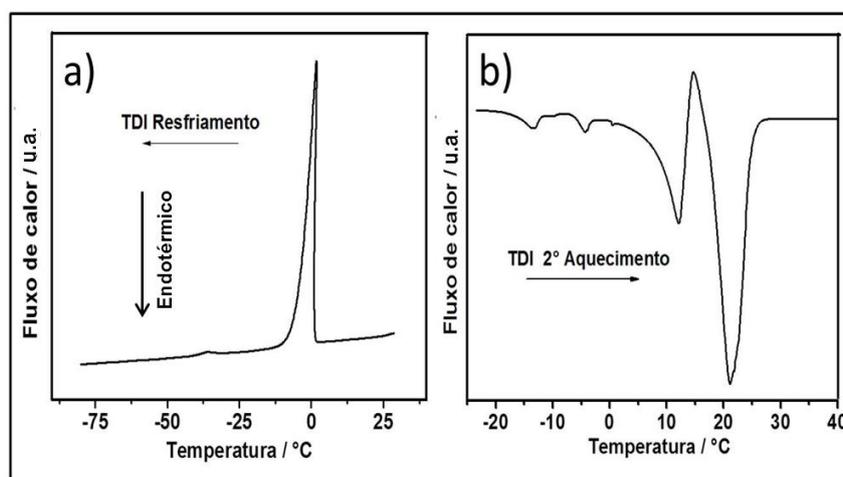


Figura 32 - Curvas DSC da primeira corrida de resfriamento (a) seguida da segunda corrida de aquecimento (b) para o 2,4-diisocianato de tolueno (TDI).

Os outros eventos térmicos presentes na curva da Figura 32 (b) podem estar associados à umidade e impurezas.

4.2.3 - Pré-polímero

A síntese do pré-polímero seguiu os procedimentos descritos no item 3.4 e sua estrutura é mostrada na Figura 33.

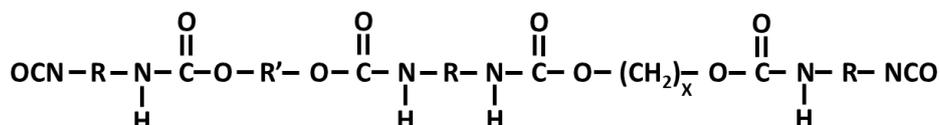


Figura 33 - Estrutura do pré-polímero onde o R é o tolueno (para o 2,4-diisocianato -1-metil benzeno), o R' é o tetrametileno (para o poli(tetrametileno éter glicol)) e o (CH₂)_x é o butano (para o 1,4-butanodiol).

O mecanismo desta reação é apresentado na Figura 34.

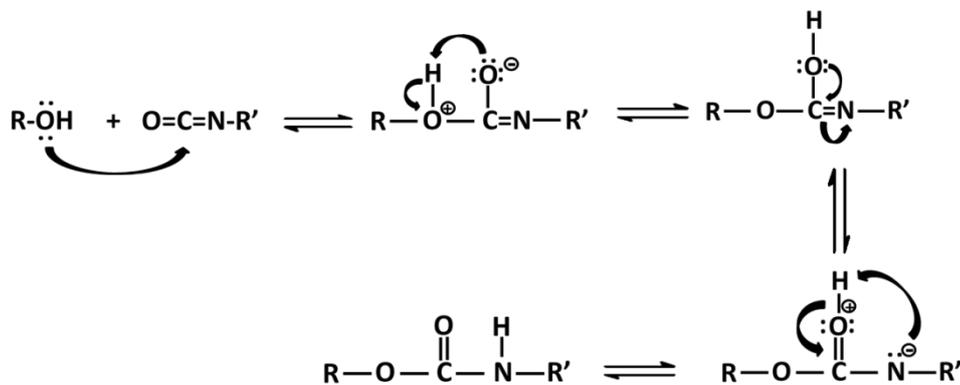


Figura 34 - Mecanismo para obtenção do poliuretano.

Observando o espectro obtido por espectroscopia vibracional na região do infravermelho para o pré-polímero (Figura 35), verificou-se a presença de uma banda de absorção em 3286 cm⁻¹ (a) atribuída ao estiramento simétrico da ligação N-H de isocianatos aromáticos. Pode-se observar também uma banda de absorção em 2930 cm⁻¹ (b) atribuída ao estiramento simétrico das ligações C-H do anel aromático. A larga banda de absorção em aproximadamente 2268 cm⁻¹ (c) é devida à deformação axial das ligações N=C=O dos isocianatos. Em 1731 cm⁻¹ (d) encontra-se a banda atribuída ao

estiramento simétrico das ligações C=O de carbonila uretânica de amida primária [79]. Em 1600 cm^{-1} (e) encontra-se a banda relacionada ao estiramento simétrico das ligações C=C do anel aromático. A banda de absorção em 1530 cm^{-1} (f) é atribuída à deformação simétrica da ligação N-H de amida secundária. A banda em 1230 cm^{-1} (g) é referente à deformação axial das ligações C-O-C de poliuretano a base de éter. A banda em 1070 cm^{-1} (h) é atribuída à deformação axial da ligação C-O de cadeia alifática.

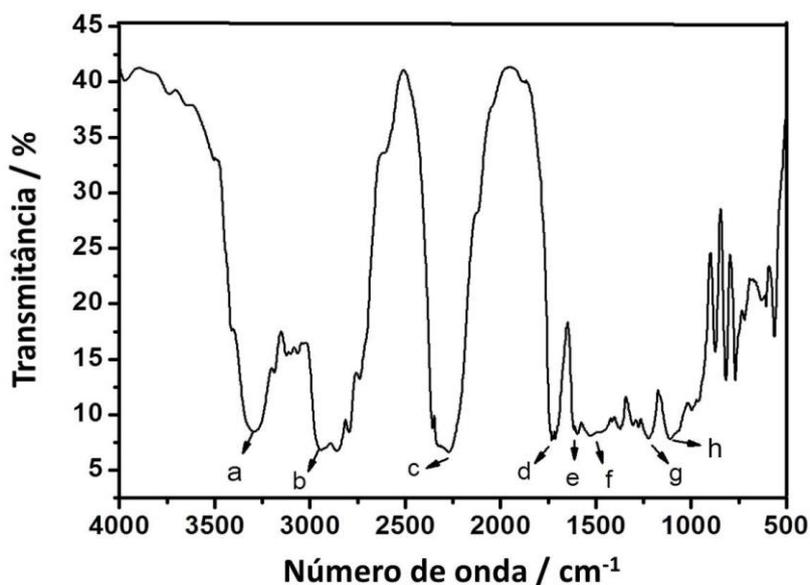


Figura 35 - Espectro na região do infravermelho para o pré-polímero.

As curvas TG e DTG do pré-polímero são apresentadas na Figura 36. Segundo Xia e Song [80] a degradação do poliuretano acontece, em geral, em dois estágios. O estágio inicial, estágio 1, é devido principalmente à decomposição dos segmentos rígidos e envolve a dissociação da uretana nos isocianatos e extensor de cadeia originais, os quais então formam amina primária, alquenos e dióxido de carbono. Este estágio é influenciado pela quantidade de segmentos rígidos. No estágio 2 subsequente, acontecem os mecanismos de “despolicondensação” e degradação do polioliol, sendo, portanto, afetado pelo conteúdo de segmentos flexíveis [80]. Neste pré-polímero, observa-se máximos indicados pela curva DTG (Figura 34) em $342\text{ }^{\circ}\text{C}$, $411\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $546\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os dois primeiros estágios estão relacionados aos fenômenos já descritos [80] e o terceiro estágio provavelmente está relacionado à degradação oxidativa subsequente de subprodutos, com total queima do material em temperaturas acima de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

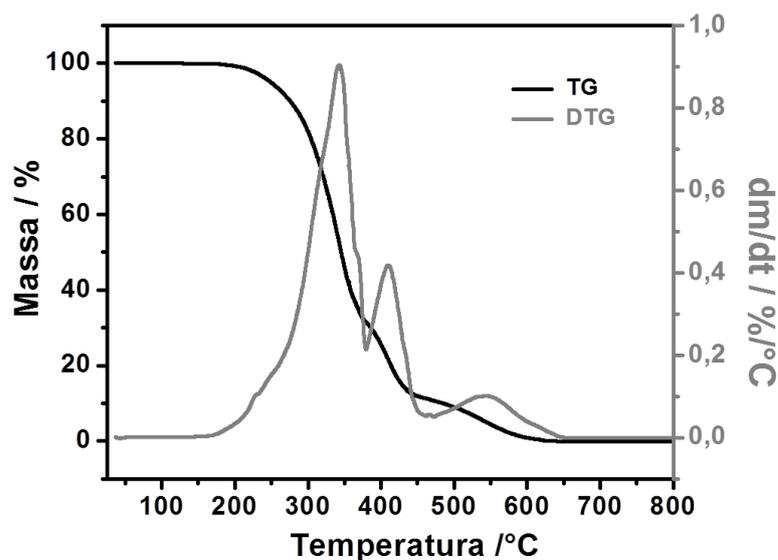


Figura 36 - Curvas TG (preto) e DTG (cinza) em ar sintético para o pré-polímero.

Os resultados obtidos na análise termogravimétrica do pré-polímero estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG.

Amostra	Estágio	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{Máximo} (DTG) (°C)	Perda de Massa (%)
Pré- polímero	1°	169,0	380,0	342,4	69,3
	2°	380,0	460,1	411,8	20,5
	3°	462,2	648,0	546,0	10,2

Pelas curvas de DSC, apresentadas na Figura 37, observa-se claramente que o pré-polímero apresenta uma transição vítrea em -50 °C, característica dos segmentos flexíveis [81]. Não foi verificada nenhuma transição de primeira ordem até a temperatura analisada.

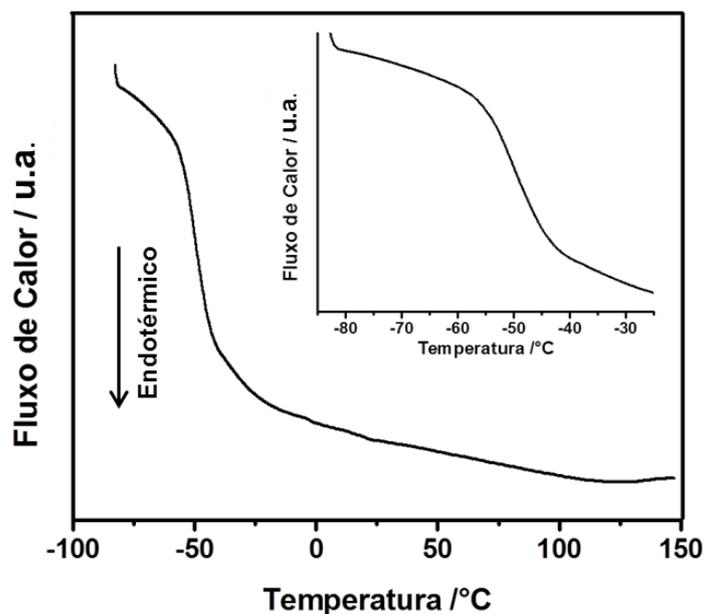


Figura 37 - Curva DSC da segunda corrida de aquecimento para o pré-polímero. No detalhe a região da Tg do pré-polímero expandida.

4.2.4 – 4,4-metileno-bis-orto-cloro-anilina (MOCA)

A fórmula estrutural para o MOCA é mostrada na Figura 38.

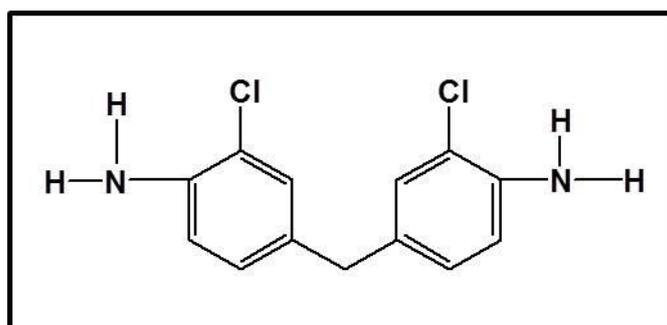


Figura 38 - Fórmula estrutural do 4,4-metileno-bis-orto-cloro-anilina (MOCA).

No espectro de infravermelho deste agente de cura, são verificadas 2 bandas de absorção em 3444 e 3362 cm^{-1} (Figura 39 (a)), atribuídas à deformação axial do grupo N-H do NH_2 . São observadas também bandas de absorção entre 3191 - 2920 cm^{-1} (b) devidas à deformação axial de C-H com hibridação sp^2 . A banda em 2355 cm^{-1} (c) é atribuída à absorção de $\text{CO}_{2(g)}$, ambiente. Em 1613 cm^{-1} (d) observa-se a presença de uma banda de absorção relacionadas à deformação angular simétrica de N-H. Em 1488

cm^{-1} (e) observa-se uma banda de absorção intensa atribuída à deformação axial de C=C de aromático. A banda de absorção em 1297 cm^{-1} (f) foi atribuída à deformação axial e angular de C-N de aromáticos. Foi observada uma absorção em 814 cm^{-1} (g) característica de uma deformação angular simétrica fora do plano de N-H. A banda de absorção em 1054 cm^{-1} (h) pode ser atribuída à deformação axial C-N de diamina. A banda em 925 cm^{-1} (i) é característica de deformação angular C-H de aromático fora do plano. A banda em 827 cm^{-1} (j) é atribuída ao estiramento assimétrico do anel e a banda em 628 cm^{-1} (k) corresponde à deformação axial da ligação C-Cl [77].

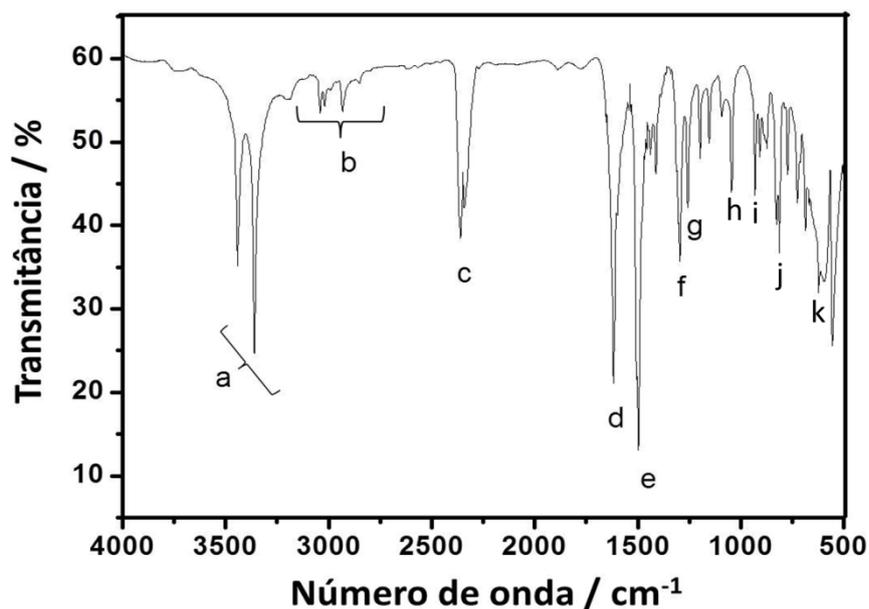


Figura 39 - Espectro na região do infravermelho para o 4,4-metileno-bis-orto-cloroanilina (MOCA)

As curvas TG e DTG em ar para o MOCA são mostradas na Figura 40. A degradação oxidativa acontece em pelo menos três etapas. Uma grande perda de massa de 85% ocorre entre $168 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{onset}) e $310 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{endset}) com máximo observado em $282 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Uma pequena perda de 3% da massa inicia-se na temperatura de $313 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{onset}) e completa-se na temperatura de $348 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{endset}). A perda dos 12% restantes inicia-se em $442 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{onset}) e completa-se por volta de $587 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{endset}) com máximo observado em DTG em $531 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

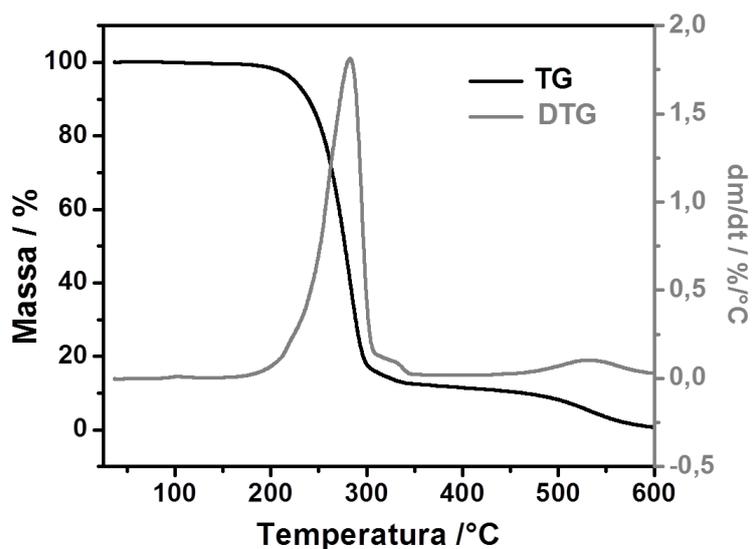


Figura 40 - Curvas TG (preto) e DTG (cinza) em ar sintético para o MOCA.

Na curva de DSC para o MOCA, mostrada na Figura 41, observa-se claramente uma transição vítrea em $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Verificou-se um evento exotérmico centrado em $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido à fusão de cristalitas, liberando um calor de cristalização de $58,7\text{ J/g}$. Um evento endotérmico bem definido apresenta pico de fusão em $106,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ envolvendo uma considerável entalpia de fusão de $87,0\text{ J/g}$.

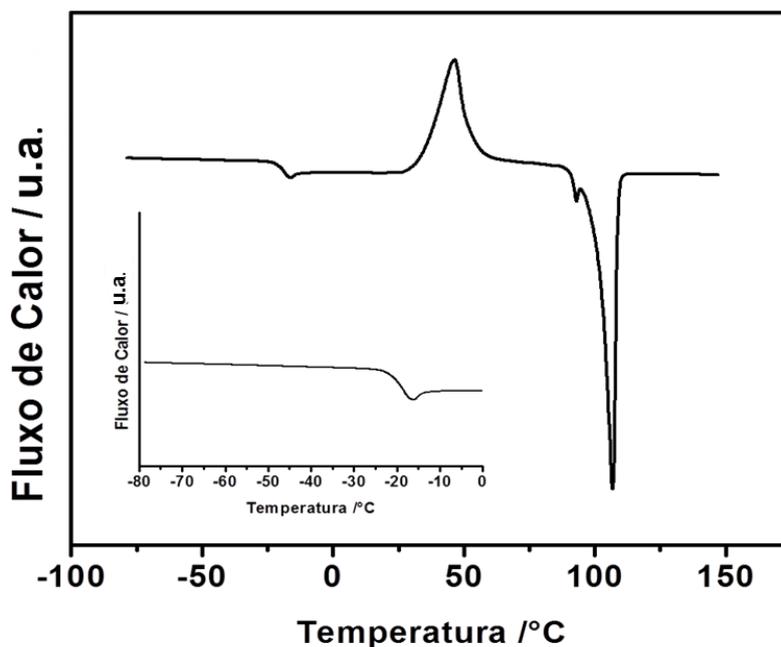


Figura 41 - Curva DSC da segunda corrida de aquecimento para o MOCA. No detalhe a região da Tg .

A Figura 42 apresenta o espectro ^{13}C -RMN para o MOCA. Todos os sinais de ressonância são atribuídos aos carbonos da estrutura do MOCA.

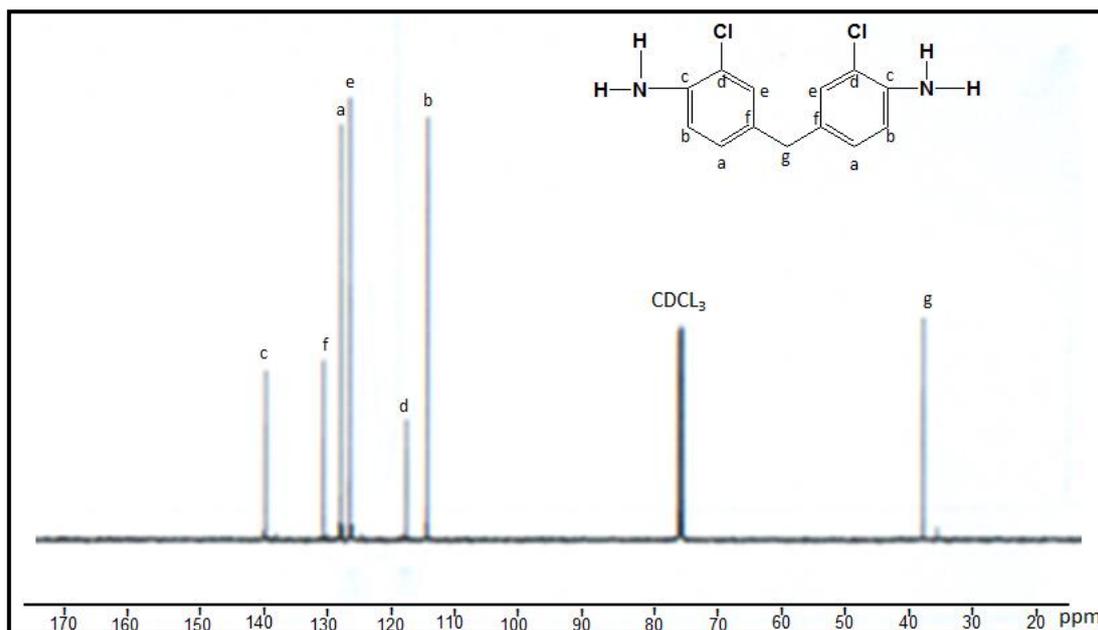


Figura 42 - Espectro de ressonância magnética nuclear do ^{13}C para o MOCA.

O sinal com deslocamento químico em 141 ppm (c) é atribuído ao carbono secundário ligado ao grupo amina. Os sinais em 116 ppm (b), 128 ppm (e), 130 ppm (a) e 132 ppm (f) estão associados aos carbonos do anel aromático. O sinal em 119 ppm (d) é atribuído ao carbono do anel aromático ligado ao cloro. O pico em 40 ppm (g) é atribuído ao carbono da ligação CH_2 da cadeia alifática [77].

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO – COMPÓSITOS

5.1 - Caracterização dos compósitos preparados a partir da dispersão dos MWCNTs não modificados e MWCNT-COOH em pré-polímero

As propriedades dos compósitos produzidos a partir do pré-polímero foram avaliadas levando-se em consideração o efeito da modificação covalente da superfície dos MWCNTs com grupos carboxílicos, e as condições de processamento empregadas na dispersão dos nanotubos.

O PUE utilizado neste trabalho tem um alto módulo (> 200 MPa) e por possuir tal característica, ele é empregado na confecção de enrijecedores de curvatura (*bend stiffener*) para controle de flexão de tubulações em plataformas *offshore* [26]. Geralmente, a adição de partículas de reforço compromete o desempenho destes materiais de módulo elevado, reduzindo fortemente sua ductibilidade. Por outro lado, a adição de nanotubos de carbono em baixas concentrações, permitiu o reforço mecânico sem comprometer outras propriedades, o que é uma contribuição relevante das estratégias associadas à nanotecnologia. Como discutido anteriormente, a maioria dos trabalhos envolvendo compósitos PU/CNT são focados em matrizes termoplásticas. Os trabalhos com nanocompósitos preparados com nanotubos de carbono e PU termorrígidos são focados em matrizes com baixos módulos de elasticidade, entre 1 e 10 MPa [45, 80, 82].

Neste capítulo, avaliou-se os compósitos preparados nas concentrações: 0,25, 0,5, e 1,0% (em massa) de nanotubos de carbono. Esses compósitos foram preparados na empresa PLASTIPRENE após diluição de concentrados contendo 3 e 5% (em massa) de nanotubos não modificados e carboxilados, respectivamente, seguida de cura com o MOCA e pós cura.

Uma contribuição importante do presente trabalho foi o desenvolvimento do processo resumido na Figura 12 da parte experimental. As técnicas empregadas para dispersar os nanotubos na matriz de PU tinham como objetivo processar quantidades de aproximadamente 250 g de concentrado para atingir a produção de 1 kg/dia em uma planta pré-piloto. Foram testadas diferentes metodologias de dispersão do MWCNT no pré-polímero de PUE e os resultados mais consistentes na dispersão foram obtidos quando foi utilizado em conjunto um misturador de alto cisalhamento (Turrax), um moinho de três rolos e agitação mecânica.

Durante todo o processo de preparo dos nanocompósitos houve uma constante preocupação com a temperatura do sistema. Foi observado que a diminuição da temperatura acarretou um aumento considerável na viscosidade do material, dificultando a dispersão dos nanotubos e sua posterior desaeração. Contudo um aumento na temperatura acima de 80 °C pode ocasionar a formação de ligações cruzadas indevidas, diminuindo a quantidade de grupos –NCO livres no pré-polímero, prejudicando sua reação com o agente de cura e, conseqüentemente, levando a uma perda nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Para evitar este problema, tanto o pré-polímero quanto os sistemas compósitos foram submetidos a etapas de aquecimentos, pois como observado na Figura 43, a uma temperatura de 25 °C o sistema pré-polímero/MWCNT apresenta viscosidade superior a 60 Pa.s. No entanto a ~ 80 °C, a viscosidade é reduzida a ~3,5 Pa.s e 6,0 Pa.s para os *masterbatches* compostos com 3,0 % em massa de MWCNT, tornando possível o processo.

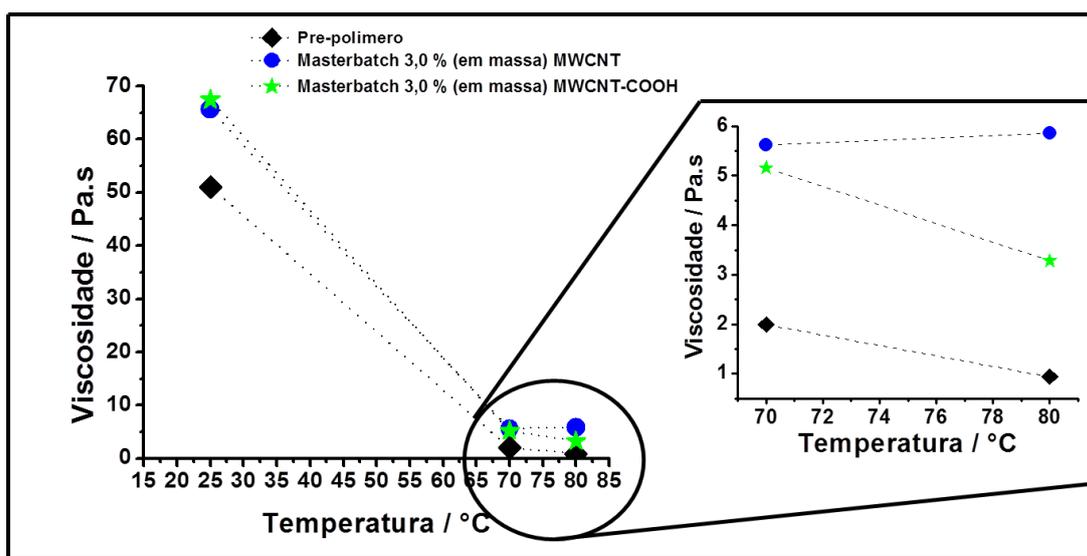


Figura 43 - Viscosidade em função da temperatura para o pré-polímero e *masterbatches* preparados com 3,0% (em massa) de MWCNTs não modificados e MWCNT-COOH. (Foi utilizada uma concentração de 3,0% (em massa) de MWCNT devido à limitação em viscosidade do equipamento).

Foram realizados ensaios de tração para caracterização das propriedades mecânicas dos compósitos produzidos. Esta técnica de caracterização é apresentada no Apêndice A.2. O comportamento mecânico observado para ambos os compósitos, com MWCNTs e MWCNT-COOH, foi consistente com os resultados apresentados na Figura 44 para o sistema preparado a partir de MWCNT não modificado e MWCNT-COOH.

Os máximos do módulo de elasticidade e tensão na ruptura foram obtidos para o compósito (MWCNT-COOH) com 0,5% em massa.

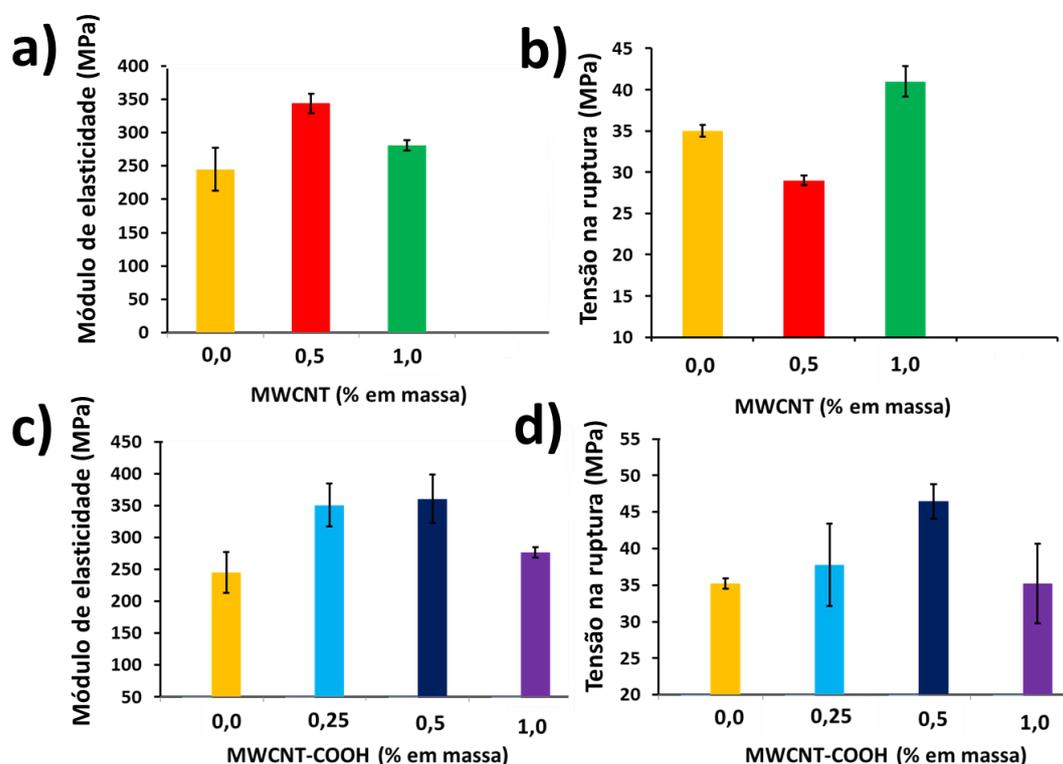


Figura 44 - Os resultados dos testes mecânicos para PUE e compósitos com MWCNT não modificado (a e b) e MWCNT-COOH (c e d), em função da concentração de nanotubos: Valores de módulo de elasticidade e de tensão na ruptura.

O comportamento mecânico dos compósitos, com base nos dois tipos de nanotubos de carbono, é discutido em mais detalhe por meio da comparação dos resultados para os materiais contendo 0,5% (em massa) de nanotubos. Os resultados obtidos das curvas de tensão/deformação (exemplo na Figura 45 (a)), estão resumidos na Figura 45 (b, c).

Para compósitos preparados com 0,5% (em massa) de MWCNTs, aumentos médios de 40 e 47% no módulo de elasticidade, (Figura 45 (b)), foram observados com a inserção de nanotubos não modificados e carboxilados, respectivamente. A tensão na ruptura apresentou uma redução média de 17% com a introdução de MWCNTs não modificados. Contudo, uma considerável recuperação ocorreu quando nanotubos carboxilados foram utilizados, verificando-se um aumento médio de 32%, (Figura 45

(c). Estes resultados mecânicos estão entre os melhores descritos na literatura para sistemas similares [80, 83].

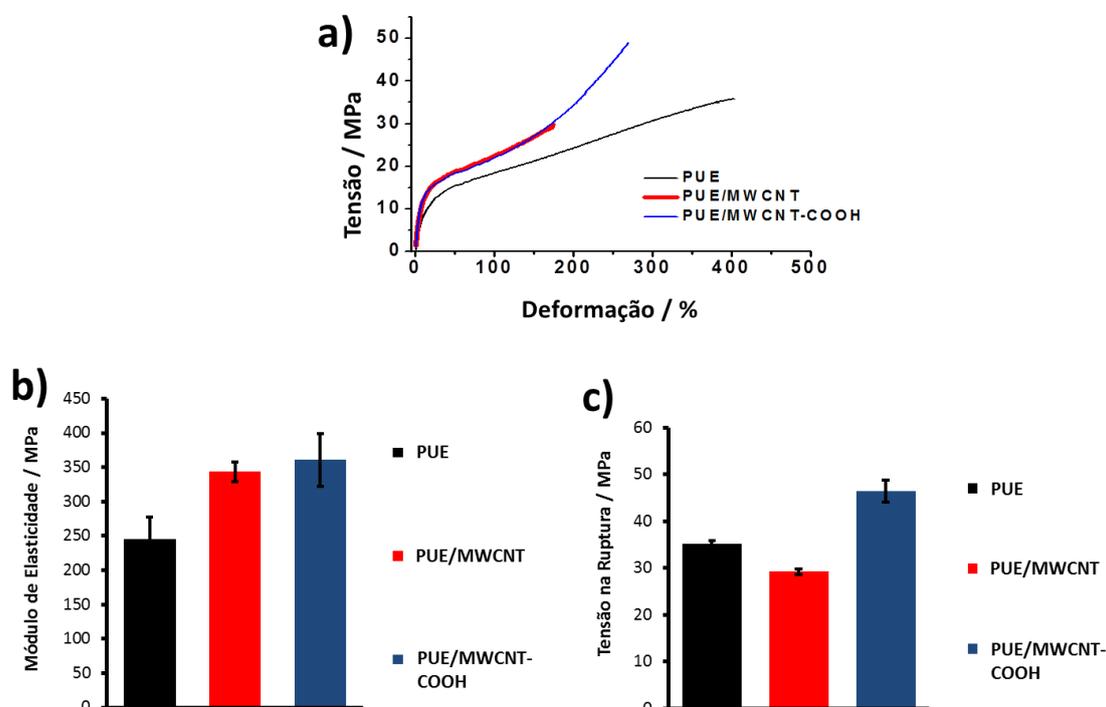


Figura 45 - Resultados dos testes mecânicos para PUE e compósitos com 0,5% em massa de MWCNTs não modificados e MWCNT-COOH: (a) curvas de tensão-deformação (as curvas são média de três réplicas), (b) módulo de elasticidade e (c) tensão na ruptura.

Como exemplo, Xia e Song [80] prepararam nanocompósitos de poliuretano contendo 0,5% (em massa) de nanotubos de carbono não modificado e obtiveram um aumento de 13% no módulo de elasticidade, e de 12% na tensão na ruptura quando comparado ao PU não aditivado. Os nanocompósitos de poliuretano termorrígido, produzido por Xiong et al. 2008 [83], exibiram um aumento na tensão na ruptura de 63 e 117%, empregando 2 e 5% (em massa) de nanotubos de carbono.

Conforme relatado anteriormente, o reforço mecânico em um nanocompósito é uma consequência da dispersão eficaz e das interações entre as fases. Portanto, é importante o estudo da dispersão e distribuição dos nanotubos para a interpretação dos resultados mecânicos. Neste contexto, análises de imagens em diferentes escalas de comprimento são fundamentais na avaliação da dispersão e das características interfaciais. A técnica de microscopia óptica (MO) proporciona a avaliação da uma área

milimétrica de um filme, possibilitando a verificação da eficácia da dispersão dos nanotubos na matriz polimérica, realizada por diferentes métodos [84].

A Figura 46 apresenta imagens de MO obtidas a partir dos compósitos preparados com os MWCNT não modificados, Figura 46 (a), e MWCNT carboxilados, Figura 46 (b), na concentração de 0,5% (em massa) de nanotubos. Comparando-se as imagens de MO, observou-se que o compósito produzido com MWCNTs carboxilados apresentou uma melhor dispersão, caracterizada pela presença reduzida de agregados de MWCNTs, possivelmente, devido à melhor interação entre os grupos oxigenados dos MWCNTs carboxilados e a matriz Figura 46 (b). Além disso, nas imagens de MEV, Figura 46 (c, d), observou-se que os MWCNT carboxilados apresentaram um melhor recobrimento pela matriz, Figura 46 (d), em comparação com a Figura 46 (c), onde se observa porções de MWCNTs não aderidos à matriz.

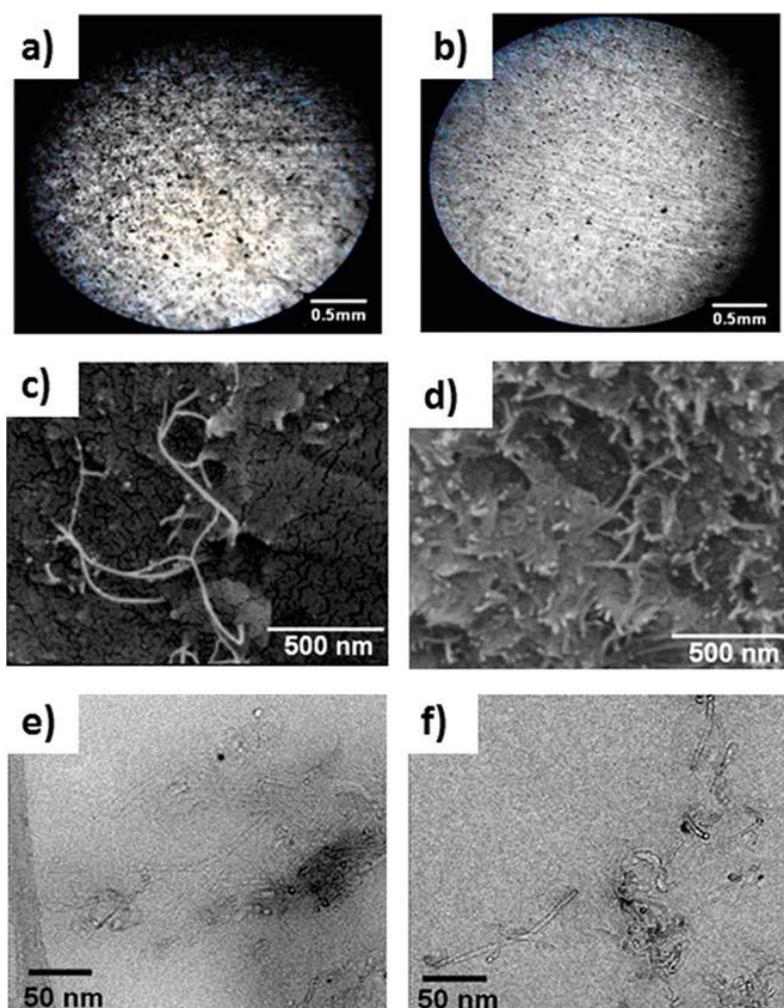


Figura 46 - Imagens dos compósitos à base de PUE, com 0,5% em massa de nanotubos. Microscopia óptica (a, b), MEV (c, d) e MET (e, f) para imagens de compósitos produzidos com MWCNTs (a, c, e), e MWCNT-COOH (b, d, f) obtidos a partir de pré-polímero.

As imagens apresentadas neste trabalho são semelhantes às imagens de MEV de superfícies de fratura de compósitos com PU termorrígido mostradas por Xiong e colaboradores (2006) [46]. Este grupo caracterizou uma superfície de nanotubos de carbono funcionalizados revestidos por uma matriz, e seus resultados indicaram uma boa compatibilidade entre o PU e os nanotubos [46]. É importante ressaltar que nas imagens de MEV apresentadas nas Figuras 46 (c, d), não há qualquer evidência de que os nanotubos de carbono tenham sido puxados para fora da matriz durante o processo de fratura. Conclui-se, portanto que, para conseguir um reforço mecânico eficiente, é necessário uma boa adesão entre os nanotubos e a matriz, o que ficou evidente em ambas as figuras.

Imagens de MET dos compósitos preparados por criomicrotomia são apresentados nas Figuras 46 (e, f). Analisando-se estas imagens, foi possível observar que a dispersão MWCNT carboxilados é superior, em comparação com os nanotubos de carbono não modificados. Estas imagens podem ser utilizadas para confirmar a melhor aderência entre a matriz e os nanotubos, o que permitiu a transferência efetiva de força durante um processo mecânico, como observado nos ensaios de tração (Figura 45).

Além da avaliação das imagens, o estudo da temperatura de transição vítrea (T_g) pode fornecer informações importantes sobre as interações entre as nanopartículas e a matriz polimérica, pois a T_g pode variar substancialmente em relação ao polímero puro. A T_g pode diminuir quando não ocorrer interação entre o polímero e a nanocarga (baixa adesão) e aumentar quando houver forte adesão, devido às interações atrativas entre os componentes [85]. Além disso, a T_g de sistemas poliméricos com ligações cruzadas pode ser relacionada com o grau de cura da resina. Portanto, o entendimento da relação entre o efeito de reforço das partículas e seu possível efeito perturbador ou facilitador na reticulação da cadeia polimérica, é importante para o “desenho” do material [86].

Xiong e colaboradores (2006) [46], descreveram a preparação de nanocompósitos de PU termorrígido com nanotubos de carbono na concentração de 5% (em massa) e, obtiveram um aumento de T_g de aproximadamente 20 °C em comparação ao PU não aditivado. O mesmo grupo preparou um nanocompósito PU termorrígido contendo 2% (em massa) de nanotubos de carbono e obtiveram um aumento na T_g de 12 °C [46]. Esse comportamento de aumento na T_g , de nanocompósitos poliuretano termorrígido/CNT, também foi relatado por McClory e colaboradores [45], onde o aumento foi de 10 °C para nanocompósitos com 1% (em massa) de nanotubos de carbono.

Buscando avaliar a Tg dos compósitos preparados, realizou-se ensaios de DMTA (técnica de caracterização apresentada no Apêndice A.3) e os resultados para o PUE e compósitos com 0,5% (em massa) de nanotubos de carbono, são apresentados na Figura 47.

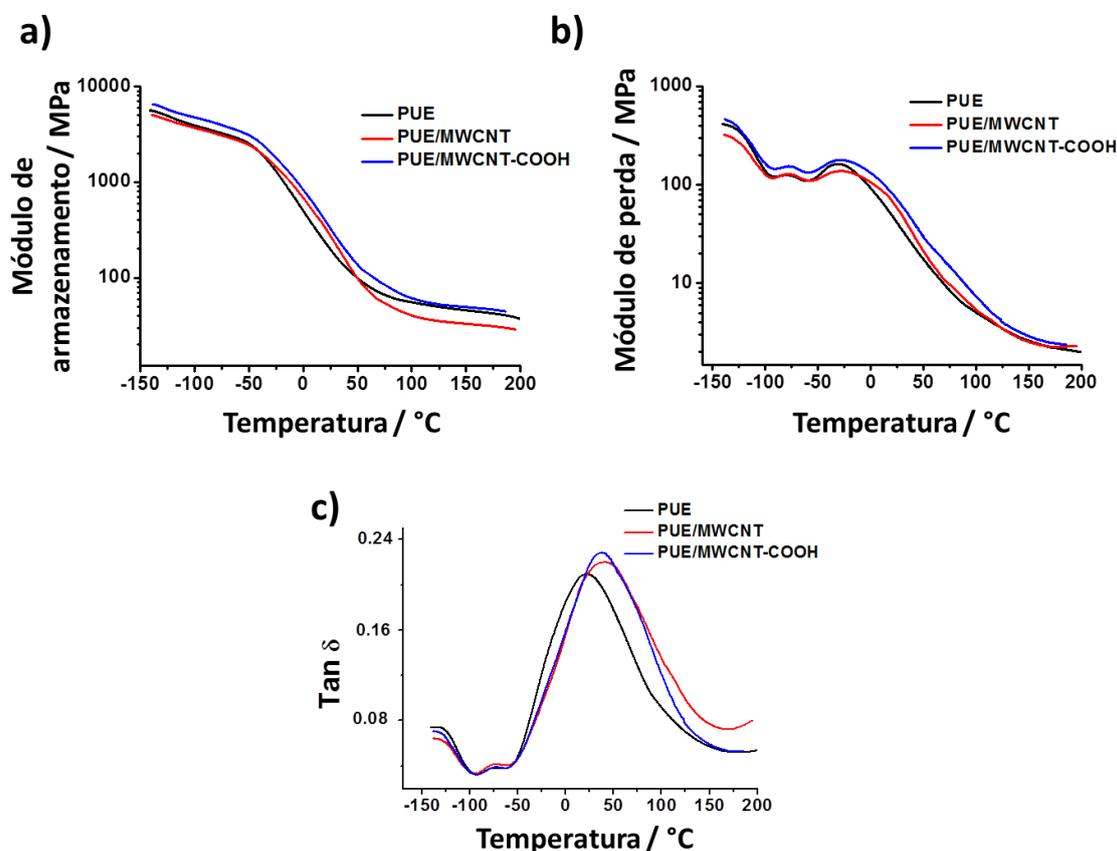


Figura 47 - Resultados de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) para PUE e compósitos com 0,5% (em massa) de MWCNTs e MWCNT-COOH obtidos a partir de pré-polímero: (a) módulo de armazenamento, (b) módulo de perda e (c) curvas Tan δ .

Observa-se que o módulo de armazenamento, Figura 47 (a), é ligeiramente maior para o PUE / MWCNT-COOH a baixas temperaturas, inferiores a -75 °C, em comparação com o PUE. As curvas de Tan δ apresentam um pico largo para todas as amostras, indicando que existe uma sobreposição considerável entre as transições térmicas associadas aos domínios rígidos e flexíveis deste PUE termorrígido. Este comportamento é semelhante ao que foi observado por Karabanova e colaboradores [48] para nanocompósitos PU termorrígido preparado com poli(oxipropileno glicol), TDI e trimetilolpropano.

Pelo menos dois picos sobrepostos estão presentes nos espectros de Tan δ , Figura 47 (c), para as amostras e podem ser separados em duas transições vítreas,

possivelmente relacionadas aos domínios flexíveis (-50-75 °C) e rígidos (0-150 °C) do poliuretano. Esta heterogeneidade pronunciada dos domínios na fase amorfa do polímero levou à ocorrência de um pico largo na $\text{Tan } \delta$. No entanto, o seu máximo pode ser considerado como uma referência para a T_g do domínio rígido.

O aumento na T_g dos domínios rígidos (pico máximo de $\text{Tan } \delta$) para os compósitos com 0,5% (em massa) de nanotubos de carbono, em comparação com PUE (aumento de ~ 20 °C), pode ser observado na Figura 47 (c). Este aumento foi observado ao utilizar uma massa de MWCNT dez vezes menor do que a relatada na literatura para nanocompósitos de PUE termorrígido/CNT [83]. O aumento na T_g demonstra claramente que os nanotubos de carbono afetam a estrutura macromolecular, conseqüentemente, levando a um material com uma menor mobilidade da cadeia. A rede de reforço de MWCNTs no nanocompósito pode ser considerada como a principal razão por trás da diminuição da flexibilidade do segmento. Além disso, pode-se afirmar que os nanotubos de carbono não perturbam a reação de reticulação da matriz de PUE.

Procurando evidências relacionadas a alterações da estrutura química dos compósitos em comparação com a estrutura do PUE, estudos de infravermelho foram realizados e os espectros obtidos são apresentados na Figura 48.

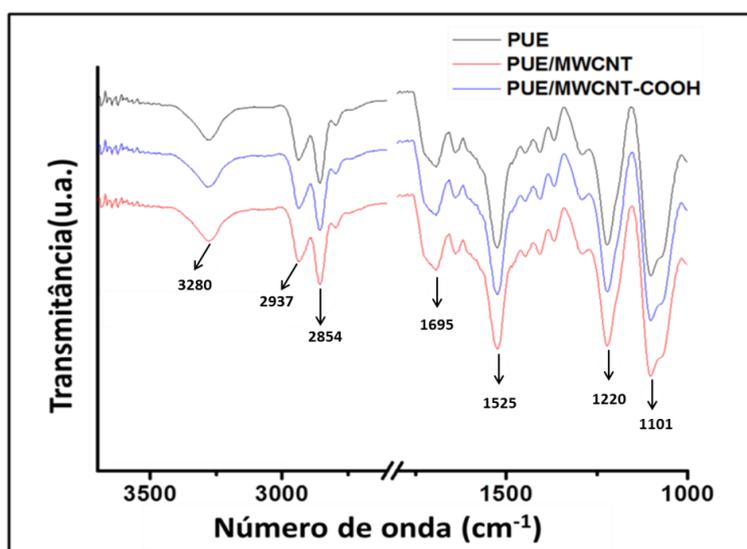


Figura 48 - Espectros de FTIR do PUE e dos compósitos contendo 0,5% (em massa) de MWCNTs não modificados e MWCNT-COOH obtidos a partir de pré-polímero.

Nos espectros obtidos não foi possível observar qualquer alteração na posição ou intensidade dos sinais. Este resultado pode ser uma consequência do baixo teor de nanotubos e da sobreposição de importantes contribuições para as bandas, como as que estão associadas com o estiramento simétrico da ligação de hidrogênio N-H em 3280

cm^{-1} [46, 83, 87]; estiramento simétrico de C=O em 1695 cm^{-1} ; estiramento simétrico da ligação uretânica C-N em 1220 cm^{-1} e deformação angular C-O-C do poliéter em 1101 cm^{-1} . Portanto, não foi possível propor uma interação preferencial dos nanotubos de carbono com os domínios flexíveis ou rígidos do PUE a partir destes resultados, o que também pode ser associado ao baixo grau de separação de fases entre domínios neste tipo de termorrígido.

Finalmente, a técnica de nanoindentação (técnica de caracterização apresentada no Apêndice A.4) foi usada para completar a caracterização destes materiais com o objetivo de obter dados de sub-superfície (indentação de $\sim 800 \text{ nm}$) para comparar com os ensaios mecânicos convencionais. A Figura 49 mostra as curvas típicas de indentação para o PUE e os compósitos com 0,5% (em massa) de MWCNTs não modificados e carboxilados. As curvas de carregamento *versus* descarregamento (recuo) foram utilizadas para calcular o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H), de acordo com o método de Oliver-Pharr [59]. Os valores médios para estas propriedades estão listados na Tabela 3. Alguns minutos após a indentação, ocorreu na superfície das amostras uma completa recuperação, tornando impossível a captura de imagens das marcas de indentação utilizando o AFM.

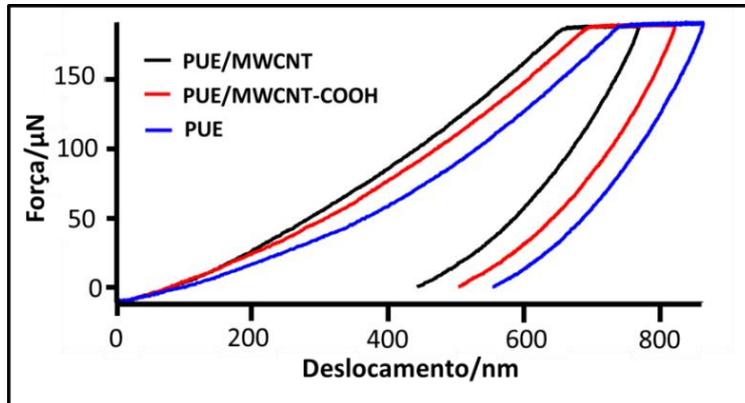


Figura 49 - Curvas de nanoindentação para o PUE e amostras de compósitos produzidos com 0,5% (em massa) e de MWCNTs não modificados e MWCNT-COOH obtidos a partir de pré-polímero.

Tabela 3 - Dados de nanoindentação: dureza (H) e módulo de elasticidade (E) para o PUE e compósitos contendo 0,5% em massa de MWCNTs obtidos a partir de pré-polímero.

Amostra	H (MPa)	E (MPa)	h_{max} (nm) ^a	$h_{\text{res}}^a/h_{\text{max}}$	E/H
PUE	$18,7 \pm 2,0$	$176,1 \pm 13,9$	$840,8 \pm 37,7$	0,77	9,4
PUE/MWCNT	$23,7 \pm 1,8$	$211,5 \pm 8,7$	$753,7 \pm 19,4$	0,76	8,9
PUE/MWCNT-COOH	$19,1 \pm 1,0$	$186,9 \pm 5,9$	$820,7 \pm 17,1$	0,78	9,8

^a h_{max} = deslocamento na carga máxima; h_{res} = deslocamento residual após a remoção da carga.

Os módulos elásticos medidos por nanoindentação também ficaram na faixa de 200 MPa. A Tabela 3 demonstra que, a adição de 0,5% (em massa) de MWCNTs na matriz de PUE tem um efeito significativo sobre a dureza e os valores do módulo de elasticidade. Melhorias em torno de 27% foram observadas na dureza e 20% no módulo de elasticidade. O aumento no módulo foi equivalente à metade do valor obtido no teste mecânico convencional. Do ponto de vista da nanoindentação, a adição dos MWCNT-COOH também melhorou as propriedades mecânicas do PUE, mas não tanto quanto, as propriedades do compósito com MWCNTs não modificados. Estes resultados diferem dos observados nos testes mecânicos convencionais da Figura 45, onde melhores propriedades foram observadas com os nanotubos oxigenados.

O deslocamento máximo (h_{\max}) na carga máxima para o compósito PUE/MWCNT diminuiu, como observado em testes anteriores para as outras cargas de indentação que não foram apresentados aqui. A Tabela 3 também lista o parâmetro calculado ($h_{\text{res}} / h_{\max}$), que é a razão entre a profundidade residual e a profundidade máxima observada no teste, este parâmetro pode variar de 0 (comportamento completamente elástico) a 1 (comportamento de um plástico rígido) [88]. Os valores desta relação para as três amostras foram de $\sim 0,8$, mais próximo ao de um plástico rígido, mostrando que o poliuretano termorrígido é muito duro. Medidas complementares de dureza Shore D foram realizadas, e os resultados mostraram a mesma tendência que os testes mecânicos convencionais; a adição do MWCNT-COOH foi a que levou a um maior aumento nesse parâmetro, embora os valores não tenham sido muito diferentes: 57, 58, e 59 Shore D para o PUE, compósitos MWCNT e compósitos MWCNT-COOH, respectivamente.

Uma possível explicação para o melhor desempenho mecânico observado no teste de nanoindentação para o MWCNT não modificado, em oposição ao MWCNT-COOH, é a diferença no enriquecimento na região sub-superficial com o reforço; os MWCNTs, que têm uma menor interação com a matriz, podem estar mais disponíveis na sub-superfície. No entanto, essa hipótese não foi objeto de estudo mais aprofundado neste trabalho.

5.2 - Caracterização dos compósitos preparados a partir da dispersão dos MWCNT não modificados e MWCNT-COOH em polioliol

Devido à dificuldade de controle de umidade quando no processo de incorporação de nanotubos em pré-polímero os resultados indicaram um limite de qualidade possível de se obter nesta abordagem. A grande reatividade dos isocianatos na extremidade das cadeias do pré-polímero com a água, nos direcionou a optar por adicionar os nanotubos no polioliol. Portanto, a partir desta opção os sistemas contendo nanotubos foram objeto de produção de PUE em duas etapas: síntese de pré-polímero e cura.

Na síntese de poliuretanos empregando-se reação em duas etapas, uma primeira avaliação da dispersão dos nanotubos pode ser realizada, da mesma forma que no item 5.1, através de imagens obtidas por microscopia óptica (MO) [89, 90]. Ryszkowska e colaboradores prepararam compósitos de PU/MWCNT após estudo por MO do processo de dispersão dos nanotubos em poli(etileno adipato)/acetona assistido por ultrassom. Foi verificada uma melhora na dispersão dos MWCNT em função do tempo de sonicação. As condições ótimas do processo foram tomadas quando o número e tamanho dos agregados no sistema MWCNT/poli(etileno adipato) foram os menores possíveis [89].

A Figura 50 mostra as etapas do processo de dispersão dos nanotubos e imagens de microscopia óptica do sistema em cada etapa. A imagem da Figura 50 (a) mostra a sedimentação dos nanotubos após sua adição ao polioliol e agitação simples. Para diminuir a viscosidade do meio e melhorar a processabilidade, o sistema foi aquecido a 60 °C. Na primeira etapa, a suspensão foi submetida a um dispersor de alto cisalhamento (Turrax) e a melhor dispersão foi obtida após 10 min na velocidade de 20000 rpm, como pode ser verificado na imagem de microscopia óptica (MWCNT-COOH) mostrada na Figura 50 (b). No entanto, constata-se que existem vários agregados de diferentes tamanhos (na faixa de 3 µm até 67 µm) de nanotubos não dispersos, o que indica que apenas a utilização do dispersor não é suficiente para atingir o efeito desejado. Na sequência, o sistema foi levado a um moinho de rolos e submetido a diferentes condições de processamento, variando-se a separação entre os rolos, a velocidade de rotação do moinho e o número de vezes pelo qual determinada quantidade de material era submetido aos três rolos (“passadas”). A imagem óptica da Figura 50 (c) mostra a dispersão obtida (nanotubo modificado) com separação entre os rolos de 10 e 5 µm,

velocidade de rotação de 100 rpm após 10 passadas. Embora ainda existam pequenos agregados (entre 0,7 μm até 21 μm), verifica-se que a quantidade de material disperso aumentou com a introdução da etapa de moagem. Para o nanotubo não modificado, esta também é a melhor condição de dispersão, embora tenham sido observados agregados maiores e em maior número que para o MWCNT-COOH. A melhor dispersão dos MWCNTs-COOH está relacionada à sua melhor interação interfacial com o PTMG, o que previne a reagregação.

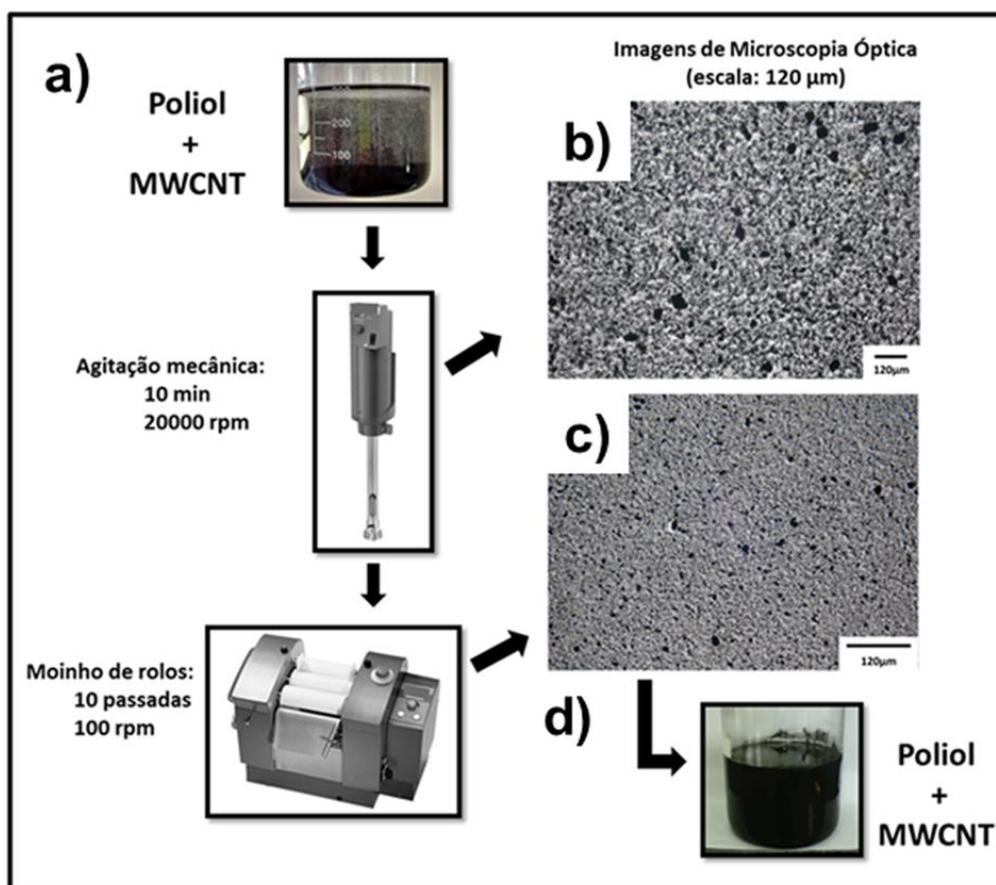


Figura 50 - Processo de dispersão dos MWCNTs em polioliol em duas etapas: primeiro com o agitador mecânico e posteriormente com o moinho de rolos. Ao lado da figura ilustrativa de cada equipamento empregado no processo, pode ser observada a imagem de microscopia óptica (b e c) da respectiva dispersão em *masterbatch* com concentração de 3,0% (em massa).

A vantagem do processo de dispersão do nanotubo em polioliol em relação ao realizado em pré-polímero é que o controle da umidade não precisa ser rigoroso. Como já mencionado, a proporção isocianato/polioliol é crucial para a obtenção de PUE com propriedades desejadas. Após a reação de formação do pré-polímero, a manutenção da quantidade de isocianato livre calculada para permitir a reação com o agente de cura é

importante. A presença de vapor de água altera consideravelmente o teor da NCO livre, e, portanto, exerce grande influência nas características do compósito final.

As imagens mostradas na Figura 50 são relativas ao concentrado (*masterbatch*) contendo 3% (em massa) de MWCNT-COOH. Esse concentrado pode ser armazenado por vários dias sem que nenhuma sedimentação ocorra.

Para preparo dos compósitos, o *masterbatch* pode ser diluído para a concentração desejada pelo emprego de agitação mecânica simples. Isso facilita a introdução dos nanotubos de carbono na cadeia produtiva de produtos/peças de poliuretanos termorrígidos, uma vez que não há necessidade de utilização de equipamentos específicos, pois os MWCNTs já estarão devidamente dispersos no concentrado.

Problemas relacionados à Segurança, Meio Ambiente e Saúde (SMS), também não haverá risco, pois a presença de material particulado sólido suspenso no ar no ambiente de produção é baixo.

Para o preparo dos compósitos, os concentrados com 3% (em massa) de MWCNT carboxilados e não modificados foram diluídos em poliol para a concentração de 0,5% (em massa). Em seguida, realizou-se o procedimento de síntese do pré-polímero, cura e pós-cura dos compósitos, como descrito no Capítulo 3, item 3.4. Os materiais foram caracterizados após 15 dias de pós-cura (temperatura ambiente). A dispersão dos MWCNTs na matriz e a morfologia dos compósitos foram avaliadas por MO, MEV e MET.

Na Figura 51 são apresentadas as imagens de MO para os compósitos preparados com nanotubos não modificados (MWCNT) e carboxilados (MWCNT-COOH). Observou-se que não houve mudança substancial na dispersão/distribuição dos nanotubos no estado sólido (compósito curado) em relação àquela verificada para as suspensões em PTMG (Figura 50). Ou seja, com as etapas de reação para a síntese de pré-polímero e cura não houve reagregação dos nanotubos, o que comprova a eficiência do processo empregado na dispersão. Assim como nas suspensões, nos compósitos observou-se a presença de menores agregados de MWCNT-COOH, em relação aos MWCNTs não modificados, provavelmente, este fato se deve à sua melhor interação com a matriz de PUE.

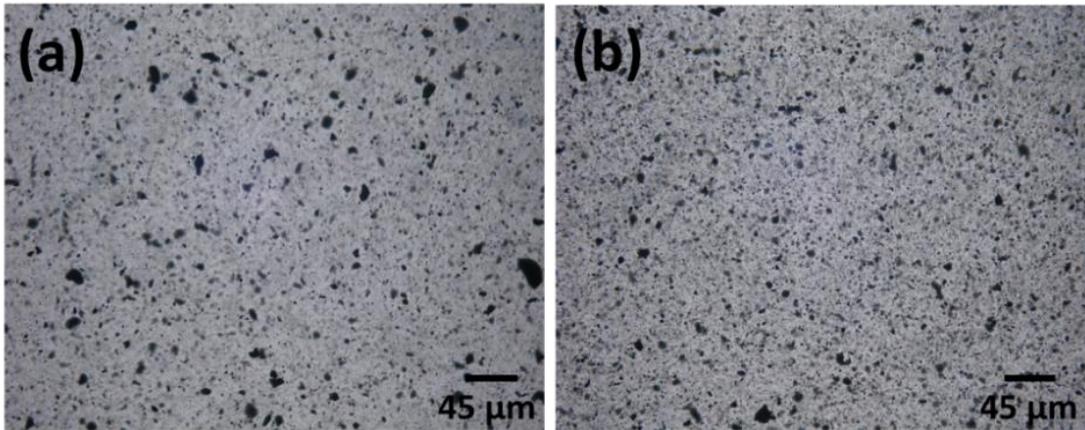


Figura 51 - Imagens de MO da superfície dos compósitos contendo 0,5% (em massa) de: (a) MWCNTs não modificados e (b) MWCNT-COOH.

As imagens de MEV (Figura 52) corroboram o que foi pressuposto a partir das imagens de MO. Percebe-se que os MWCNT-COOH apresentaram uma melhor adesão à matriz polimérica, resultado da interação MWCNT-COOH:PUE. Além disso, como destacado por McClory e colaboradores, outro indício dessa interação é que as imagens foram obtidas na superfície de fratura e não foram observadas regiões que indicassem que o nanotubo foi puxado para fora da matriz no momento da fratura [45]. De fato, essa interface nanotubo:matriz é essencial para o reforço mecânico no sistema. As imagens da Figura 52 mostram nanotubos curvados e entrelaçados na matriz polimérica, ligando “pontos” da superfície fraturada. Essa morfologia, verificada em outros compósitos nanotubo:PU (termorrígido ou termoplástico), é essencial para a transferência de tensão entre nanotubo e matriz quando o material é sujeito à uma solicitação mecânica [36, 45]. Como evidência do recobrimento pelo polímero, o diâmetro dos nanotubos visíveis nas imagens é da ordem de 23,0 nm a 34,0 nm nos compósitos com nanotubo não modificado e de 12,0 nm a 36,0 nm nos compósitos com nanotubo carboxilado. Esses valores são bem maiores que os observados para esses nanotubos isolados (diâmetro na faixa de 5,0 nm a 10,0 nm). Além disso, como os MWCNT-COOH possuem apenas 4,0% de funcionalização, não deve haver prejuízo considerável às suas propriedades elétricas e a morfologia verificada também é propícia à obtenção de boas propriedades elétricas para os compósitos.

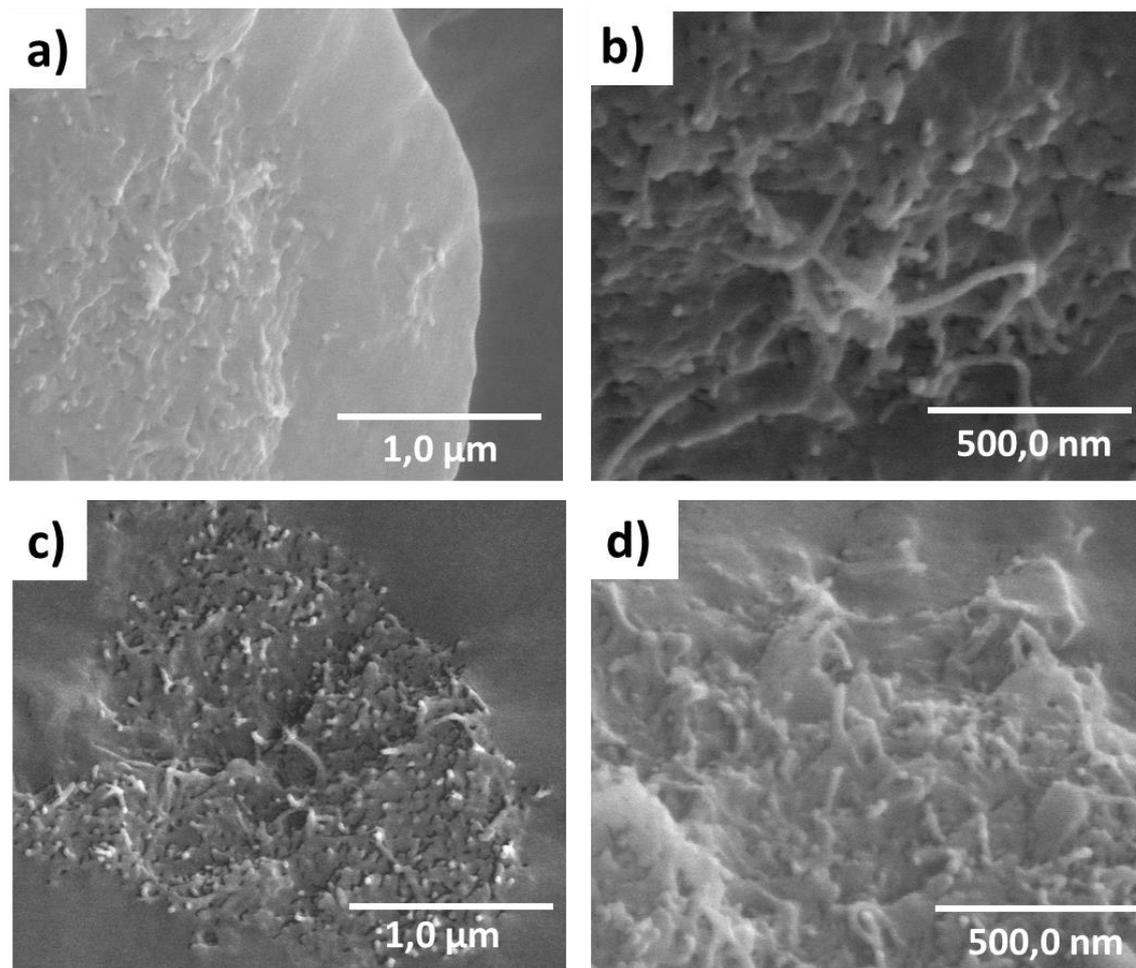


Figura 52 - Imagens de MEV da superfície de fratura dos compósitos contendo 0,5% (em massa) de: (a e b) MWCNT não modificados e (c e d) MWCNTs-COOH.

A melhor dispersão dos MWCNTs-COOH também foi evidenciada nas imagens de MET (Figura 53). Para o compósito preparado com MWCNTs não modificados, Figura 53 (a), observou-se uma distribuição deficiente destas cargas com presença significativa de agregados. No caso de utilização de MWCNTs-COOH, Figura 53 (b), pode ser verificada uma melhor distribuição dos MWCNTs por toda a região do compósito, uma vez que além de agregados de dimensão nanométrica, há a presença de nanotubos individuais dispersos ao longo da matriz [46].

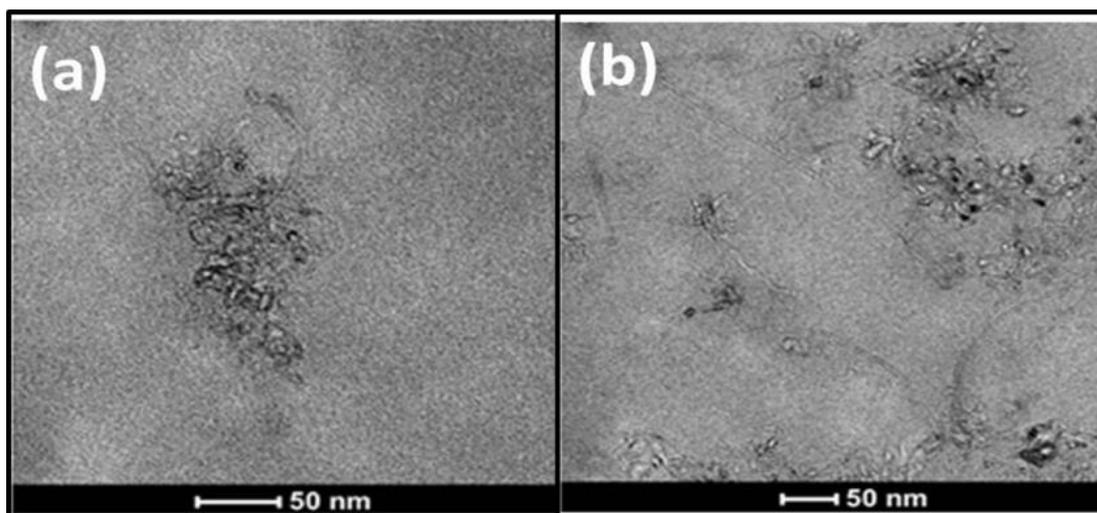


Figura 53 - Imagens de MET de cortes por criomicrotomia dos compósitos contendo 0,5% (em massa) de: (a) MWCNTs não modificados e (b) MWCNTs-COOH.

Assim, constata-se que o método de preparo dos compósitos a partir de *masterbatch*, propicia uma boa dispersão dos nanotubos de carbono na matriz de PUE, e ainda, que os MWCNTs funcionalizados apresentam-se como materiais mais indicados para preparação de compósitos. Este resultado é similar ao que foi obtido para o sistema preparado com pré-polímero (item 5.1).

Segundo a literatura, com o tratamento ácido são gerados grupos oxigenados quimissorvidos à superfície dos nanotubos, como os anidridos de ácido, carbonilas, hidroxilas, grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos, sendo esses três últimos os principais. Os compostos fenólicos, carboxílicos e álcoois são de particular interesse uma vez que podem participar da reação de polimerização com o isocianato, originando grupos amida e uretano que contribuem para a formação de ligações cruzadas no material final [82].

Diante disso, a espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) foi utilizada para estudar os diferentes materiais da mesma maneira que foi realizado para o sistema a partir do pré-polímero (Figura 48). A Figura 54 apresenta o espectro de infravermelho do PUE e dos compósitos contendo MWCNTs não modificados ou carboxilados.

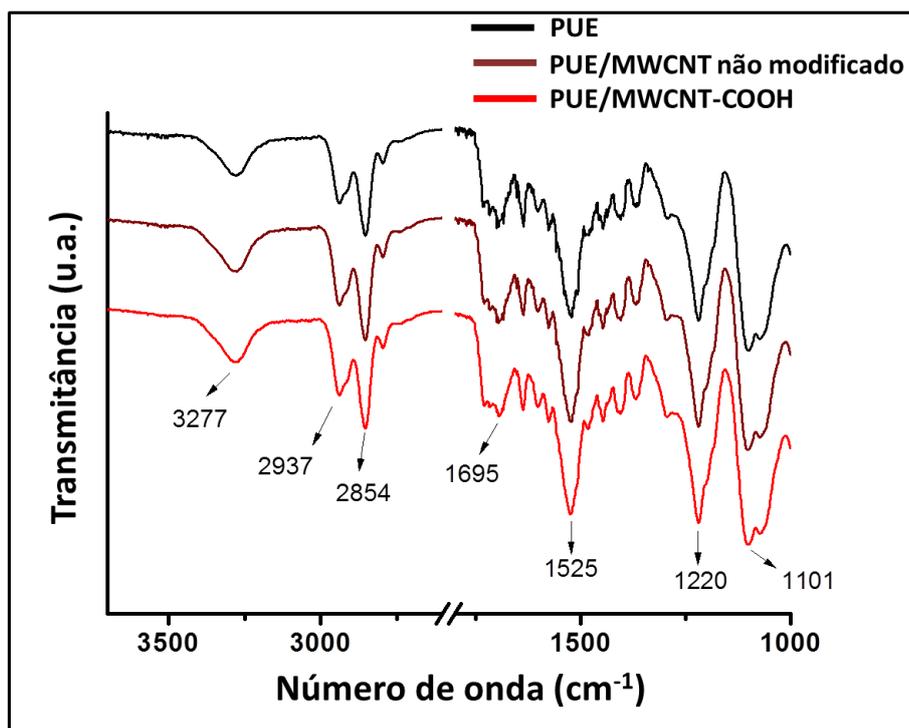


Figura 54 - Espectros de FTIR do PUE e dos compósitos contendo 0,5% (em massa) de MWCNTs não modificados, MWCNT-COOH.

Pode-se observar uma banda larga de baixa intensidade em 3277 cm^{-1} característica da própria deformação axial da ligação de hidrogênio do grupo N-H com o oxigênio derivado o grupo éter do segmento flexível [46, 83, 87]. Uma banda na região de 2937 cm^{-1} corresponde à deformação axial assimétrica de C-H dos grupos CH_2 [91]. Em 2854 cm^{-1} foi observada banda de baixa intensidade correspondente à deformação axial de CH_2 alifático [91]. Em 1695 cm^{-1} observa-se banda característica de baixa intensidade correspondente à deformação axial C=O. As bandas agudas que aparecem em 1525 e 1220 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de ligações C-N de grupos uretanos do tipo deformações axiais e angulares respectivamente [91]. A banda em 1101 cm^{-1} corresponde à deformação axial assimétrica e simétrica da ligação C-O-C [43, 91].

Para os compósitos, não foram observadas bandas adicionais ou deslocamentos consideráveis em relação à PUE, nem diferenças devido à funcionalização dos nanotubos. Possivelmente, esta questão está relacionada à baixa concentração de nanotubos utilizada, bem como à presença de apenas 4% de grupos carboxílicos. Dessa forma não foi possível avaliar a diferença entre os nanotubos, nem se há interação

preferencial com os domínios rígidos ou flexíveis do poliuretano termorrígido. Este resultado é similar ao descrito para os compósitos oriundos do pré-polímero.

A degradação térmica de poliuretanos é um processo complexo e pode ocorrer em pelo menos duas etapas conforme relatado na literatura e já apresentado para o caso do material de partida: pré-polímero na Figura 36 [92]. A primeira etapa está relacionada à decomposição térmica dos segmentos rígidos e a segunda à degradação dos segmentos flexíveis [92-94]. As curvas TG e DTG para o PUE e os compósitos são apresentadas na Figura 55. Pela curva DTG, pode-se observar que a degradação térmica do PUE acontece em pelo menos três estágios, com máximos em 287, 340 e 405 °C.

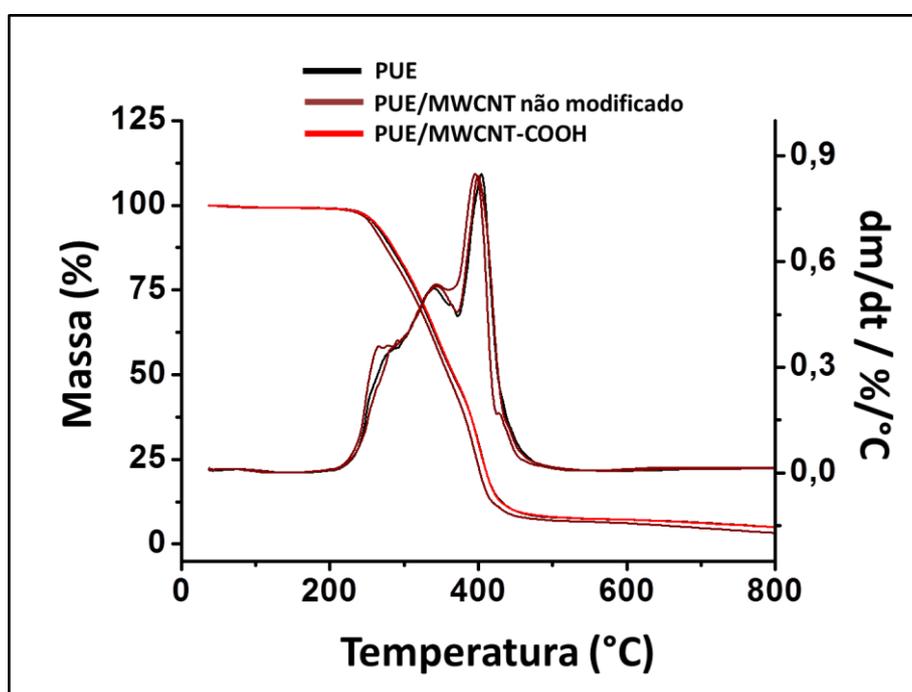


Figura 55 - Curva TG e DTG para a PUE e compósitos contendo 0,5% (em massa) de nanotubos em atmosfera de N_2 .

A decomposição térmica dos compósitos também ocorreu em três estágios, apresentando pequenas variações de temperatura quando comparados ao PUE. Os resultados mostraram que a estabilidade térmica dos compósitos, diminuiu em aproximadamente 12 para o sistema contendo MWCNTs não modificados e 9 °C para carboxilados. O decréscimo na temperatura de degradação para as amostras de MWCNTs não modificados, possivelmente, ocorreu devido à dispersão dos nanotubos na matriz com presença de maiores agregados, observada pelas microscopias realizadas, e devido à presença de impurezas adsorvidas nas paredes externas dos tubos que

contribuíram para um aumento na velocidade de degradação dos segmentos rígidos deste compósito [83]. Já para os compósitos contendo MWCNTs-COOH a menor variação, apesar de pequena, pode ter ocorrido devido à melhor dispersão e remoção de impurezas adsorvidas nas superfícies dos tubos, como consequência do processo de modificação química.

Dados da literatura corroboram os resultados verificados no presente trabalho. Modal e Hu [95] prepararam nanocompósitos de poliuretanos termoplásticos (PTMG/PEG/MDI/BD)/MWCNT. Eles observaram que nas amostras com 0,25 e 0,5% de MWCNTs a estabilidade térmica diminuía, mas em amostras com 1,0 e 2,5% a estabilidade térmica era maior que a da matriz.

A fim de avaliar a influência dos nanotubos nas propriedades mecânicas da matriz de PUE, ensaios de tração e dureza foram realizados. Os resultados obtidos para o PUE e compósitos produzidos com MWCNTs não modificados e MWCNT-COOH são apresentados na Figura 56.

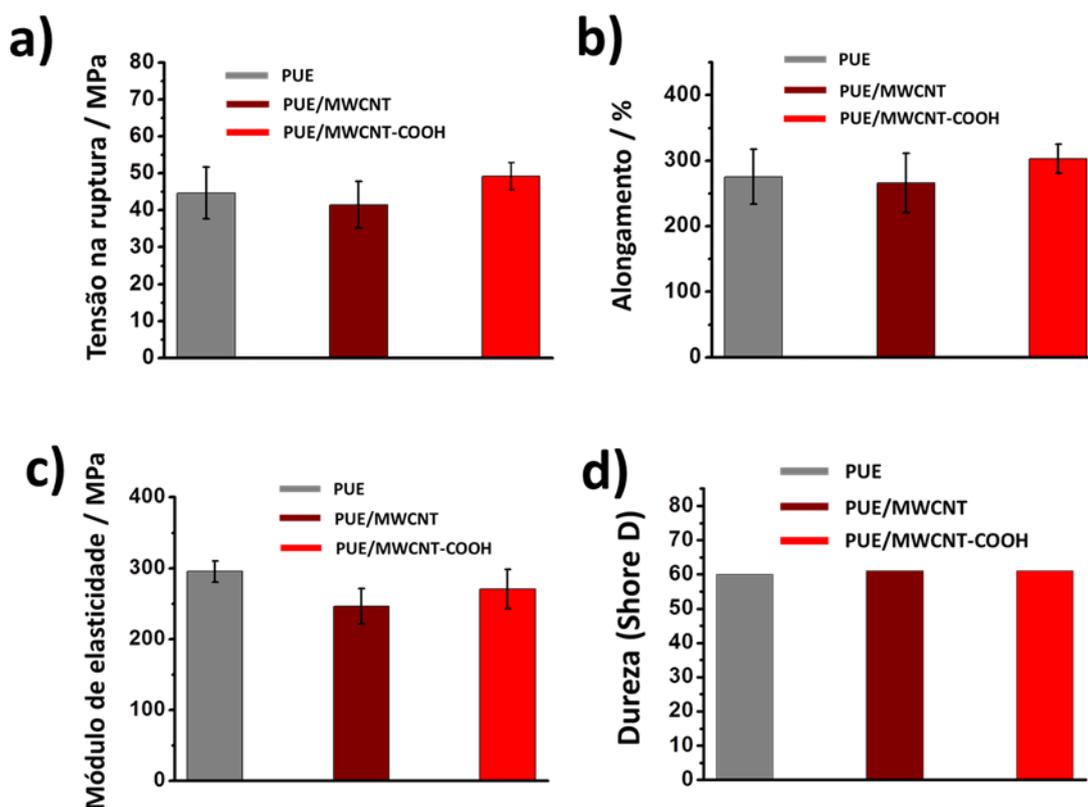


Figura 56 - Propriedades mecânicas de PUE e compósitos contendo 0,5% (em massa) de nanotubos. (a) Tensão na ruptura, (b) alongamento percentual na ruptura, (c) módulo de elasticidade (secante a 2%) e (d) dureza (Shore D).

Pelos gráficos apresentados na Figura 56 (d), pode-se verificar que os nanotubos exercem pouca influência na dureza (Shore D) da matriz. A tensão na ruptura, Figura 56 (a), reduziu cerca de 7% com a introdução de MWCNTs não modificados. Já no compósito produzido a partir de MWCNTs-COOH, verificou-se um aumento em torno de 10% em relação à matriz de PUE. O alongamento na ruptura apresentou um comportamento semelhante, com uma redução de cerca de 3% para o compósito produzido a partir de MWCNTs não modificado e um aumento em torno de 10% para o compósito com MWCNTs-COOH, comparando-se aos valores da PUE. Para o módulo de elasticidade há uma diminuição de cerca de 17% no compósito preparado com MWCNT não modificado e de aproximadamente 8% para o compósito com MWCNT-COOH.

Esses resultados confirmam o que foi proposto pelos estudos de microscopia, uma vez que mostram que os nanotubos modificados por tratamento ácido são mais indicados como carga de reforço. Isto se deve à melhor interação com a matriz, e formação de uma interface propícia para a transferência de tensão entre o MWCNT e o polímero, quando o compósito é submetido à tensão mecânica. Esse comportamento foi mostrado na literatura para compósitos preparados com matrizes termorrígidas distintas da utilizada no presente trabalho [48, 82]. Embora aumentos modestos tenham sido verificados em relação a alguns desses trabalhos, o procedimento descrito permite a preparação de quantidades escaláveis de concentrado. Além disso, os nanotubos utilizados foram modificados com apenas 4% de grupos carboxílicos (segundo dados do fornecedor e confirmados por TG). O grupo de pesquisas do Laboratório de Materiais Poliméricos e Multicomponentes desenvolveu uma metodologia de funcionalização por tratamento ácido em escala, que possibilita a obtenção de nanotubos com maiores graus de funcionalização sem variação drástica na sua razão de aspecto e com a utilização de quantidades muito pequenas de ácido [96]. Esse procedimento de modificação de superfície do nanotubo é muito mais simples do que os utilizados nos trabalhos citados anteriormente [19, 20]. Assim, acredita-se que a utilização de nanotubos com maior grau de funcionalização, aliado ao processo de dispersão otimizado no presente trabalho, trará efeitos mais significativos nas propriedades mecânicas. Estes objetivos serão perseguidos pelo grupo na continuidade desta pesquisa.

Como os ganhos em propriedades mecânicas não foram significativos para estes sistemas, buscou-se caracterizar as propriedades elétricas dos compósitos, pois pode acontecer que neste campo o incremento de propriedades seja alcançado.

A dispersão de nanocargas em polímeros isolantes produz um aumento significativo na condutividade elétrica do material quando a concentração do nanotubo atinge o limiar de percolação (aumento de várias ordens de grandeza na condutividade do material em relação à matriz polimérica). Portanto, os materiais produzidos neste trabalho foram estudados por espectroscopia de impedância (EIE) e a condutividade elétrica foi obtida com o emprego da equação 5 [36].

$$C = \frac{(l)}{(A \times R)} \quad (5)$$

sendo l a espessura em (mm), A a área em (cm²) e R a resistência dos filmes.

A Tabela 4 mostra os resultados de condutividade para todas as amostras de compósitos produzidos com dispersão no polioli.

Tabela 4 - Resultados de condutividade para PUE e para os diferentes compósitos preparados com dispersão de MWCNT em polioli.

Amostras	Condutividade (S.cm ⁻¹)
PUE	3,4 x 10 ⁻⁶
PUE/MWCNT não modificado 0,5% m/m	9,8 x 10 ⁻⁵
PUE/MWCNT-COOH 0,5% m/m	8,7 x 10 ⁻⁵

Os compósitos com MWCNTs não modificados e carboxilados apresentaram valores de condutividade superiores em aproximadamente duas ordens de grandeza em relação ao valor obtido para a matriz polimérica. No entanto, ainda são menores que os valores usualmente obtidos considerando-se a alta condutividade dos MWCNTs isolados [13, 97]. Segundo Lavall e colaboradores, dependendo da adesão do polímero aos MWCNTs, há formação de uma camada isolante em torno destas partículas condutoras, diminuindo o contato entre os tubos e, em consequência, as propriedades de condução elétrica [36]. A condutividade de nanocompósitos do tipo polímero/CNTs depende intrinsecamente dessa relação entre eles e, é sempre menor do que a condutividade obtida pelo contato direto entre os tubos [35]. No presente trabalho, além desse efeito, acredita-se que a concentração utilizada 0,5% (em massa) de MWCNT esteja abaixo do limiar de percolação para esses tipos de sistema e processamento.

Condutividades entre 10^{-7} e 10^{-1} S.cm⁻¹ já foram descritos na literatura para sistemas semelhantes, embora a maioria dos valores estejam na ordem de 10^{-4} S.cm⁻¹ [35].

Em um trabalho anterior do grupo foram obtidos valores próximos a 10^{-5} S.cm⁻¹ para a condutividade de um sistema baseado em poliuretano termoplástico (TPU) com 1% em massa de nanotubos modificados [34], mas neste caso o TPU de partida era altamente isolante, apresentando condutividade de 10^{-12} S.cm⁻¹. Valores de condutividade da ordem obtida no presente trabalho permitem que o compósito possa ser empregado onde a dissipação eletrostática seja um requisito [98]. Para atingir condutividades que permitam uso em blindagem eletromagnética, deve-se adicionar maior quantidade de nanotubos, mas será necessário também modificação de estratégia de processamento para produzir dispersão adequada à percolação elétrica [34, 98].

5.3 - Caracterização dos compósitos preparados com MWCNT-NCO dispersos em polioliol

Como aconteceu para as dispersões obtidas com o MWCNT-COOH, aquelas preparadas com MWCNTs-NCO apresentaram pequenos agregados e permaneceram estáveis por mais de uma semana. Nesse caso, as dispersões foram preparadas diretamente nas concentrações desejadas de 0,25 e 0,5% (em massa) de nanotubo, funcionalizado com isocianato dispersos em polioliol.

Os corpos de prova de compósitos produzidos com MWCNTs-NCO foram caracterizados após um período de 15 dias (pós-cura) em temperatura ambiente. A dispersão dos nanotubos na matriz foi examinada por MO, MEV e MET.

Na figura 57 (a e b) são mostradas as imagens da superfície dos filmes dos compósitos preparados com 0,25 e 0,5% (em massa) de MWCNTs-NCO, respectivamente. Verifica-se que embora existam pequenos agregados de nanotubos na matriz polimérica, os compósitos produzidos com MWCNT-NCO apresentaram uma dispersão similar aos compósitos com MWCNT-COOH, Figura 51 (b). Possivelmente, a presença de grupos NCO em sua estrutura proporcionou uma interação nanotubo:matriz durante a síntese do pré-polímero, que dificultam, uma posterior reagregação dos MWCNTs-NCO.

Para verificar a dispersão dos nanotubos em menores escalas, os compósitos foram fraturados com nitrogênio líquido. As imagens da superfície de fratura são

mostradas nas Figuras 57 (c), compósitos com 0,25% (em massa) de MWCNTs-NCO e 57 (d) compósitos com 0,5% (em massa) de MWCNTs-NCO.

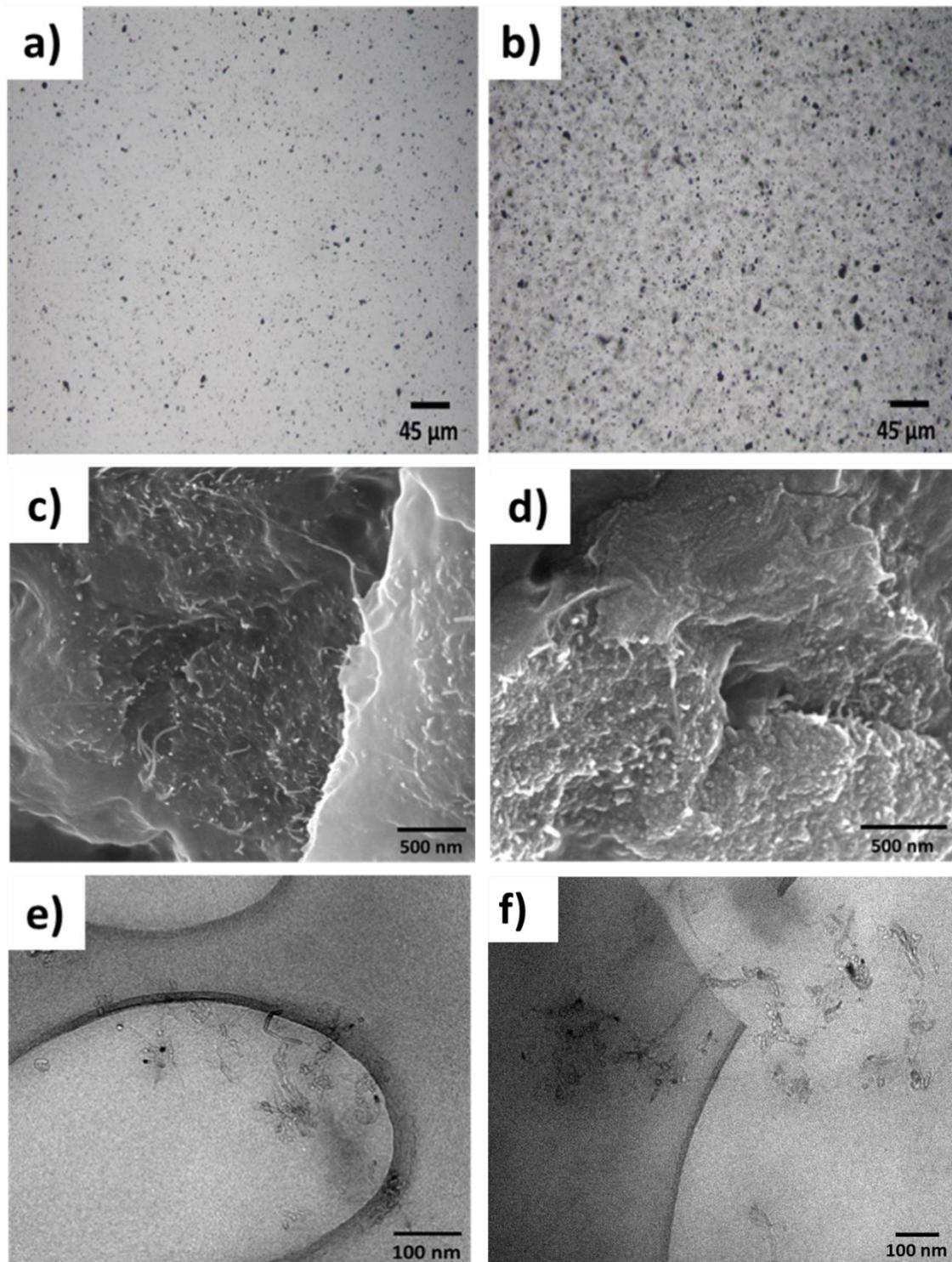


Figura 57 - Imagens de MO da superfície dos compósitos contendo 0,25% e 0,5% (em massa) de MWCNTs-NCO (a) e (b); imagens de MEV da superfície da fratura dos compósitos contendo 0,25% (em massa) de MWCNT-NCO (c) e compósitos com 0,5% (em massa) (d) e imagens de MET de cortes de criomicrotomia dos compósitos contendo 0,25% (em massa) de: (e) MWCNTs-NCO e (f) compósitos contendo 0,5% (em massa) de MWCNTs-NCO.

Pelas imagens de MEV, Figura 57 (c e d), observa-se que os nanotubos estão ligando pontos da superfície de fratura e preenchendo as tricas. Fica evidente nas imagens o recobrimento pelo polímero, uma vez que o diâmetro dos nanotubos passa a ser da ordem de 12,0 nm a 34,0 nm nos compósitos com 0,25% (em massa) de nanotubo, e de 11,0 nm a 33,0 nm nos compósitos com 0,5% (em massa) de MWCNT-NCO, maiores que o observado para esses nanotubos isolados. Novamente, como observado para os nanotubos funcionalizados com grupos carboxílicos, não foram observadas regiões que indicassem que o nanotubo foi puxado para fora da matriz no momento da fratura, o que é uma forte evidência de que eles estão covalentemente ligados à matriz [99]. Todos esses aspectos são indicativos de que a interface nanotubo:matriz é propícia para a obtenção de reforço mecânico do nanotubo no PUE.

A dispersão também foi evidenciada pelas imagens de MET, Figuras 57 (e e f), com a presença de nanotubos isolados e pouco agregados quando comparados aos compósitos produzidos com MWCNT não modificado e MWCNT-COOH.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) foi utilizada novamente para estudar os compósitos e o PUE. A Figura 58 apresenta os espectros de infravermelho do PUE e dos compósitos contendo MWCNT-NCO com 0,25% (em massa) e compósitos com 0,5% (em massa) de MWCNT-NCO.

Os compósitos produzidos com MWCNTs-NCO não apresentaram bandas adicionais, nem deslocamentos consideráveis em relação à PUE e aos compósitos com MWCNT não modificado e MWCNT-COOH. A caracterização das bandas pode ser encontrada no item 5.2. Novamente, a baixa quantidade de nanotubo pode ter sido a razão para esse comportamento.

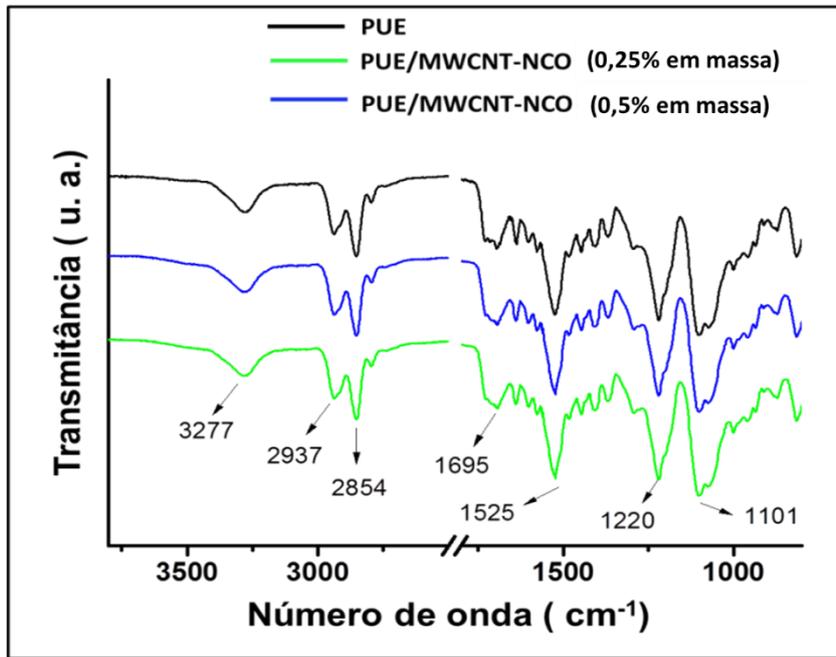


Figura 58 - Espectros de FTIR do PUE e dos compósitos contendo 0,25% e 0,5% (em massa) de MWCNT-NCO.

Novamente a termogravimetria foi utilizada para avaliar a influência dos nanotubos na pirólise e estabilidade térmica dos compósitos. As curvas TG e DTG para o PUE e os compósitos são apresentadas na Figura 59.

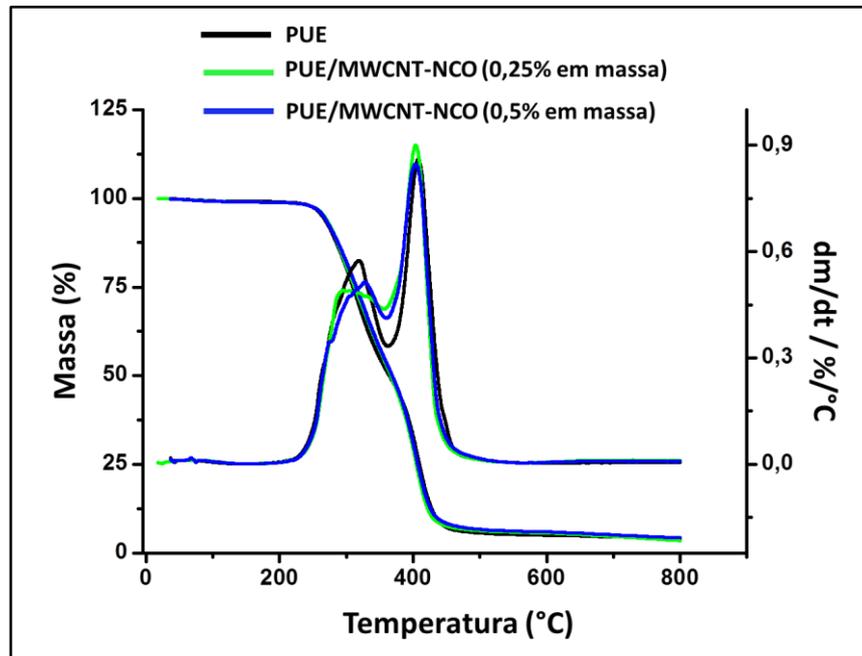


Figura 59 - Curva TG e DTG para a PUE e compósitos com MWCNT-NCO em atmosfera de N_2 .

Constatou-se que a pirólise dos compósitos preparados com MWCNT-NCO ocorrem em duas etapas, como verificado para a matriz polimérica [92]. Da mesma forma, sua estabilidade térmica não difere da verificada para a matriz polimérica não aditivada. De acordo com a literatura, os nanotubos de carbono podem causar diminuição ou aumento da estabilidade térmica de PUs dependendo do tipo e quantidade de MWCNT presente no compósito e da microestrutura formada [83, 95]. Pela análise da curva DTG, pode-se observar que há uma alteração no perfil do sinal referente a taxa de máxima degradação em ambos os estágios (máximos da curva DTG). Assim, embora a estabilidade térmica não tenha sido alterada, os nanotubos influenciam o mecanismo de degradação do PUE.

A influência dos nanotubos funcionalizados com grupos isocianatos nas propriedades mecânicas da matriz de PUE foi avaliada por meio de ensaios de tração, dureza (Shore D), resistência ao rasgamento, abrasão e de nanoindentação.

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de tração (Figura 60) foram agrupados na Figura 61.

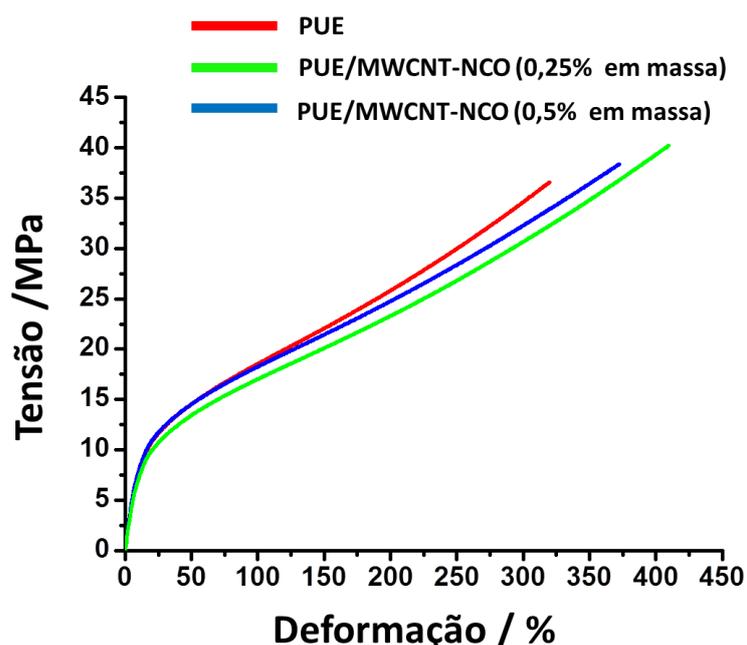


Figura 60 - Curva de tensão *versus* deformação para o PUE e compósitos preparados com diferentes concentrações de MWCNT-NCO.

No gráfico de tensão máxima na ruptura, Figura 61 (a), observa-se um aumento de 7% para o compósito com 0,5% (em massa) e de 9% para o compósito com 0,25% (em massa) de MWCNT-NCO. O alongamento na ruptura e a tenacidade também

seguem esta tendência. O alongamento, Figura 61 (b) apresentou um aumento de 15% para o compósito com 0,5% (em massa) e de 23% para o compósito com 0,25% (em massa). A tenacidade, Figura 61 (c) apresentou aumentos de cerca de 20 e 28% para os compósitos com 0,5 e 0,25% (em massa) de MWCNT-NCO, respectivamente. Ambos os nanotubos exerceram pouca influência no módulo de elasticidade (secante 2%) Figura 61 (d). Por esses resultados, a adição de apenas 0,25% de MWCNT modificado com isocianato exerce influência considerável nas propriedades do poliuretano termorrígido elastomérico.

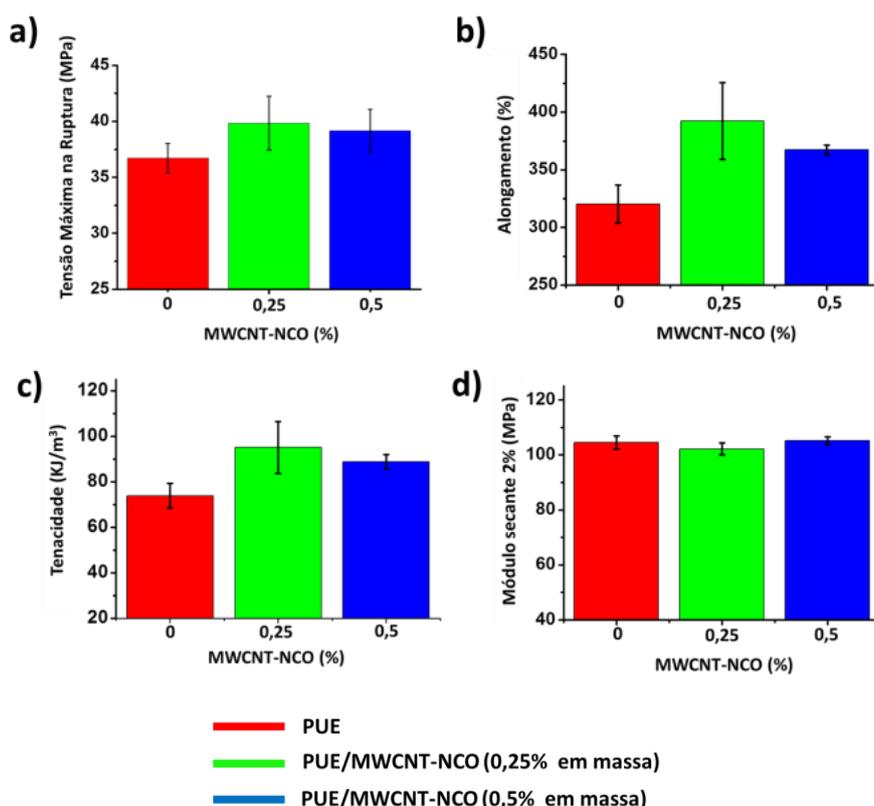


Figura 61 - Propriedades mecânicas das amostras estudadas. (a) Tensão máxima na ruptura, (b) alongamento percentual na ruptura, (c) tenacidade e (d) módulo de elasticidade (secante a 2%).

Os poliuretanos são polímeros que apresentam excelente resistência à abrasão. Esta característica demonstra a capacidade do material de resistir ao desgaste por fricção [100], dessa forma, a influência dos nanotubos nesta propriedade também foi avaliada.

No gráfico de abrasão, Figura 62 (a), não foram observadas mudanças significativas entre o PUE e o compósito com 0,25% (em massa). Em contrapartida, o compósito com 0,5% (em massa) de MWCNT-NCO apresentou uma resistência à

abrasão 9% maior que a PUE. A resistência ao rasgamento, Figura 62 (b), apresentou ganhos de cerca de 26% e de 31% para os compósitos com 0,5 e 0,25% (em massa) de MWCNT-NCO, respectivamente. Este é um resultado de grande interesse para a aplicação desses materiais. A dureza (shore D), Figura 62 (c), apresentou ganhos de 2,5% para o compósito com 0,25% (em massa) e de 4% para o compósito com 0,5% (em massa) de MWCNT-NCO.

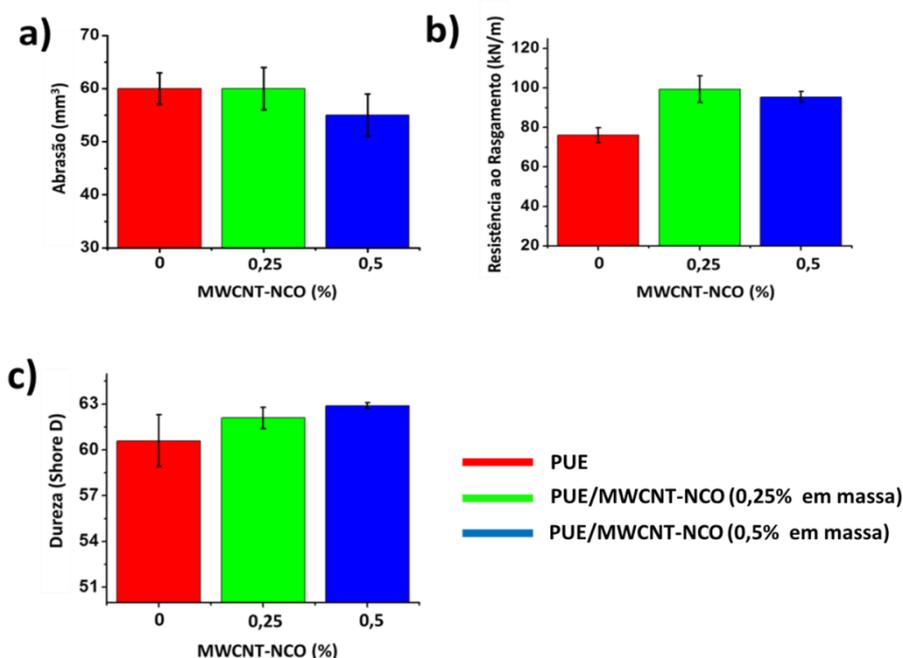


Figura 62 - Propriedades mecânicas das amostras estudadas. (a) Abrasão, (b) resistência ao rasgamento e (c) dureza (Shore D).

Uma vez que o PUE e os MWCNTs possuem os mesmos grupos químicos (NCO), eles podem formar ligações covalentes entre si, por reação com o agente de cura, e por esta razão, a interface obtida permite que o compósito possa absorver e transferir de forma eficaz as tensões sofridas, aumentando assim sua resistência mecânica [101].

Novamente, a técnica de nanoindentação foi usada para completar a caracterização destes materiais, com o intuito de obter dados de sub-superfície (penetração de ~800 nm) e os comparar aos ensaios mecânicos convencionais. A Figura 63 mostra as curvas típicas de nanoindentação para PUE e compósitos com 0,25% e 0,5% (em massa) de MWCNTs-NCO. Como relatado anteriormente, as curvas de carregamento versus descarregamento (recuo) foram utilizadas para calcular o módulo

de elasticidade (E) e, a dureza (H) de acordo com o método de Oliver-Pharr [59]. Os valores médios para estas propriedades estão listadas na Tabela 5. De forma semelhante ao ocorrido com os compósitos já analisados no item 5.1, alguns minutos após o recuo ocorreu na superfície das amostras uma completa recuperação, tornando impossível a captura de imagens das marcas de penetração utilizando AFM.

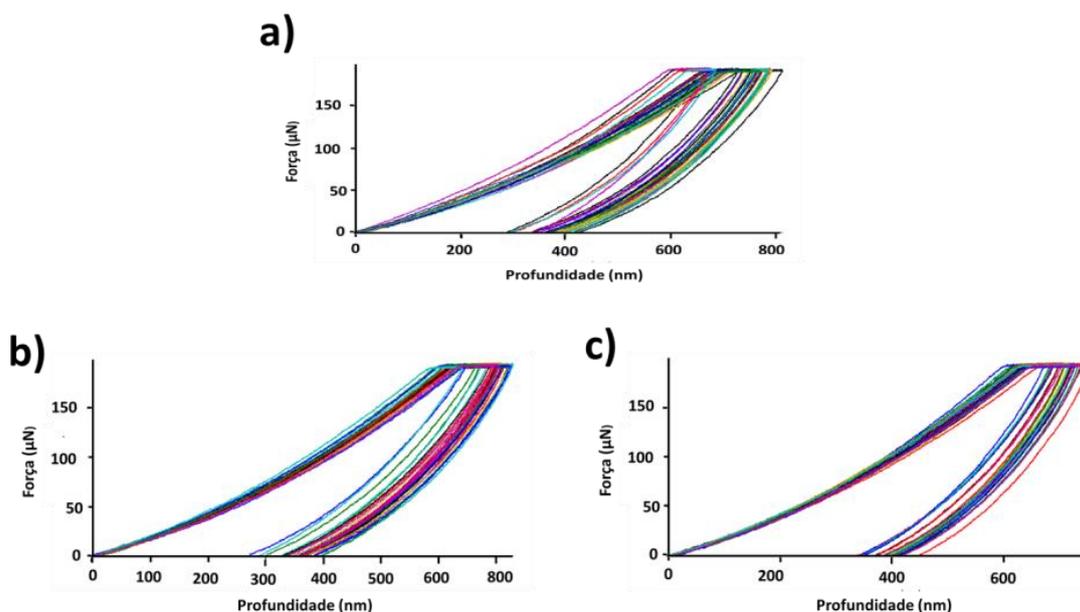


Figura 63 - Exemplo de curvas força versus profundidade para PUE (a) e amostras de compósitos produzidos com 0,25% (b) e 0,5% (c) (em massa) de MWCNTs-NCO.

Tabela 5 - Dados de nanoindentação: Módulo de elasticidade (E), dureza (H) para o PUE e compósitos contendo 0,25% e 0,5% em massa de MWCNTs-NCO.

Amostra	H (MPa)	E (MPa)	h_{max} (nm)	h_{res}/h_{max}	E/H
(a) PUE	$26,6 \pm 2,3$	$183,8 \pm 7,1$	$766,9 \pm 21$	0,56	6,9
(b) PUE/0,25%	$32,7 \pm 3,8$	$219,5 \pm 7,1$	$700,2 \pm 20,1$	0,56	6,7
(c) PUE/0,5%	$29,3 \pm 2,8$	$221,9 \pm 6,9$	$714,3 \pm 18,9$	0,59	7,6

h_{max} = deslocamento na carga máxima; h_{res} = deslocamento residual após a remoção da carga

A Tabela 5 demonstra que, a adição de 0,25% e 0,5% (em massa) de MWCNTs-NCO na matriz de PUE teve um efeito significativo sobre os valores do módulo de elasticidade e um pouco menos significativo na dureza. Melhorias de 20 e 21% foram observados no módulo de elasticidade e de 23 e 10% na dureza para os compósitos contendo 0,25% e 0,5% (em massa) de MWCNT-NCO respectivamente.

O comportamento observado pela nanoindentação difere do que foi verificado nos ensaios de tração para essas propriedades. Esse comportamento também foi apresentado para os compósitos cujo nanotubo foi disperso diretamente no pré-

polímero. A nanoindentação permite o estudo das características mecânicas locais na sub-superfície da amostra e os valores de dureza e módulo são certamente dependentes das condições de análise. Embora seja desejável realizar um estudo aprofundado das correlações entre as propriedades mecânicas obtidas por ensaios convencionais e por nanoindentação, consideramos que este estudo foge ao escopo do presente trabalho considerando sua limitação de tempo.

A Tabela 5, também lista os valores de profundidade residual e de profundidade máxima observada no teste. Como mencionado no item 5.1, o valor da relação entre a profundidade residual e a profundidade máxima caracteriza um comportamento completamente elástico, se esse valor for 0 (zero) ou um comportamento de um plástico rígido, se o valor for 1(um) [88]. O valor médio para as três amostras foi de aproximadamente 0,57, tendendo a um comportamento intermediário.

A melhoria nas propriedades da matriz de PUE obtida pela inserção dos MWCNT-NCO, tanto nos testes convencionais quanto na nanoindentação, mostraram a importância da funcionalização dos nanotubos com grupos isocianatos. Os melhores resultados foram obtidos no compósito preparado com apenas 0,25% (em massa) desse nanotubo. Existem poucos trabalhos na literatura relacionados a essa estratégia de funcionalização, principalmente quando a matriz de poliuretano termorrígido é utilizada. No entanto, Smart e colaboradores [102] também mostraram o que foi verificado no presente trabalho: a interação dos nanotubos funcionalizados com isocianato com a matriz proporcionou uma melhor transferência de propriedade devido à sinergia entre os materiais.

6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na etapa de caracterização dos nanotubos de carbono, análises TG mostraram que os nanotubos comerciais apresentaram um teor de grupos carboxilados de aproximadamente 4%. Através das imagens de MEV observou-se que os nanotubos apresentaram-se na forma de agregados, sendo possível a visualização de alguns nanotubos individualizados. Pelas imagens de MET observou-se que os nanotubos não modificados apresentaram diâmetro entre 3,5 e 6,0 nm e os nanotubos carboxilados diâmetro entre 4,0 e 9,0 nm. Os nanotubos carboxilados foram utilizados para o preparo dos compósitos e também para a funcionalização com grupos isocianatos.

Os resultados obtidos após a funcionalização dos nanotubos carboxilados com grupos isocianatos demonstram que o processo de produção de MWCNTs-NCO via micro-ondas é eficiente, rápido, econômico e compacto. Estes resultados também comprovaram a existência de grupos isocianatos ligados às paredes dos nanotubos de carbono.

Métodos de dispersão eficientes foram implementados com a utilização de moinho de rolos, Turrax e agitação mecânica possibilitando uma melhora significativa na dispersão dos nanotubos em pré-polímero e polioli.

A produção de *masterbatches* de MWCNTs em pré-polímero e em polioli possibilitou a fabricação de compósitos com concentrações entre 0,25 e 1,0% (em massa) de MWCNTs em PUE após diluição utilizando somente agitação mecânica, sem prejuízo da dispersão dos nanotubos. Os MWCNTs modificados com grupos carboxilados resultaram em uma melhor dispersão e adesão na matriz polimérica, que refletiram em aumentos nas propriedades mecânicas, como tensão na ruptura e alongamento, além de preservarem a estabilidade térmica dos compósitos. A Figura 64 resume os ganhos obtidos para cada sistema preparado no presente trabalho.

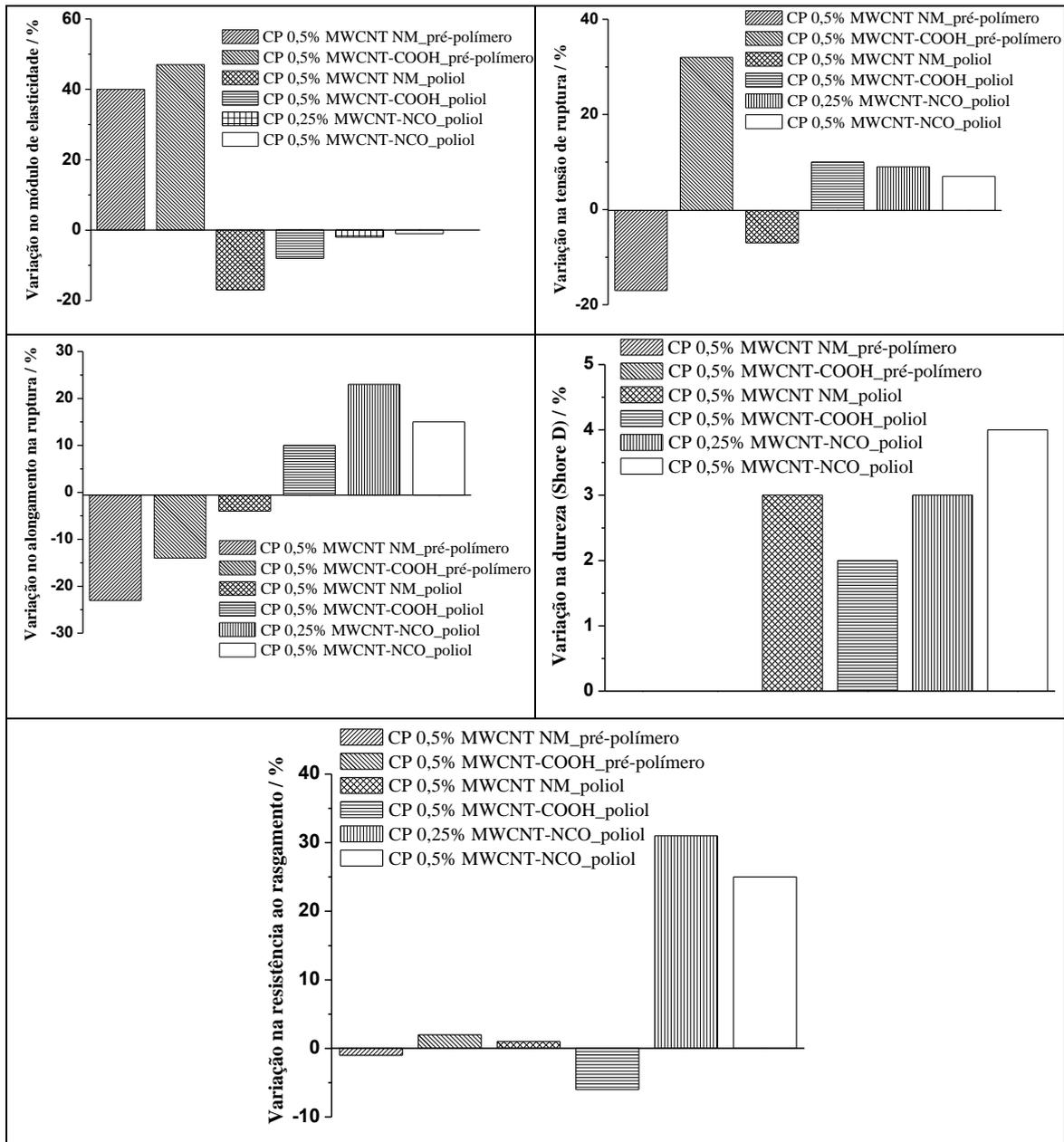


Figura 64 - Variação das propriedades mecânicas dos diferentes compósitos em relação ao PUE não aditivado.

A condutividade elétrica dos nanocompósitos foi aumentada em aproximadamente duas ordens de grandeza, o que possibilita o uso do material em aplicações que demandam dissipação eletrostática. A avaliação do grau de dispersão dos MWCNTs em PUE pelo método desenvolvido neste trabalho e das propriedades consequentes permite projetar a fabricação de compósitos com diferentes conjuntos de propriedades através do controle do teor de grupos oxigenados nos MWCNTs, da concentração utilizada de nanocarga e das etapas de processo. A pequena quantidade de nanotubos utilizada no preparo dos compósitos 0,5% (em massa) frente aos ganhos de

propriedades é um fator crítico para a viabilidade de uma aplicação comercial destes compósitos, uma vez que o impacto na cadeia de valores não deve ser considerável frente aos benefícios obtidos.

Novos compósitos serão produzidos utilizando nanotubos sintetizados no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG, o qual é referência nacional na síntese de nanotubos de carbono com alta pureza e paredes bem definidas. Estes MWCNTs passarão por um processo de funcionalização ácida e posteriormente serão funcionalizados com isocianato pelo processo via micro-ondas tendo com foco o aumento na produção de MWCNT-NCO por batelada.

A continuidade desta pesquisa será focada em preparo de novos *masterbatches* em polioli e a partir destes, novos compósitos contendo MWCNTs-NCO, visto que os resultados apresentados para a primeira série de compósitos com MWCNTs-NCO foram promissores.

Continuaremos utilizando técnicas físico-químicas de análise de propriedades térmicas e mecânicas, com TG e DMTA, para a obtenção de resultados que possam ser correlacionados com as informações estruturais e morfológicas. Neste contexto as microscopias eletrônicas e de força atômica, assim como a nanoindentação também continuarão a ser aplicadas.

7- CONCLUSÕES

Uma nova metodologia de funcionalização dos nanotubos com isocianato foi desenvolvida com a utilização de micro-ondas. Este novo método possibilitou a redução do tempo de funcionalização de 24 h para 30 min. Os MWCNTs-NCO funcionalizados por via micro-ondas apresentaram rendimentos de 160% e foram caracterizados pelas técnicas termogravimétricas (TG/DTG), por FTIR, MEV, MET, RMN HRMAS e XPS.

Compósitos preparados com nanotubos dispersos em pré-polímero apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas. Foi observado um aumento de até 20 °C na Tg e de 47% no módulo de elasticidade após a adição de uma pequena quantidade de MWCNT-COOH (0,5% em massa).

A produção de nanocompósitos com nanotubos modificados por isocianato possibilitou ganhos num maior número de propriedades mecânicas. Utilizando apenas 0,25% (em massa) de MWCNT-NCO obteve-se aumentos da ordem de 31% na resistência ao rasgamento, 9% na abrasão e 28% na tenacidade, sem perdas significativas de outras propriedades do polímero como, por exemplo, na tensão máxima na ruptura e no alongamento. Essa abordagem permitiu a melhor dispersão dos nanotubos e o alcance de uma interface nanotubo:matriz propícia ao reforço mecânico pretendido.

Os resultados obtidos foram promissores e acredita-se que as comunicações científicas (trabalhos em congresso e artigos) e patentes geradas tenham contribuído ao estado da arte de compósitos poliméricos.

8 – REFERÊNCIAS

- [1] Yu M-F, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science**. 2000;287(5453):637-40.
- [2] Yang DJ, Wang SG, Zhang Q, Sellin PJ, Chen G. Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes. **Physics Letters A**. 2004;329(3):207-13.
- [3] Moniruzzaman M, Winey KI. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**. 2006;39(16):5194-205.
- [4] Michael F. L. De Volder, Sameh H. Tawfick, Ray H. Baughman, Hart AJ. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. **Science** 2013;339:535-9.
- [5] Trelleborg. Bending Stiffeners Engineered Systems. 2009.
- [6] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RF. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**. 1985;318:162.
- [7] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**. 1991;354:56-8.
- [8] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**. 2004;306:666-9.
- [9] Jorio A, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Carbon nanotubes - advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. Berlin: Springer; 2008.
- [10] Leite CF. Estudo de elétrons e fônons em nanotubos de carbono por espalhamento raman ressonante [Tese de Doutorado]. Brasil: Universidade Federal de Minas Gerais; 2005.
- [11] Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**. 2010;35(3):357-401.
- [12] Tasis; D, Tagmatarchis; N, Bianco; A, Prato; M. Chemistry of carbon nanotubes. **Chemical Reviews**. 2006(106):1105-36.
- [13] Ajayan PM. Nanotubes from carbon. **Chemical Reviews**. 1999;99(7):1787-800.
- [14] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Physical properties of carbon nanotubes. London: Imperial College Press; 1998.
- [15] Dresselhaus MS, Dresselhaus G. Nanotechnology in carbon materials. **Nanostructured Materials**. 1997;9(1-8):33-42.
- [16] Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. **Carbon**. 2006;44(9):1624-52.

- [17] Li F, Cheng HM, Bai S, Su G, Dresselhaus MS. Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes. **Applied Physics Letters**. 2000;77(20):3161-3.
- [18] Kim SW, Kim T, Kim YS, Choi HS, Lim HJ, Yang SJ, et al. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. **Carbon**. 2012;50(1):3-33.
- [19] Zhao C, Ji L, Liu H, Hu G, Zhang S, Yang M, et al. Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups. **Journal of Solid State Chemistry**. 2004;177(12):4394-8.
- [20] Song H-J, Zhang Z-Z, Men X-H. Surface-modified carbon nanotubes and the effect of their addition on the tribological behavior of a polyurethane coating. **European Polymer Journal**. 2007;43(10):4092-102.
- [21] Prisacariu C. Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects. New York Springer 2011.
- [22] Dieterich D, Grigat E, Hahn W, Hespe H, Schmelzer HG. Principles of polyurethane chemistry and special applications. 2 ed. Germany: Hanser, Munich; 1993.
- [23] Akcelrud L. Fundamentos da Ciência dos Polímeros. Brasil: Manole; 2007.
- [24] Clemitson IR. Castable polyurethane elastomers. New York: CRC Press; 2008.
- [25] Vilar WD. Química e tecnologia dos poliuretanos. 1999.
- [26] Engels H-W, Pirkl H-G, Albers R, Albach RW, Krause J, Hoffmann A, et al. Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. **Angewandte Chemie International Edition**. 2013;52(36):9422-41.
- [27] Chattopadhyay DK, Prasad PSR, Sreedhar B, Raju KVS. The phase mixing of moisture cured polyurethane-urea during cure. **Progress in Organic Coatings**. 2005;54(4):296-304.
- [28] Oertel G. Polyurethane handbook: chemistry - raw - materials - processing - application - properties. 2nd ed. Munich: Hanser; 1994.
- [29] Sampurno Y, Borucki L, Zhuang Y, Misra S, Holland K, Boning D, et al. Characterization of thermoset and thermoplastic polyurethane pads, and molded and non-optimized machined grooving methods for oxide chemical mechanical planarization applications. **Thin Solid Films**. 2009;517(5):1719-26.
- [30] Ledru Y, Bernhart G, Piquet R, Schmidt F, Michel L. Coupled visco-mechanical and diffusion void growth modelling during composite curing. **Composites Science and Technology**. 2010;70(15):2139-45.
- [31] Corporation C. Adiprene L 167 - A liquid urethane polymer. Technical information. USA2011.

- [32] Szleifer I, Yerushalmi-Rozen R. Polymers and carbon nanotubes-dimensionality, interactions and nanotechnology. **Polymer**. 2005;46(19):7803-18.
- [33] Ma P-C, Siddiqui NA, Marom G, Kim J-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. 2010;41(10):1345-67.
- [34] Lima AMF, Castro VGd, Borges RS, Silva GG. Electrical conductivity and thermal properties of functionalized carbon nanotubes/polyurethane composites. **Polímeros Ciência e Tecnologia**. 2012;22(2):117-24.
- [35] Musumeci AW, Silva GG, Liu J-W, Martens WN, Waclawik ER. Structure and conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(3-hexylthiophene) composite films. **Polymer**. 2007;48(6):1667-78.
- [36] Lavall RL, Sales JA, Borges RS, Calado HDR, Machado JC, Windmoller D, et al. Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. **Química Nova**. 2010;33:133-40.
- [37] Velasco-Santos C, Martinez-Hernandez A, Castano V. Carbon nanotube-polymer nanocomposites: The role of interfaces. **Composite Interfaces**. 2005;11(8-9):567-86.
- [38] Wang T-L, Tseng C-G. Polymeric carbon nanocomposites from multiwalled carbon nanotubes functionalized with segmented polyurethane. **Journal of Applied Polymer Science**. 2007;105(3):1642-50.
- [39] Zhou L, Fang S, Tang J, Gao L, Yang J. Synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotube/polyurethane composites via surface modification multiwalled carbon nanotubes using silane coupling agent. **Polymer Composites**. 2012;33(11):1866-73.
- [40] Sun X, Sun H, Li H, Peng H. Developing polymer composite materials: carbon nanotubes or graphene. **Advanced Materials**. 2013;25(37):5153-76.
- [41] Lopes MC, Castro VG, Seara LM, Diniz VPA, Lavall RL, Silva GG. Thermosetting polyurethane-multiwalled carbon nanotube composites: Thermomechanical properties and nanoindentation. **Journal of Applied Polymer Science**. 2014;131:41207-1--8.
- [42] Bose S, Khare RA, Moldenaers P. Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review. **Polymer**. 2010;51(5):975-93.
- [43] Barick AK, Tripathy DK. Preparation, characterization and properties of acid functionalized multi-walled carbon nanotube reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Materials Science and Engineering: B**. 2011;176(18):1435-47.
- [44] Kantheti S, Gaddam RR, Narayan R, Raju KV. Hyperbranched polyol decorated carbon nanotube by click chemistry for functional polyurethane urea hybrid composites. **RSC Advances**. 2014 4:24420-7.

- [45] McClory C, McNally T, Brennan GP, Erskine J. Thermosetting polyurethane multiwalled carbon nanotube composites. **Journal of Applied Polymer Science**. 2007;105(3):1003-11.
- [46] 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**. 2006;44(13):2701-7.
- [47] Xia H, Song M. Preparation and characterisation of polyurethane grafted single-walled carbon nanotubes and derived polyurethane nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**. 2006;16(19):1843-51.
- [48] Karabanova L, Whitby RD, Bershtein V, Korobeinyk A, Yakushev P, Bondaruk O, et al. The role of interfacial chemistry and interactions in the dynamics of thermosetting polyurethane-multiwalled carbon nanotube composites at low filler contents. **Colloid and Polymer Science**. 2013;291(3):573-83.
- [49] Loos MR, Yang J, Feke DL, Manas-Zloczower I, Unal S, Younes U. Enhancement of fatigue life of polyurethane composites containing carbon nanotubes. **Composites Part B: Engineering**. 2013;44(1):740-4.
- [50] Ribeiro H, Silva GG, Lopes MC, Lavall RL, Calado HDR. Processo de modificação química de nanomateriais de carbono via micro-ondas para incorporação em poliuretanos. INPI- Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Brasil - BR10201402702992014.
- [51] Delpech MC, Coutinho FMB, Sousa KGM, Cruz RC. Estudo viscosimétrico de prepolímeros uretânicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 2007;17(4): 294-8.
- [52] Pacheco MFM, Fiorio R, Zattera AJ, Zeni M, Crespo JS. Efeito da concentração de segmentos rígidos nas propriedades físico-mecânicas, químicas e na morfologia de elastômeros microcelulares de poliuretano. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 2007;17(3):234-9.
- [53] Sheikhy H, Shahidzadeh M, Ramezanzadeh B, Noroozi F. Studying the effects of chain extenders chemical structures on the adhesion and mechanical properties of a polyurethane adhesive. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 2013;19:1949-55.
- [54] Norma ISO - 37, Rubbler, vulcanized or thermoplastic - Determination of tensile stress-strain properties. 2005.
- [55] Norma ASTM D638 - Standard Test Method for : Tensile Properties of Plastics. 2012.
- [56] Norma ISO - 34 - Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of tear strength. 2004.
- [57] Norma ASTM D 624 - Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers. 2001.

[58] Norma ISO - 14577 - Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 4: Test method for metallic and non-metallic coatings 2007.

[59] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**. 1992;7(06):1564-83.

[60] Norma ISO - 4649 - Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device 2002.

[61] Norma ASTM D 297 - Standard Test Methods for Rubber Products—Chemical Analysis. 2002.

[62] Abu Bakar Sulong, Joohyuk Park, Naesung Lee, Goak J. Wear behavior of functionalized multi-walled carbon nanotube reinforced epoxy matrix composites. **Journal of Composite Materials**. 2006;40(21):1947-60.

[63] Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Kinloch I.A., Bauhofer W., Windle A.H., et al. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites **Polymer**. 2006;47(6):2036-45.

[64] Trigueiro JPC, Silva GG, Lavall RL, Furtado CA, Oliveira S, Ferlauto AS, et al. Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. 2007;7(10):3477-86.

[65] Silva MA, Tavares MIB, Nascimento SAM, Rodrigues EJdR. Caracterização de nanocompósitos de poliuretano/montmorilonita organofílica por RMN de baixo campo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 2012;22(5):481-5

[66] Naseh MV, Khodadadi AA, Mortazavi Y, Sahraei OA, Pourfayaz F, Sedghi SM. Functionalization of carbon nanotubes using nitric acid oxidation and DBD plasma. **Proceedings of World Academy of Science: Engineering & Technolog**. 2009;27:567-9.

[67] Osorio AG, Silveira ICL, Bueno VL, Bergmann CP. H₂SO₄/HNO₃/HCl - Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. **Applied Surface Science**. 2008;255(5, Part 1):2485-9.

[68] Anderson JM, Johnson RL, Schmidt-Rohr K, Shanks BH. Solid state NMR study of chemical structure and hydrothermal deactivation of moderate-temperature carbon materials with acidic SO₃H sites. **Carbon**. 2014;74:333-45.

[69] Solum MS, Pugmire RJ, Jagtoyen M, Derbyshire F. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. **Carbon**. 1995;33(9):1247-54.

[70] Hayashi S, Hoshi F, Ishikura T, Yumura M, Ohshima S. ¹³C NMR study of ¹³C-enriched single-wall carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of methane. **Carbon**. 2003;41(15):3047-56.

- [71] Xia W, Wang Y, Bergstraber R, Kundu S, Muhler M. Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption. **Applied Surface Science**. 2007;254(1):247-50.
- [72] Yang D-Q, Rochette J-F, Sacher E. Controlled chemical functionalization of multiwalled carbon nanotubes by kiloelectronvolt argon ion treatment and air exposure. **Langmuir**. 2005;21(18):8539-45.
- [73] Zhang G, Sun S, Yang D, Dodelet J-P, Sacher E. The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H₂SO₄/HNO₃ treatment. **Carbon**. 2008;46(2):196-205.
- [74] Eda J. Surface functional group characterization using chemical derivatization X-ray photoelectron spectroscopy (CD-XPS). BAM-Dissertationsreihe - Band 69. Berlin 2011.
- [75] Shimizu K, Phanopoulos C, Loenders R, Abel M-L, Watts JF. The characterization of the interfacial interaction between polymeric methylene diphenyl diisocyanate and aluminum: a ToF-SIMS and XPS study. **Surface and Interface Analysis**. 2010;42(8):1432-44.
- [76] Yang K, Gu M, Guo Y, Pan X, Mu G. Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. **Carbon**. 2009;47(7):1723-37.
- [77] Silverstein RM, Webster FX. Infrared spectra In: Spectrometric identification of organic compounds. 7.ed. ed. New York: J. Wiley; 2005.
- [78] Stuart B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications: John Wiley & Sons; 2004.
- [79] Hepburn C. Polyurethane elastomers. Elsevier. 1992.
- [80] Xia H, Song M. Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites. **Soft Matter**. 2005;1(5):386-94.
- [81] Almeida CL, Gonçalves D, Pinto MR, Akcelrud L. Síntese e caracterização de poliuretanos segmentados contendo blocos de peso molecular controlado. Parte 2: Correlações entre morfologia e comportamentos térmico e mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 2000;10(4):193-201.
- [82] Karabanova LV, Whitby RLD, Korobeinyk A, Bondaruk O, Salvage JP, Lloyd AW, et al. Microstructure changes of polyurethane by inclusion of chemically modified carbon nanotubes at low filler contents. **Composites Science and Technology**. 2012;72(8):865-72.
- [83] Xiong J, Zheng Z, Song W, Zhou D, Wang X. Microstructure and properties of polyurethane nanocomposites reinforced with methylene-bis-ortho-chloroanilline-

grafted multi-walled carbon nanotubes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. 2008;39(5):904-10.

[84] Jung YC, Yoo HJ, Kim YA, Cho JW, Endo M. Electroactive shape memory performance of polyurethane composite having homogeneously dispersed and covalently crosslinked carbon nanotubes. **Carbon**. 2010;48(5):1598-603.

[85] Rittigstein; P, Priestley; RD, Broadbelt; LJ, Torkelson JM. Model polymer nanocomposites provide an understanding of confinement effects in real nanocomposites. **Nature Materials**. 2007;6(4):278-82.

[86] Putz KW, Palmeri MJ, Cohn RB, Andrews R, Brinson LC. Effect of cross-link density on interphase creation in polymer nanocomposites. **Macromolecules**. 2008;41(18):6752-6.

[87] Wen T-C, Du Y-L, Digar M. Compositional effect on the morphology and ionic conductivity of thermoplastic polyurethane based electrolytes. **European Polymer Journal**. 2002;38(5):1039-48.

[88] Gupta TK, Singh BP, Dhakate SR, Singh VN, Mathur RB. Improved nanoindentation and microwave shielding properties of modified MWCNT reinforced polyurethane composites. **Journal of Materials Chemistry A**. 2013;1(32):9138-49.

[89] Ryszkowska J, Jurczyk-Kowalska M, Szymborski T, Kurzydowski KJ. Dispersion of carbon nanotubes in polyurethane matrix. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**. 2007;39(1):124-7.

[90] Ryszkowska J. Quantitative image analysis of polyurethane/carbon nanotube composite microstructures. **Materials Characterization**. 2009;60(10):1127-32.

[91] Tzong-Liu Wang, Chin-Chung Yu, Chien-Hsin Yang, Yeong-Tarng Shieh, Yu-Zen Tsai, Wang N-F. Preparation, Characterization, and Properties of Polyurethane-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes and Derived Polyurethane Nanocomposites. **Journal of Nanomaterials**. 2011;2011.

[92] Chattopadhyay DK, Webster DC. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**. 2009;34(10):1068-133.

[93] Hablot E, Zheng D, Bouquey M, Avérous L. Polyurethanes based on castor oil: kinetics, chemical, mechanical and thermal properties. **Macromolecular Materials and Engineering**. 2008;293(11):922-9.

[94] Javni I, Petrović ZS, Guo A, Fuller R. Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils. **Journal of Applied Polymer Science**. 2000;77(8):1723-34.

[95] Mondal S, Hu JL. Thermal degradation study of functionalized MWNT reinforced segmented polyurethane membrane. **Journal of Elastomers and Plastics**. 2006;38(3):261-71.

- [96] Silva GG, Lavall RL, Figueiredo KCS, Castro VG, Costa IB, Medeiros FS, et al. Processo de obtenção de nanotubos de carbono funcionalizados, produtos e uso. INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial BR1020140259660. Brasil - BR1020140259660 2014.
- [97] Barrau S, Demont P, Peigney A, Laurent C, Lacabanne C. DC and AC conductivity of carbon nanotubes-polyepoxy composites. **Macromolecules**. 2003;36(14):5187-94.
- [98] Ramasubramaniam R, Chen J, Liu H. Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications. **Applied Physics Letters**. 2003;83(14):2928-30.
- [99] Xu M, Zhang T, Gu B, Wu J, Chen Q. Synthesis and properties of novel polyurethane-urea/multiwalled carbon nanotube composites. **Macromolecules**. 2006;39(10):3540-5.
- [100] Aquino; FG, Sheldrake; T, Clevelario; J, Pires; F, Coutinho FMB. Estudo do envelhecimento de poliuretanos aplicados na indústria de petróleo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 2010;20(1):33-8.
- [101] Xiao Wang, Zhongjie Du, Chen Zhang, Congju Li, Xiaoping Yang, Hangquan Li. Multi-Walled Carbon Nanotubes Encapsulated with Polyurethane and Its Nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**. 2008;46:4857-65.
- [102] Smart S, Fania D, Milev A, Kannangara GSK, Lu M, Martin D. The effect of carbon nanotube hydrophobicity on the mechanical properties of carbon nanotube-reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**. 2010;117(1):24-32.
- [103] Junior SVC. Técnicas de caracterização de polímeros. Brasil: Editora: Artliber; 2004.
- [104] Callister WD. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais. Brasil: Editora LTC; 2006.
- [105] Cassu; SN, Felisberti; MI. Comportamento Dinâmico-mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas. **Química Nova**. 2005;28(2):255-63.
- [106] Azevedo; EC, Neto; SC, Chierice; GO, Lepienski; CM. Aplicação de Indentação Instrumentada na Caracterização Mecânica de Poliuretano Derivada de Óleo de Mamona. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 2009;19(4):336-43.
- [107] Urenã A, Rams J, Escalera MD, Sánchez M. Characterization of interfacial mechanical properties in carbon fiber/aluminium matrix composites by the nanoindentation technique. **Composites Science and Technology**. 2005;65(13):2025-38.

9 – APÊNDICES

9.1 - A.1 – Produção científica, prêmios e participação em congressos

1- Lopes, M. C.; Gomide, V. C.; Seara, L. M.; Diniz, V. P. A.; Lavall, R. L.; Silva, G. G. Thermosetting polyurethane-multiwalled carbon nanotube composites: Thermomechanical properties and nanoindentation. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 41207, p. 1-8, 2014. Doi:10.1002/APP.41207.

2- Lopes, M. C.; Trigueiro, J. P. C.; Castro, V. G.; Lavall, R. L.; Silva, G. G. Nanocompósitos de poliuretano termorrígido com nanotubos de carbono de paredes múltiplas: otimização do processo de dispersão dos nanotubos e sua influência nas propriedades finais. Submetido: *Polímeros*.

Patentes:

1- Lopes, M. C.; Silva, G. G.; Lavall, R. L.; Diniz, V. P. A.; Castro, V. G. Processo para obtenção de dispersões de nanotubos de carbono em poliuretanos termorrígidos elastoméricos, produtos e usos. “INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Número do registro: BR1020130082961” (Brasil, 2013).

2- Silva, G. G.; Lavall, R. L.; Figueiredo, K. C. S.; Castro, V. G.; Costa, I. B.; Medeiros, F. S.; Lopes, M. C.; Ferreira, F. L. Q.; and Diniz, V. P. A. Processo de obtenção de nanotubos de carbono funcionalizados, produtos e uso, in “INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Número de registro: BR1020140259660” (Brasil 2014).

3- Ribeiro, H.; Silva, G. G.; Lopes, M. C.; Lavall, R. L.; Calado, H. D. R. Processo de modificação química de nanomateriais de carbono via micro-ondas para incorporação em poliuretanos, in “INPI- Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Número de registro: BR1020140270299” (Brasil 2014).

Prêmios:

1- 1º Lugar Empresas de Base Tecnológica - IPol Nanotecnologia, Santander Empreendedorismo (membro da equipe).

Participação em congressos:

1. Lopes, M. C.; Santos, M.; Damião, G.; Trigueiro, J. P. C.; Castro, V. G.; Lavall, R. L.; Silva, G. G. Compósitos de poliuretano termorrígido com nanotubos de carbono de paredes múltiplas: avaliação da dispersão dos nanotubos e sua influência nas propriedades mecânicas e elétricas da matriz. In: XIV Latin American Symposium on Polymers and XII Ibero American Congress on Polymers, Porto de Galinhas – PE, from October 12th-16th, 2014
2. Costa, I. B.; Castro, V. G.; Lopes, M. C.; Figuiredo, K. C. S.; Lavall, R. L. Otimização de um processo escalável de modificação química de nanotubos de carbono através de planejamento fatorial. In: 37º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Natal. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014.
3. Lopes, M. C. ; Diniz, V. P. A. ; Lavall, R. L. ; Silva, G. G. . Aspect ratio of raw and acid treated carbon nanotubes produced in large scale. In: XXII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - XII SBPMat, 2013, Campos do Jordão. Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2013.
4. Diniz, V. P. A. ; Lopes, M. C. ; Lavall, R. L. ; Silva, G. G. . Estudos de adsorção de azul de metileno em nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados por tratamento ácido. In: UFMG Conhecimento e Cultura - XXII Semana de Iniciação Científica, 2013, Belo Horizonte. XXII Semana de Iniciação Científica, 2013.
5. Diniz, V. P. A. ; Lopes, M. C. ; Lavall, R. L. ; Silva, G. G. . Caracterização de nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados por tratamento ácido. In: UFMG Conhecimento e Cultura - XXII Semana de Iniciação Científica, 2013, Belo Horizonte. Semana de Iniciação Científica, 2013.
6. Lopes, M. C. ; Diniz, V. P. A. ; Miquita, D. R. ; Freitas, E. ; Lavall, R. L. ; Silva, G. G. . Carbon Nanotubes/ thermoset polyurethane nanocomposites. In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis. XI Brazilian MRS Meeting, 2012.
7. Diniz, V. P. A. ; Lopes, M. C. ; Lavall, R. L. ; Silva, G. G. . Síntese e Caracterização de Compósitos Poliméricos de Poliuretano com Nanotubos de Carbono. In: XXI Semana de Iniciação Científica da UFMG, 2012, Belo Horizonte. Livro de resumos, 2012.
8. Diniz, V. P. A. ; Lopes, M. C. ; Lavall, R. L. ; Silva, G. G. . Avaliação da dispersão de nanotubos de carbono em compósitos com poliuretanas termorrígidas. In: XX Semana de Iniciação Científica, 2011, Belo Horizonte. Semana de Iniciação Científica, 2011.

9.2 - A2 – Ensaio mecânico de tração de polímeros

Como dito anteriormente, os componentes de reforço utilizados no preparo de nanocompósitos, tem por objetivo o aumento das propriedades mecânicas, como por exemplo, dureza, resistência à tração, resistência ao impacto, etc. Estas propriedades servem para comparar o desempenho mecânico dos diferentes polímeros, entre outros no caso de avaliar o efeito da introdução de diferentes cargas na matriz polimérica [103]. Desta forma, se faz necessário o conhecimento de técnicas de caracterizações mecânicas adequadas, bem como a correta interpretação dos resultados obtidos.

Quando um polímero é submetido a testes mecânicos, sua estrutura molecular e seu arranjo de fases e interfaces são responsáveis pelo seu comportamento mecânico. De acordo com este comportamento, os materiais poliméricos podem ser classificados em termos de rigidez, fragilidade e tenacidade [103].

Um ensaio mecânico muito utilizado na caracterização de polímeros é o ensaio de tensão *versus* deformação sob tração. Por meio deste ensaio são obtidas as curvas do tipo tensão *versus* deformação como mostradas na Figura 65. Nestes ensaios, uma solitação mecânica com condições controladas, como por exemplo velocidade constante até a ruptura, ou até que a tensão alcance um valor pré-estabelecido, são aplicadas ao material [103].

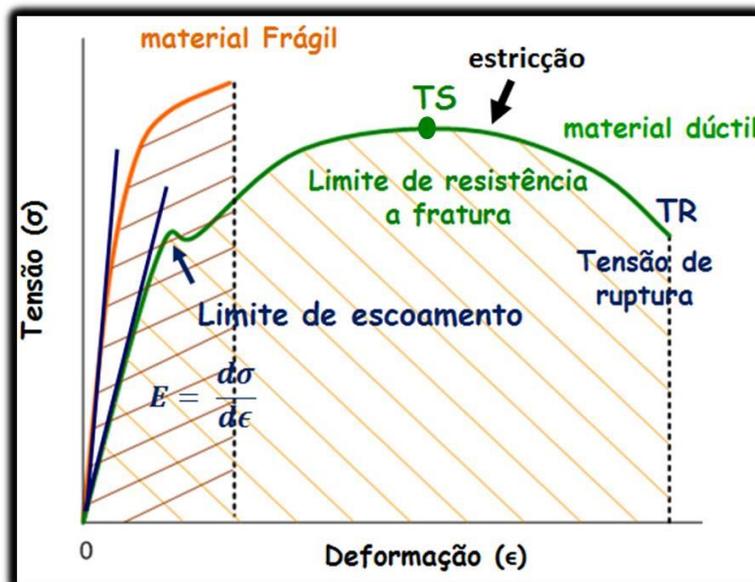


Figura 65 - Curvas tensão *versus* deformação para material frágil e material dúctil, modificado da referência [104].

Através das curvas apresentadas na Figura 65 é possível determinar os seguintes parâmetros [104]:

(a) Limite de escoamento: definido como o ponto onde ocorre o afastamento inicial da linearidade na curva tensão *versus* deformação. Neste ponto o material deixa de apresentar uma deformação elástica para apresentar uma deformação plástica.

(b) Limite de resistência à fratura: é a tensão no ponto máximo da curva tensão *versus* deformação. Ele corresponde à tensão máxima que pode ser suportada por uma estrutura que se encontra sob tração.

(c) Ductibilidade: representa uma medida do quanto um material sofreu uma deformação plástica até o momento da fratura. Um material que apresenta uma deformação plástica muito pequena, até o momento de sua fratura é chamado de frágil.

(d) Tenacidade: pode ser definida como sendo a habilidade de um material para absorver energia e se deformar plasticamente antes de fraturar. Seu valor pode ser determinado pelo cálculo da área sob a curva tensão *versus* deformação.

As relações tensão *versus* deformação de muitos plásticos não seguem a lei de *Hooke*, mesmo estando dentro das suas regiões de comportamento elástico, como observado na Figura 66. Estes materiais apresentam desvios desta lei para tensões abaixo do limite elástico, que é definido como a maior tensão que o material é capaz de suportar sem que haja deformação permanente [103]. Nestes casos, o módulo de elasticidade é tomado como a inclinação da curva tensão *versus* deformação para baixas tensões de deformações. Para esse comportamento não linear, utiliza-se normalmente um módulo tangente ou um módulo secante. O módulo tangente é tomado como sendo a inclinação (coeficiente angular) da curva tensão *versus* deformação em um nível de tensão específico, enquanto o módulo secante é tirado desde a origem até um ponto específico sobre a curva, conforme Figura 66 [103, 104].

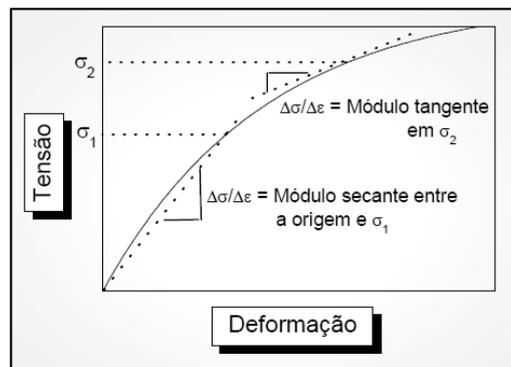


Figura 66 - Curva tensão *versus* deformação não linear, modificado da referência [104].

9.3 - A.3 – Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), é utilizada com a finalidade de correlacionar as propriedades macroscópicas como por exemplo, as propriedades mecânicas, com as relaxações moleculares associadas à mudanças conformacionais e às deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares [105]. Nos ensaios de DMTA, geralmente uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal e de baixa amplitude, é aplicada a um material sólido ou líquido viscoso. Em resposta a essa força aplicada, é possível medir a deformação sofrida ou a tensão resultante, sob variação da frequência ou da temperatura [105].

Os polímeros apresentam comportamento viscoelástico, ou seja, quando deformados apresentam comportamento mecânico intermediário entre o elástico e o viscoso [103]. Portanto, quando se aplica uma tensão cíclica em um polímero, por exemplo senoidal, este apresentará uma deformação também senoidal, porém defasada de um ângulo δ com relação à solitação. Este atraso se deve ao tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica, ou ainda de grupos laterais ou parte deles [105].

Na Figura 67 é possível observar a resposta de um corpo viscoelástico a uma solitação cíclica. Através deste gráfico é possível determinar o módulo de armazenamento, E' e o módulo de perda, E'' [103].

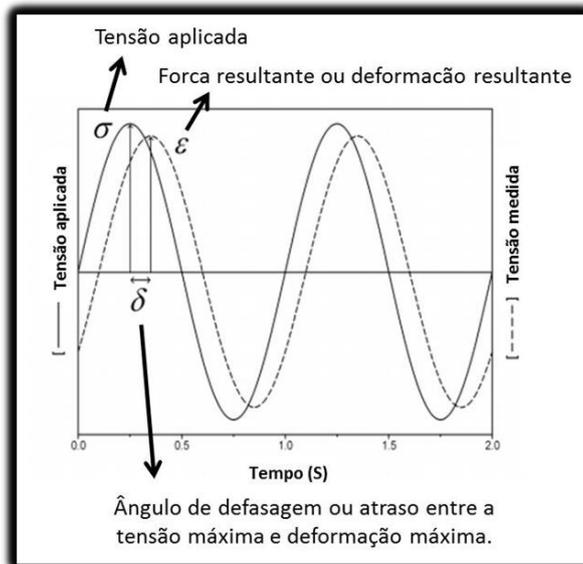


Figura 67 - Resposta de um corpo viscoelástico a uma solitação cíclica tipo senoidal. A resposta esta defasada com relação à solitação de um ângulo δ , modificado da referência [103].

O módulo de armazenamento, E' , está relacionado à rigidez do material ou a energia armazenada, e pode ser obtido por meio da equação (6):

$$E' = (\sigma_0/\varepsilon_0)\cos \delta = E^* \cos \delta \quad (6)$$

onde σ_0 corresponde à amplitude de tensão e ε_0 à amplitude da deformação.

O módulo de perda E'' , é referente à energia dissipada em rearranjos moleculares, originando deformações permanentes, ele pode ser obtido por meio da equação (7):

$$E'' = (\sigma_0/\varepsilon_0)\sen \delta = E^* \sen \delta \quad (7)$$

A relação: $\frac{E''}{E'} = \frac{E^* \sen \delta}{E^* \cos \delta} = \tan \delta \quad (8)$

fornece a tangente de delta ($\tan \delta$), denominada de amortecimento, atrito interno ou tangente de perda. O pico em ($\tan \delta$) define a temperatura de transição vítrea (Tg) do material [103]. À medida que a temperatura aumenta na região de transição vítrea o polímero adquire um comportamento borrachoso, sendo portanto associado à faixa de temperatura de utilização do elastômero.

8.4 - A.4 – Nanoindentação

A técnica de nanoindentação tem se mostrado apropriada para a caracterização de polímeros, por apresentar uma alta resolução na medida da força e da profundidade de penetração em função do tempo, permitindo avaliar as propriedades mecânicas como o módulo de elasticidade (E_r) e a dureza (H) das regiões de superfície dos materiais [106]. Como as deformações no material são de ordem nanométrica, Oliver e Pharr desenvolveram em 1992, um método capaz de extrair a área projetada da impressão residual deixada na superfície, a partir de curvas de força. Através deste método, à medida que o ensaio é realizado, a força aplicada é representada graficamente em função da profundidade de penetração no material, Figura 68. Este método ainda permite uma estimativa da posição da área deformada plasticamente quando o indentador atinge a força máxima do ensaio [59]. Sendo assim, pela curva de indentação

é possível determinar a dureza (H) do material como sendo a razão entre a força aplicada e a área projetada da deformação plástica do material a essa força [59].

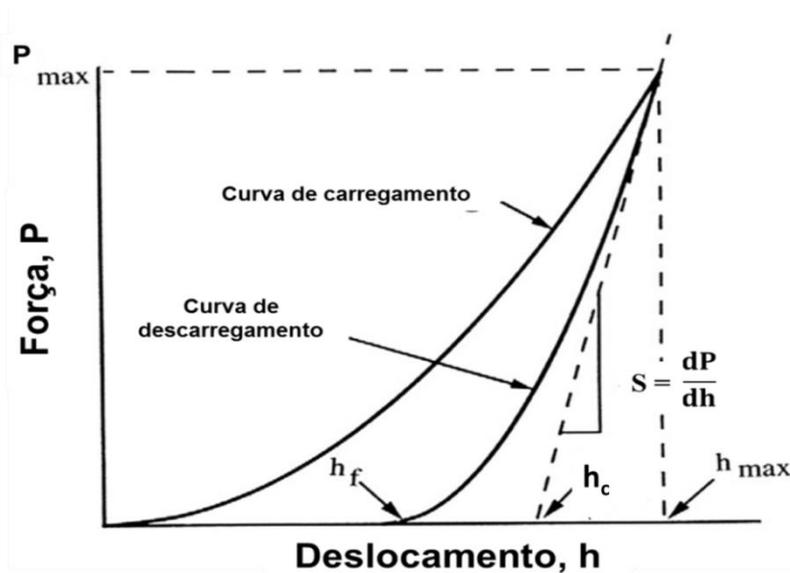


Figura 68 - Gráfico de carregamento-d Descarregamento em função do deslocamento do indentador, típico de nanoindentação. Modificado da referência [107].

Porém, para se calcular a dureza (H) e o módulo de elasticidade (E_r) primeiramente é preciso determinar a profundidade de contato (h_c). Esse valor é obtido na curva de força, a partir da interseção da tangente da parte inicial da curva de descarregamento com o eixo da profundidade de penetração da ponta (eixo x), como indicado na Figura 64 [107].

Dessa forma a dureza pode ser obtida por meio da equação 9, que expressa a razão entre a força máxima aplicada (P_{max}) e a área (A_c) projetada da deformação plástica do material a essa força, extraída da curva de indentação usando o método de Oliver & Pharr [59], Figura 68.

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (9)$$

O módulo de elasticidade (E_r) é calculado por meio da equação 10. Neste cálculo é levando em consideração apenas a curva de descarga, que representa a recuperação elástica do material após a retirada da força externa atuante.

$$E_r = \frac{S}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{Ac}} \quad (10)$$

S é a rigidez de contato, que é calculada como a derivada da curva de descarga, como mostrado na Figura 68. O fator de correção (β) depende da geometria do indentador [107].