

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

MAYARA CELE GONÇALVES SANTOS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS BASEADOS EM POLIURETANO
TERMORRÍGIDO E NANOTUBOS DE
CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS**

BELO HORIZONTE

2015

MAYARA CELE GONÇALVES SANTOS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS BASEADOS EM POLIURETANO
TERMORRÍGIDO E NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES
MÚLTIPLAS**

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

BELO HORIZONTE

2015

S237p Santos, Mayara Cele Gonçalves
2015 Preparação e caracterização de nanocompósitos
D poliméricos baseados em poliuretano termorrígido e
nanotubos de carbono de paredes múltiplas [manuscrito]
/ Mayara Cele Gonçalves Santos. 2015.
[vii], 96 f. : il.

Orientador: Rodrigo Lassarote Lavall.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Nanotubos de carbono -
Teses 3. Propriedades mecânicas - Teses 4.
Poliuretanas - Teses 5. Compósitos poliméricos - Teses
I. Lavall, Rodrigo Lassarote, Orientador II. Título.

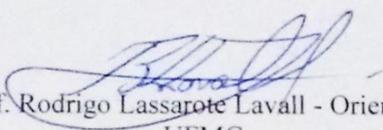
CDU 043

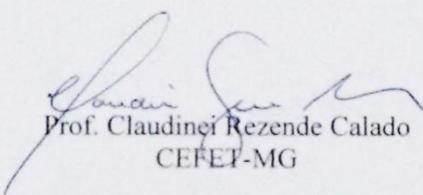


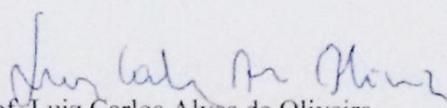
"Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos Baseados em Poliuretano Termorrígido e Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas"

Mayara Cele Gonçalves Santos

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Rodrigo Lassarote Lavall - Orientador
UFMG


Prof. Claudinei Rezende Calado
CEFET-MG


Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFMG

Belo Horizonte, 30 de julho de 2015.

À minha mãe por ser sempre o
meu maior exemplo e inspiração.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais sob a orientação do Professor Dr. Rodrigo Lassarote Lavall.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela minha vida e por mais uma oportunidade de aprendizado.

À minha mãe por ser minha maior incentivadora, minha melhor amiga, a razão para minhas batalhas e vitórias e por sempre estar ao meu lado me apoiando em todo momento.

Ao meu pai pelo apoio, paciência e carinho.

À minha família pela torcida e incentivo.

Ao professor Rodrigo Lassarote Lavall pela orientação, oportunidade, paciência e dedicação.

À professora Glaura por ter concedido espaço e recursos em seus laboratórios para o desenvolvimento deste trabalho e à professora Hállen.

Ao Dr. Magnovalado Carvalho Lopes por todo o conhecimento compartilhado, pela imensa paciência e amizade.

Aos amigos que fiz no laboratório: Luiza, Juliana, Ingrid, Isabella, Ana Paula, Neuma, Ana Luiza, Giulia, Cintia, Elisa, Medeiros, Guilherme, Humberto, Vinicius, Paulo, Felipe, Marcos e Hélio pela contribuição de cada uma de vocês na realização deste trabalho. Sem vocês teria sido imensamente mais difícil. Em cada linha deste trabalho tem um pouco de cada um.

Aos amigos que fazem parte da minha vida: Rogério, Fernanda, Glenda, Andreza e Hortência por me ouvir, consolar e incentivar em diversas etapas da minha vida.

Ao MSc. Douglas Rodrigues Miquita pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, à Dra. Luciana Moreira Seara pelas medidas de nanoindentação, à Raquel Maria de Souza pelo preparo de amostras.

Ao professo Luiz Claudio Donicci, pelas espectros de Infravermelho e aos Professores Rochel M. Lago e Cristino Fantini pelos espectros de Raman.

Aos professores e funcionários do programa de Pós-graduação em química, em especial a Paulete e Fernanda.

À CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.1. NANOTUBOS DE CARBONO	3
1.1.1. Síntese dos Nanotubos de Carbono	5
1.1.2. Modificação química da superfície de CNT	8
1.2. POLIURETANOS.....	11
1.2.1. Morfologias das cadeias de poliuretanos.....	14
1.2.2. Poliuretanos Termorrígidos	16
1.3. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	17
1.3.1. Nanocompósitos Polímero/CNT	18
1.3.2. Nanocompósitos PU/CNT.....	19
1.4. ENSAIOS MECÂNICOS	22
1.4.1. Ensaio de tração.....	23
1.4.2. Ensaio de resistência ao rasgamento.....	24
1.4.3. Ensaio de dureza	25
1.5. ENSAIOS DE NANOINDENTACÃO	26
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	28
2. OBJETIVOS	28
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	29
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
3.1. REAGENTES DE PARTIDA	29
3.2. EQUIPAMENTOS.....	30
3.3. METODOLOGIA	31
3.3.1.Modificação química da superfície dos nanotubos de carbono por tratamento ácido.....	31
3.3.2.Secagem de solvente	32

3.3.3. Modificação química da superfície dos nanotubos de carbono oxidados pela inserção de grupos isocianatos.	33
3.3.4. Produção do PUE e dos Nanocompósitos PUE/MWCNT	34
3.3.4.1. Preparo da dispersão de MWCNT em Polirol	35
3.3.3.2. Síntese do Pré-Polímero	36
3.3.3.3. Determinação do percentual de NCO livre no pré-polímero	36
3.3.3.4. Preparo do PUE e dos nanocompósitos PUE/ MWCNT	37
3.4. CARACTERIZAÇÕES.....	37
3.4.1. Análise Termogravimétrica (TG).....	37
3.4.2. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)	38
3.4.3. Espectroscopia Raman	38
3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
3.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	38
3.4.6. Microscopia ótica (MO).....	39
3.4.7. Ensaio mecânico de tração	39
3.4.8. Ensaio de resistência ao rasgamento	39
3.4.9. Ensaio de dureza.....	40
3.4.10. Ensaio de Nanoindentação	40
CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ POLIMÉRICA	41
4. CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ POLIMÉRICA	41
4.1. PERCENTUAL DE GRUPOS ISOCIANATO LIVRE NO PRÉ-POLÍMERO	42
4.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	43
4.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	45
4.4. TERMOGRAVIMETRIA	46
4.5. ENSAIOS MECÂNICOS	47
4.5.1. Ensaio de tração.....	47
4.5.2. Ensaio de resistência ao rasgamento.....	49
4.5.3. Ensaio de dureza.....	50
4.6. ENSAIO DE NANOINDENTACÃO	50
CAPÍTULO 5 - CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	52
5. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	52
5.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	52
5.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	53
5.3. TERMOGRAVIMETRIA.....	55

5.4.	MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA	58
5.5.	MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO.....	60
CAPÍTULO 6 – CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS		62
6.	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	
6.1.	PREPARO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	62
6.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	66
6.2.1.	Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	66
6.2.2.	Termogravimetria (TG).....	68
6.2.3.	Microscopias Ótica (MO).....	70
6.2.4.	Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV).....	72
6.2.5.	Microscopias Eletrônicas de transmissão (MET).....	74
6.2.6.	Ensaio mecânicos.....	77
6.2.6.1.	Ensaio mecânicos de tração	77
6.2.6.2.	Ensaio mecânicos de rasgo	83
6.2.6.3.	Ensaio de Dureza	84
6.2.7.	Ensaio de Nanoindentação	85
7- CONCLUSÕES		89
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		91

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Estrutura de diferentes formas do carbono elementar: (a) diamante, (b) grafite, (c) carbono amorfo, (d) fulereno C ₆₀	3
FIGURA 1.2: Representação esquemática dos CNT a) SWCNT b) MWCN.	4
FIGURA 1.3: a) Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno b) Diagrama esquemático mostrando uma folha de grafeno e as formas com que a folha pode ser enrolada.	4
FIGURA 1.4: Diagrama da produção de CNTs através da Descarga por Arco	6
FIGURA 1.6: Diagrama da produção de CNTs por Ablação por Laser	7
FIGURA 1.6: Diagrama da produção de CNTs por deposição química em fase vapor.....	8
FIGURA 1.7: Modificações de superfície de primeira geração – introdução de grupos carboxílicos diretamente na superfície do CNTs.....	10
FIGURA 1.8: Modificações de superfície de segunda geração – introdução de TDI a grupos funcionais já ligados à superfície de CNTs.....	100
FIGURA 1.9: Função química característica do grupo dos uretanos.....	111
FIGURA 1.10: Reação geral de obtenção de poliuretano com estrutura linear	122
FIGURA 1.11: Reação geral de obtenção de um pré-polímero linear a partir de diisocianatos e dióis	13
FIGURA 1.12: Esquema simplificado demonstrando a formação das ligações a) biureto e b) alofanato.....	133
FIGURA 1.13: Esquema da estrutura morfológica de um poliuretano	15
FIGURA 1.14: Esquema da estrutura morfológica de um poliuretano a) relaxado b) tensionada.....	15
FIGURA 1.16: Reação do pré-polímero com o agente de cura.....	17
FIGURA 1.16: Curva tensão versus deformação para material frágil e dúctil.....	23
FIGURA 1.17: Comportamento tensão.deformação para polímeros submetidos a tração A) frágil; B) plástico; C) elastomérico.....	24
FIGURA 1.18: Corpo de prova utilizado em ensaios de resistência ao rasgamento de acordo com a norma ISO 34 B.....	25
FIGURA 1.19: Representação esquemática de: a) parâmetros geométricos da indentação b) curva típica de indentação.....	26
FIGURA 3.1: Esquema da modificação química da superfície de nanotubos de carbono por oxidação.	32

FIGURA 3.2: Esquema da modificação química de superfície de segunda geração, em que grupos isocianato são inseridos na superfície de nanotubos de carbono oxidados.	34
FIGURA 3.3: Esquema da preparação de PEU e nanocompósitos via reação em duas etapas pelo	35
FIGURA 3.4: Esquema da titulação do pré-polímero.	37
FIGURA 6.1. a) adição dos CNTs ao polioliol, b) suspensão obtida após mistura mecânica dos CNTs com polioliol.....	68
FIGURA: 6.2: Processamento da mistura polioliol/CNT.	68
FIGURA: 6.3: Suspensão de CNTs em polioliol após processamento em moinho de rolos	69
FIGURA 6.4: a) PUE sem adição de carga b) Exemplo de compósito preparado com o PUE pela adição de MWCNT-OX na concentração de 0,60 % em massa.....	60
FIGURA 6.6: Espectros de infravermelho dos compósitos em comparação com a matriz polimérica.	61
FIGURA 6.6: Curvas TG dos compósitos em comparação a matriz polimérica.	63
FIGURA 6.7: Curvas DTG dos compósitos em comparação a matriz polimérica.....	63
FIGURA: 6.8: Microscopia ótica das amostras: a) PUE/MWCNT-NM 0,26 b) PUE/MWCNT-OX 0,26 c) PUE/MWCNT-TDI 0,26 d) PUE/MWCNT-NM 0,60 e) PUE/MWCNT-OX 0,60 f) PUE/MWCNT-TDI 0,60	66
FIGURA 6.9 : Microscopia eletrônica de varredura das amostras de PUE/MWCNT-NM 0,26 (a, b, c) e PUE/MWCNT-NM 0,60 (d, e, f) em diferentes aumentos.....	67
FIGURA 6.10: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de PUE/MWCNT-OX 0,26 (a, b, c) e PUE/MWCNT-OX 0,60 (d, e, f) em diferentes aumentos.	68
FIGURA: 6.11: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de PUE/MWCNT-TDI 0,26 (a, b, c) e PUE/MWCNT-TDI 0,60 (d, e, f) em diferentes aumentos.	68
FIGURA 6.12: Microscopia eletrônica de transmissão das amostras de PUE/MWCNT-NM 0,26 (a, c, e) e PUE/MWCNT-NM 0,60 (b, d, f) em diferentes aumentos.....	70
FIGURA: 6.13: Microscopia eletrônica de transmissão das amostras de PUE/MWCNT-OX 0,26 (a, c, e) e PUE/MWCNT-OX 0,60 (b, d, f) em diferentes aumentos.	71
FIGURA 6.14: Curvas de nanoindentação para as amostras a) PUE/MWCNT-NM 0,26 b) PUE/MWCNT-OX 0,26 c) PUE/MWCNT-TDI 0,26 d) PUE/MWCNT-NM 0,60 e) PUE/MWCNT-OX 0,60 f) PUE/MWCNT-TDI 0,60.	81

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Concentrações dos compósitos preparados.	35
TABELA 4.1: Quantidades de reagentes e percentuais de grupos isocianato livre no pré- polímero.	43
TABELA 4.2: Dados resumidos do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG.	47
TABELA 4.3: Propriedades mecânicas dos poliuretanos termorrígidos elastoméricos.	49
TABELA 4.4: Resultados de resistência ao rasgamento dos poliuretanos termorrígidos elastoméricos.	49
TABELA 4.5: Resultados de dureza dos poliuretanos termorrígidos elastoméricos.	50
TABELA 4.6: Resultados de nanoindentação para as amostras de poliuretano termorrígido elastomérico.	51
TABELA 5.1: Dados obtidos dos espectros Raman dos nanotubos modificados e não modificados.	49
TABELA 5.2: Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG dos CNTs.	52
TABELA 6.1: Dados obtidos dos espectros Raman dos nanotubos modificados e não modificados.	55
TABELA 6.2: Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG dos CNTs.	57
TABELA 6.1: Quantidades de reagentes utilizados para a preparação de compósitos com diferentes concentrações.	62
TABELA 6.2: Percentual de NCO livre no pré- polímero produzido.	60
TABELA 6.3: Principais modos vibracionais observados na matriz polimérica e compósitos.	62
TABELA 6.4: Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG da matriz polimérica e dos compósitos.	64
TABELA 6.5: Valores de limite de resistência a tração.	73
TABELA 6.6: Valores obtidos para o módulo de elasticidade do PUE e dos compósitos.	76
TABELA 6.7: Valores obtidos para o alongamento percentual na ruptura para os compósitos e matriz.	76
TABELA 6.8: Valores obtidos para a tenacidade dos compósitos e matriz.	77
TABELA 6.9: Valores obtidos para a resistência ao rasgamento para os compósitos e matriz.	79
TABELA 6.10: Valores obtidos para a dureza para os compósitos e matriz.	80

TABELA 6.11: Valores de módulo de elasticidade obtidos por ensaio de nanoindentação.....	81
TABELA 6.12: Comparação dos valores de módulo de elasticidade obtidos por ensaio de nanoindentação e ensaio mecânico convencional.....	81
TABELA 6.13: Valores de dureza obtidos por ensaio de nanoindentação.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BDO	1,4-butanodiol
CNT	Nanotubos de Carbono
E	Módulo de Elasticidade
H	Dureza
h max	Deslocamento na Carga Máxima
h res	Deslocamento Residual Após a Remoção da Carga
ISO	Organização Internacional de Normalização
IV	Infravermelho
l	Espessura
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-OX	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados com grupos oxigenados
MWCNT-TDI	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
SWCNT	Nanotubos de Carbono de Paredes simples
TDI	Diisocianato de tolueno
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
TPU	Poliuretano Termoplástico
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

RESUMO

O trabalho de mestrado desenvolvido teve como objetivo principal a melhoria das propriedades térmicas e mecânicas de uma matriz poliuretano termorrígido elastomérico por meio da preparação de nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (não modificados e modificados quimicamente). Para isso, foram preparadas suspensões estáveis dos nanotubos (com diferentes concentrações) em poli(tetrametileno éter glicol) com o emprego de moinho de rolos com separação micrométrica. Utilizou-se nanotubos de carbono sintetizados na UFMG (Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física) que foram modificados por tratamento ácido e pela inserção de grupos isocianato. Imagens obtidas por microscopias eletrônicas de varredura e transmissão mostraram que os procedimentos desenvolvidos não causaram alteração significativa na razão de aspecto dos nanotubos. Dados de termogravimetria indicaram que os teores de grupos oxigenados e de grupos isocianato inseridos na superfície dos nanotubos foram da ordem de 7% e 36%, respectivamente. Numa etapa posterior, as suspensões nanotubo/poliol foram reagidas com 2,4-tolueno diisocianato e 1.4-butanodiol para a produção de pré-polímeros de poliuretano. As condições de processamento e quantidade dos reagentes foram desenvolvidas para que o teor de NCO livre desses pré-polímeros ficasse na faixa de 7,2 a 7,8. Os nanocompósitos foram preparados pela reação do pré-polímero (via grupos NCO livres) com o agente de cura 4,4-metileno-bis-orto-cloro-anilina. Imagens em diferentes escalas obtidas por microscopias ótica, eletrônicas de varredura e transmissão demonstraram que embora existam agregados milimétricos de nanotubos, houve dispersão da nanocarga nas escalas micro e nanométricas. Em todos os compósitos existem pequenas regiões com agregados de nanotubos, além de em pequenos feixes e nanotubos isolados ao longo da matriz. Os nanotubos foram recobertos pela matriz, o que sugere boa adesão carga/PUE, principalmente nos compósitos com nanotubos modificados por tratamento ácido e com isocianato. Os nanotubos estão “costurando” a matriz de PUE, uma característica importante para seu efeito como reforço mecânico. Resultados de termogravimetria mostraram que os MWCNTs não exercem (para nenhuma concentração ou tipo de nanotubo) grande influência na estabilidade térmica e no mecanismo de degradação da matriz polimérica. Os ensaios mecânicos de tração, rasgo e dureza mostraram que os nanocompósitos produzidos apresentaram melhoras significativas em todas as propriedades analisadas. Os melhores resultados foram encontrados para o compósito preparado com 0,26% (em massa) de nanotubos modificados com isocianato, no qual pode-se verificar aumentos de até 17% no módulo de elasticidade, 23% na resistência ao rasgo com manutenção da resistência à tração, alongamento na ruptura, tenacidade e dureza. Os procedimentos de modificação da superfície dos nanotubos, dispersão em poliol e preparação de pré-polímero desenvolvidos neste trabalho permitem a produção de nanocompósitos sem grandes impactos na cadeia de valores do polímero e que podem ser utilizados em aplicações que requeiram grande sollicitação mecânica.

Palavras chave: nanocompósitos, nanotubos de carbono, dispersão de nanotubos de carbono modificados, propriedades mecânicas, poliuretano termorrígido elastomérico.

ABSTRACT

The main goal of this work is to verify the improvement of thermal and mechanical properties on an elastomeric thermoset polyurethane matrix through the preparation of polymeric nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes (unmodified and chemically modified). For that, stable suspensions of nanotubes were prepared (with different concentrations) in poly (tetramethylene ether glycol) with the employment of a roll mill with micrometric separation. It were used carbon nanotubes synthesized at UFMG (Laboratory of Nanomaterials/ Physics Department) that have been modified by acid treatment and by the insertion of isocyanate groups. Images obtained by scanning and transmission electronic microscopies showed that the developed procedures did not cause significant change in the aspect ratio of the nanotubes. Thermogravimetric data indicated that the amount of oxygenated and isocyanate groups placed on the surface of the nanotubes were of the order 7% and 36%, respectively. In a subsequent step, the nanotube/polyol suspensions were reacted with 2,4-toluene diisocyanate and 1,4-butanediol for the production of polyurethane prepolymers. The processing conditions and the quantity of reagents had been developed for keep the free NCO contents in the prepolymers in the range from 7.2 to 7.8. The nanocomposites were prepared by the prepolymer reaction (via free NCO groups) with the 4,4-methylene-bis-ortho-chloroaniline cure agent. Images at different scales obtained by optical, and scanning and transmission electronic microscopies demonstrated that, despite of the existence of millimeter aggregated of nanotubes, the nanofiller was dispersed at the micro and nanometric scales. In all composites there are small regions with aggregated nanotubes, besides of small bundles and isolated nanotubes throughout the matrix. The nanotubes were covered by the matrix, suggesting good adhesion filler/PUE, especially in the composites prepared with acid and isocyanate modified nanotubes. The nanotubes are "sewing" the PUE matrix. This is an important feature for their effect as mechanical reinforcement. Thermogravimetry results showed that MWCNTs don't have (in any concentration or type of nanotube) major influence on the thermal stability and degradation mechanism of the polymeric matrix. The tensile, tear and hardness tests showed that the produced nanocomposites presented significant improvements in all analyzed properties. The best results were verified for the composite prepared with 0.26 wt% of isocyanate-modified nanotubes. In this composite it was verified an increase of 17% in elasticity modulus, and 23% in tear resistance with maintenance of the tensile strength elongation at break, tenacity and hardness. The procedures of modification of nanotubes surface, dispersion in polyol and preparation of the prepolymer developed in this study allowed the production of nanocomposites without major impact on the value chain of the polymer and that can be used in applications requiring large mechanical loads.

Keywords: nanocomposites, carbon nanotubes, modified carbon nanotube dispersions, mechanical properties, elastomeric thermoset polyurethane

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas de mercado mostram que produtos e processos gerados pela nanotecnologia terão um elevado grau de inovação em relação aqueles em uso (PATEL, 2016). Embora as indústrias sejam as responsáveis pela produção e distribuição desses produtos, a contribuição das universidades e institutos de pesquisa é essencial para o desenvolvimento de novos materiais. Com esse enfoque, a pesquisa em nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono (CNT, do inglês *carbon nanotubes*) é assunto de vanguarda dentro das estratégias para a geração de materiais com características únicas e de alto valor comercial (AJAYAN; TOUR, 2007), voltados para a obtenção de ganhos em propriedades, redução de massa e custo. Este estudo possibilita o desenvolvimento de materiais com propriedades mecânicas, térmicas e elétricas superiores que possam ser aplicados em setores tais como o petrolífero, o aeroespacial, o automobilístico, o desportivo, dentre outros. Além da combinação única de propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, a produção em larga escala de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) tem contribuído para a diminuição do seu custo. Com isso, a utilização comercial de materiais baseados em MWCNT, como exemplo, os nanocompósitos em diferentes matrizes poliméricas, torna-se economicamente atrativa, principalmente quando é verificado que pequenas quantidades dessa nanocarga (teores menores que $1\% \text{ mm}^{-1}$) podem ser empregadas para melhoria de propriedades que seriam atingidas com altas quantidades de cargas convencionais (usualmente em torno de 20-60% mm^{-1}).

Um polímero muito utilizado em setores estratégicos, como o petrolífero e de mineração, é o poliuretano (PU). O PU apresenta boa resistência à hidrólise, à corrosão, à radiação UV e a solventes químicos, além de excelentes propriedades mecânicas (VILAR, 2006). No entanto, muitas vezes torna-se necessária a melhoria de algumas de suas propriedades com o intuito de atender solicitações de uso extremas, frequentemente encontradas nesses setores. Embora a síntese de novos polímeros com propriedades mais adequadas possa ser perseguida, a adição de pequenas quantidades de cargas nanoestruturadas, como os nanotubos de carbono, pode melhorar o desempenho das matrizes atualmente em uso sem grandes impactos na cadeia de valores do material final.

Devido à importância estratégica, o presente trabalho visou desenvolver nanocompósitos poliméricos utilizando um poliuretano termorrígido com características elastoméricas (PUE) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT-NM)

sintetizados no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG modificados por ataque ácido controlado (MWCNT-OXI) e posterior funcionalização com grupos isocianato (MWCNT-TDI). Os materiais obtidos foram caracterizados, com foco nas propriedades térmicas e mecânicas, de forma que fosse possível a correlação estrutura vs propriedade.

A seguir será apresentado o estado da arte para cada um dos materiais/sistemas estudados nesse trabalho.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. NANOTUBOS DE CARBONO

O carbono é um dos elementos químicos mais importantes e abundantes na natureza, constituindo a base de um grande número de moléculas e estruturas orgânicas complexas, além de ser de fundamental importância para a manutenção da vida em organismos vivos. Quando os átomos de carbono ligam-se entre si, originam compostos com estruturas distintas. Essa diferença estrutural é devida à natureza da ligação e ao modo em que os átomos adjacentes são ligados. A dimensionalidade dessas ligações pode variar, devido às diversas formas que esse elemento químico pode combinar seus orbitais atômicos para formar ligações covalentes, dando origem a diferentes tipos de hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 (TERRONES, 2004). Na natureza pode-se encontrar como formas alotrópicas formadas de carbono puro (FIGURA 1-1): o diamante e o grafite. Entretanto a partir da década de 80, outras formas alotrópicas estáveis foram sintetizadas, como por exemplo, os carbonos amorfos, os fulerenos e os nanotubos de carbono (FERRARI; REZENDE, 1998). Recentemente a possibilidade de esfoliação de grafite para a obtenção de grafeno, permitiu a ampliação do universo de materiais de carbono com hibridação do tipo sp^2 .

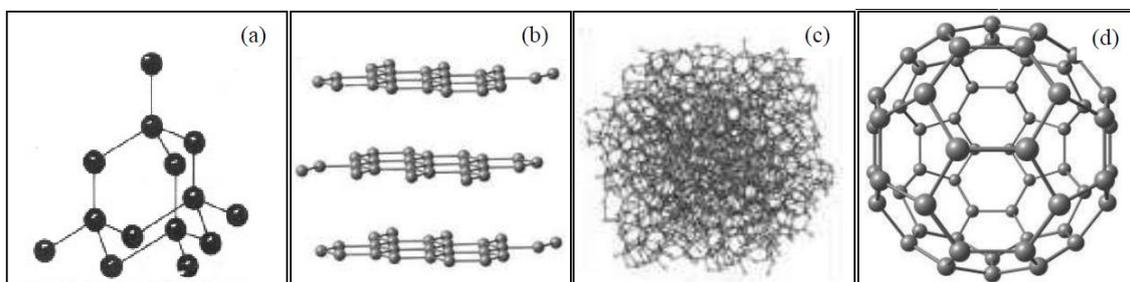


FIGURA 1.1: Estrutura de diferentes formas do carbono elementar: (a) diamante, (b) grafite, (c) carbono amorfo, (d) fulereno C60 (FERRARI; REZENDE, 1998)

Os nanotubos de carbono foram citados pela primeira vez em um artigo de grande impacto científico em 1991 por Iijima, após utilizar microscopia eletrônica de transmissão (MET) para visualização de materiais carbonosos produzidos pelo método de descarga por arco elétrico (IIJIMA, 1991).

Os CNTs são estruturas cilíndricas longas compostas por átomos de carbono covalentemente ligados a outros três, formando uma estrutura hexagonal com hibridização sp^2 , semelhante à observada nas folhas de grafeno constituintes do grafite. Pode-se dizer que existem dois tipos básicos de CNT (AWASTHI; SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2006): os nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT, do inglês *single-walled carbon nanotubes*) (TABELA 1-2 - a), que podem ser descritos por um

modelo que considera uma folha de grafeno enrolada formando um tubo cilíndrico; e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multiwalled carbon nanotube*))(FIGURA 1-2 - b), que são constituídos por vários cilindros de grafeno concêntricos, dispostos em torno de um eixo central com separações entre as camadas de aproximadamente 0,34 nm, equivalente a separação observada entre os planos do grafite (AWASTHI; SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2006; KRUGER, 2010).

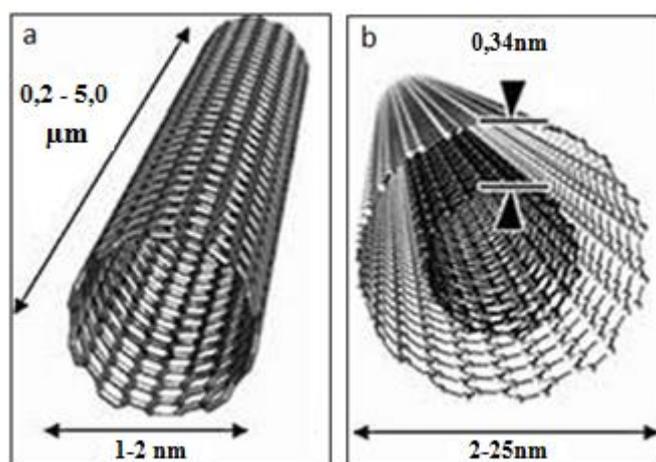


FIGURA 1.2: Representação esquemática dos CNT a) SWCNT b) MWCN. [DOWNTUDOGEI,2014]

Dependendo do ângulo θ , ângulo de helicidade, em que a folha de grafeno é enrolada, tem-se nanotubos com diferentes quiralidades: armchair, zig-zag e quiral (FIGURA 1-3 – a). A quiralidade influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução desses materiais, proporcionando propriedades eletrônicas excepcionais. Com isso, os CNTs podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1997).

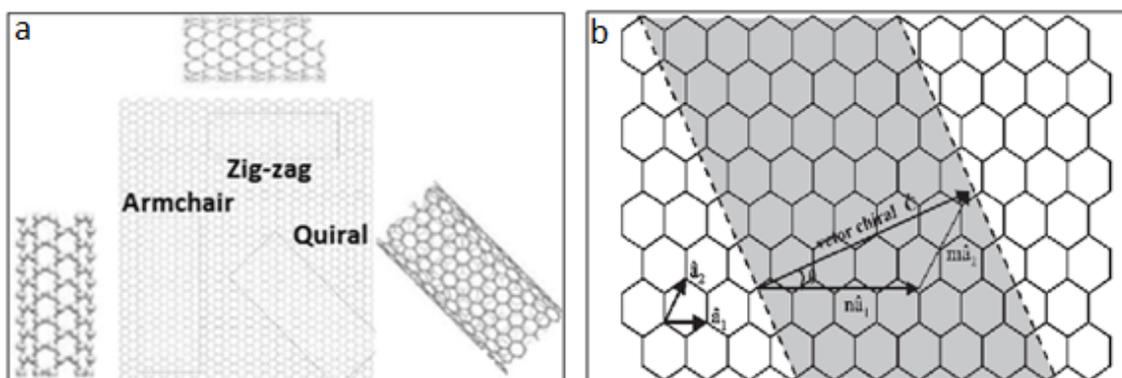


FIGURA 1.3:a) Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno (DRESSELHAUS, MILDRED S. DRESSELHAUS; AVOURIS, 2001) (DRESSELHAUS, 2001) b) Diagrama esquemático mostrando uma folha de grafeno e as formas com que a folha pode ser enrolada.

As diferentes formas para o grafeno se enrolar, segundo um vetor quiral, faz com que nanotubos apresentem caráter metálico quando $(m-n)$ é múltiplo de 3 e semicondutor quando essa condição não é observada. Todos os nanotubos do tipo *armchair* são metálicos, pois $\theta = 30^\circ$ e (n, n) , enquanto que os *zig-zag* e *quiral* podem ser metálicos ou semicondutores, já que possuem $\theta = 0^\circ$, $(n, 0)$ e $0^\circ < \theta < 30^\circ$ e $(m-n)$, respectivamente (DRESSELHAUS, MILDRED S. DRESSELHAUS; AVOURIS, 2001). No caso dos nanotubos de parede múltiplas, cada um dos cilindros pode possuir natureza distinta, ou seja, *armchair*, *zig-zag* ou *quiral*, mas possivelmente apenas a camada mais externa é a responsável pelo transporte elétrico, devido à indicativos de medidas de condutividade elétrica e ao fraco acoplamento entre os cilindros de carbono concêntricos. (BETHUNE et al., 1993; PRABHURAM et al., 2007). O transporte de elétrons ao longo dos nanotubos metálicos ocorre de forma balística, isto é, sem espalhamento, possibilitando o deslocamento de correntes através de grandes extensões do tubo sem que ocorra aquecimento e perda de energia por efeito Joule (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; DE HEER, 2002; YANG et al., 2004). Com isso a densidade de corrente é 1000 vezes maior que a de metais como a prata e o cobre ($\sim 10^9$ A/cm²) (GAO et al., 2010).

Os CNTs apresentam diâmetros de ordem nanométrica e comprimentos de ordem micrométrica o que lhes confere alta razão comprimento/diâmetro (tipicamente na faixa de 300-1000) (LAVALL et al., 2010), além de possuírem alta flexibilidade e baixa densidade (em torno de 1,8 g.cm³) (MONIRUZZAMAN; WINEY, 2006; SUGANO; KURATA; KAWADA, 2014). Os SWCNTs apresentam módulo de elasticidade (ou módulo de Young) entre 640GPa-1TPa, resistência à tração de 160-180GPa e condutividade térmica teórica de 6000 W/mK (BERBER; KWON; TOMANEK, 2000; JORIO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 2008). Já os MWCNTs possuem módulo de Young entre 270-960 GPa, resistência à tração de 11 a 63GPa, condutividade térmica (quando isolados) entre 200-3000 W/mK (YANG et al., 2004; YU et al., 2000)

1.1.1. Síntese dos Nanotubos de Carbono

Dentre os métodos utilizados para sintetizar CNTs podem-se destacar três como os mais promissores. Os dois primeiros consistem na vaporização de um precursor sólido contendo átomos de carbono, em altas temperaturas. Já o terceiro, o mais utilizado,

emprega precursor em fase gasosa a temperaturas relativamente mais baixas (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001).

A Descarga por Arco (TABELA 1-4) foi utilizada inicialmente para a produção de fulerenos (IJIMA, 1991). É uma técnica que consiste na geração de um arco elétrico de baixa voltagem entre dois eletrodos de grafite com espaçamento máximo de 1 mm, em ambiente inerte propiciado por argônio ou hélio, a pressões entre 100 e 1000 torr e temperatura em torno de 3000°C. Nessas condições, o grafite do anodo é vaporizado e depositado no cátodo na forma de diferentes alótropos de carbono, como fulerenos, carbonos amorfos, MWCNT, SWCNT (produzido quando o grafite dos eletrodos é dopado com catalizadores metálicos) (IJIMA; ICHIHASHI, 1993; PITKETHY, 2003).

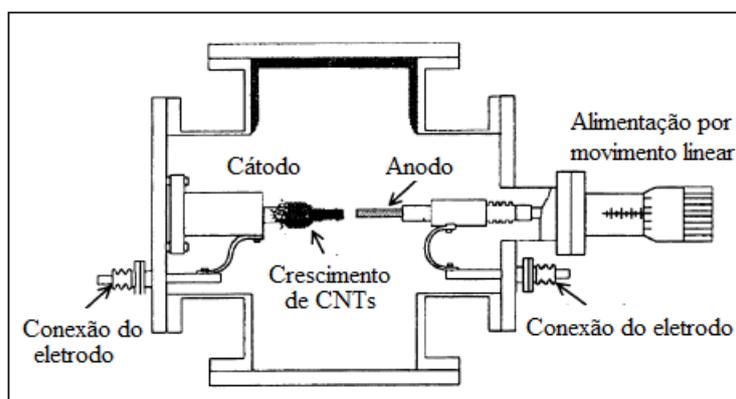


FIGURA 1.4: Diagrama da produção de CNTs através da Descarga por Arco (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001)

A síntese por Ablação por laser (FIGURA 1-6) foi descrita pela primeira vez em 1996 por Guo e colaboradores (GUO et al., 1996). Neste método, a vaporização ocorre quando uma fonte de carbono (puro para a produção de MWCNT ou acrescido de catalizadores de Fe, Co e Ni para a produção de SWCNT) (THESS et al., 1996) é irradiada por um laser dentro de um forno a 1200°C, a baixas pressões e ambiente inerte (proporcionado, na maioria das vezes, por gás hélio e argônio). Após a vaporização, o material gerado é impulsionado por um gás de arraste inerte para um coletor cônico de cobre previamente resfriando, mais conhecido como dedo frio (GROBERT, 2007; GUO et al., 1996).

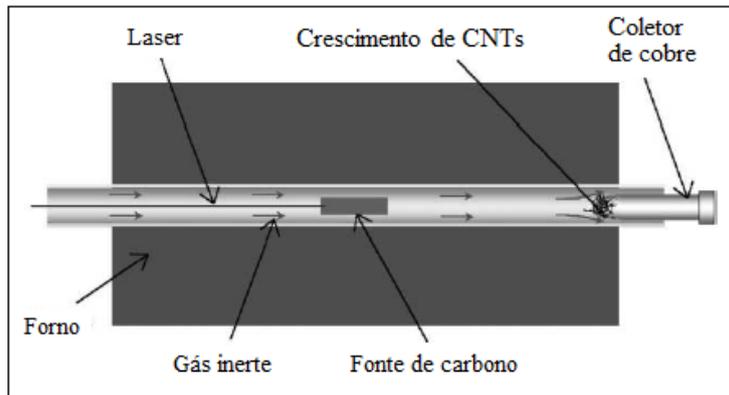


FIGURA 1.5: Diagrama da produção de CNTs por Ablação por Laser (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001)

As técnicas de Descarga por Arco e Ablação por Laser apresentam a vantagem de produzir tanto SWCNT quanto MWCNT com pequenos defeitos. No entanto, são métodos que geram uma grande quantidade de impurezas e aglomerados de nanotubos, necessitam de condições extremas de processamento e não possibilitam uma produção contínua, pois, os eletrodos e o alvo de grafite precisam ser substituídos a cada ciclo, o que faz com que sejam inviáveis em escala industrial (AQEL et al., 2012; THOSTENSON; REN; CHOU, 2001).

Já na Deposição química em fase vapor (CVD, do inglês *chemical vapour deposition*) (TABELA 1-6) ocorre a decomposição térmica de um precursor gasoso contendo átomos de carbono (CH_4 , C_2H_4 ou outras moléculas orgânicas) na superfície de catalizadores metálicos nanoparticulados de um único metal como por exemplo Fe, Co ou Ni ou mistura de metais ou metalocenos, que são usados como precursor de carbono e catalisador ao mesmo tempo em ambiente inerte, à pressão atmosférica e em temperaturas na faixa de 600°C a 1100°C (KUMAR; ANDO, 2010; YOON et al., 2001). É o método que vem sendo amplamente utilizado por permitir a obtenção de CNTs com diversas quiralidades e sobre diferentes substratos, além do custo mais baixo quando comparado aos métodos citados anteriormente (HERBST, 2004). Como é um método que requer temperaturas e pressão mais baixas, quando comparado aos outros dois métodos, permite ainda maior controle das variáveis reacionais, e com isso, a otimização dos parâmetros de síntese, possibilitando rotas com altos rendimentos e baixo teor de carbono amorfo, além da possibilidade de produção em grande escala, desde que a fonte de carbono em fase gasosa seja contínua. Entretanto, a utilização de temperaturas mais baixas faz com que os nanotubos gerados possuam diâmetros maiores e maior número de defeitos na estrutura

dos tubos em relação aos métodos anteriores (DRESSELHAUS, MILDRED S. DRESSELHAUS; AVOURIS, 2001).

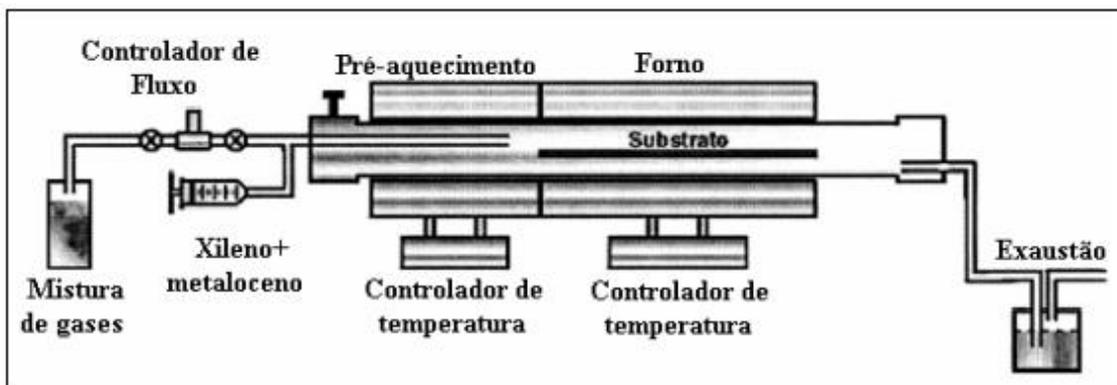


TABELA 1.6: Diagrama da produção de CNTs por deposição química em fase vapor (ANDREWS et al., 1999).

1.1.2. Modificação química da superfície de CNT

Os CNTs possuem alta razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro) que origina inúmeros pontos de interação de Van der Waals e por isso agregam-se. Para que as suas propriedades excepcionais sejam alcançadas, é necessário que os mesmos estejam na forma isolada ou formando pequenos agregados. Portanto, para a incorporação dos CNTs nos sistemas de interesse, os mesmos, devem passar por procedimentos que possibilitem o rompimento dos agregados. Com isso, a preparação de dispersões estáveis de nanotubos de carbono em diferentes solventes ou soluções poliméricas tem sido o grande desafio dos pesquisadores da área de compósitos. Para aplicações onde os nanotubos são utilizados como reforço de matrizes poliméricas, a preparação de uma boa dispersão é fundamental para que haja ganhos em propriedades e melhora no desempenho do material gerado. De fato, as estratégias desenvolvidas devem possibilitar a dispersão dos nanotubos em suspensão, bem como no estado sólido. Além disso, há a necessidade de se melhorar a adesão carga/matriz. Em compósitos poliméricos em que o reforço mecânico é o objetivo, a interface nanotubo/polímero é crucial, uma vez que deve permitir a transferência de tensão durante a sollicitação mecânica. Diferentes estratégias são discutidas na literatura para que o cenário descrito seja alcançado. Entre elas, a modificação covalente da superfície de CNTs (ou funcionalização) é a mais apropriada para o aperfeiçoamento de propriedades mecânicas de diferentes matrizes poliméricas com o preparo de nanocompósitos (HAMMEL et al., 2004; SONG; YOUN, 2006).

A modificação covalente de superfície é feita empregando-se diferentes tipos de tratamentos químicos, sendo baseada na adição covalente de moléculas específicas ou grupos funcionais, como $-\text{COOH}$, $-\text{COH}$, $-\text{OH}$, entre outros, a defeitos na superfície ou nas terminações dos CNTs, onde a funcionalização ocorre com maior facilidade, por possuir alta reatividade quando comparado a átomos de carbono de camadas no interior dos nanotubos (YEHIA et al., 2007). A introdução de grupos funcionais ou moléculas na superfície dos nanotubos provoca a modificação química dessas estruturas e com isso a diminuição dos agregados e o aumento na estabilidade de suspensões de CNTs, devido à uma maior compatibilidade com o solvente, solução de polímeros ou surfactantes (WANG et al., 2006). A funcionalização pode ocorrer diretamente na superfície dos nanotubos (modificações de superfície de primeira geração), ou a partir dos grupos funcionais já ligados à superfície (modificações de superfície de segunda geração) (KIM et al., 2012).

Dentre os métodos de modificação de superfície de primeira geração, o mais conhecido e utilizado é a oxidação (FIGURA 1.7). Este método é baseado no tratamento dos nanotubos, empregando diferentes tipos de ácidos, individualmente ou combinados, em refluxo ou ultrassom, sendo empregada agitação em alguns casos (SATISHKUMAR et al., 1996). Nesse processo, a presença dos nanotubos no meio ácido, fortemente oxidante, com uma fonte de energia fornecida pelo refluxo ou ultrassom, induz o rompimento dos feixes nos locais de ataque, facilitando a funcionalização, devido ao aumento da reatividade da estrutura. Os ácidos ou combinações mais utilizadas nesse tipo de funcionalização são: ácido nítrico, como relatado por Rosca e colaboradores em estudo dos efeitos desse ácido na superfície de MWCNT (ROSCA et al., 2006); ácido nítrico com ácido sulfúrico, como descrito por Yu et al. em artigo sobre a deposição de platina em nanotubos de carbono através de modificação química (YU et al., 1998); mistura de ácido nítrico com ácido clorídrico, como exposto por Satishkumar e colaboradores em trabalho de manipulação das propriedades de CNTs (SATISHKUMAR et al., 1999). Além desses, a oxidação pode ocorrer pela combinação peróxido de hidrogênio com hidróxido de amônio, como enunciado por Kim e colaboradores em artigo sobre o tema (KIM et al., 2006).

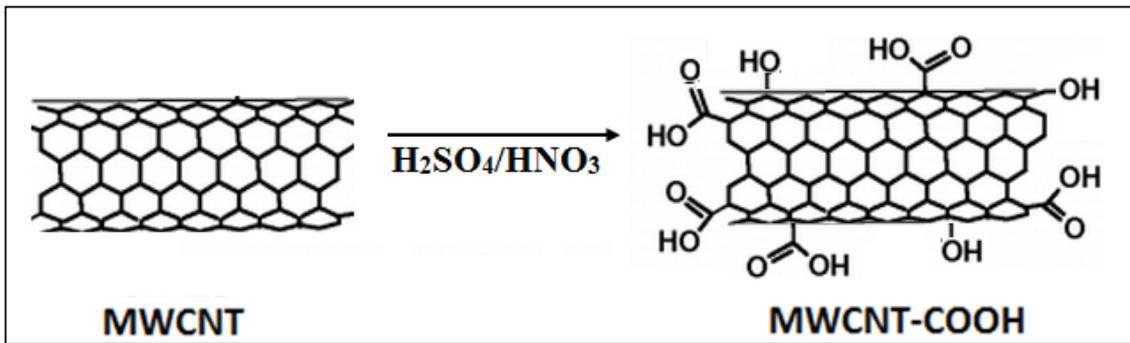


FIGURA 1.7: Modificações de superfície de primeira geração – introdução de grupos carboxílicos diretamente na superfície dos CNTs. Modificada da referência (ZHAO et al., 2004).

Na modificação de superfície de segunda geração, grupos funcionais, como por exemplo os carboxílicos, já ligados covalentemente a átomos de carbono na superfície dos nanotubos, possibilitam reações de substituição onde, com o deslocamento dos grupos $-OH$, é possível a introdução de grupos ou moléculas mais complexas (KAM et al., 2004). Esse tipo de funcionalização pode ser feita de diversas formas, dependendo da finalidade à qual se destina o novo material. Um método que pode ser citado foi o utilizado por Song e colaboradores para modificação de MWCNT visando a sua introdução em matriz de poliuretano. No trabalho, os pesquisadores utilizaram o 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) para promover a modificação de segunda geração de nanotubos previamente oxidados (FIGURA 1.8). A escolha do TDI teve por objetivo a promoção de ligações covalentes entre os nanotubos e a matriz polimérica, possível graças aos átomos de hidrogênio ativos dos grupos amida do poliuretano que podem reagir com grupos isocianato durante a cura do material. Com a ligação, formam-se redes tridimensionais ao longo da estrutura do nanocompósito que confere melhoras significativas no desempenho do material quando comparado ao nanocompósito produzido com MWCNTs não modificados (SONG; ZHANG; MEN, 2007).

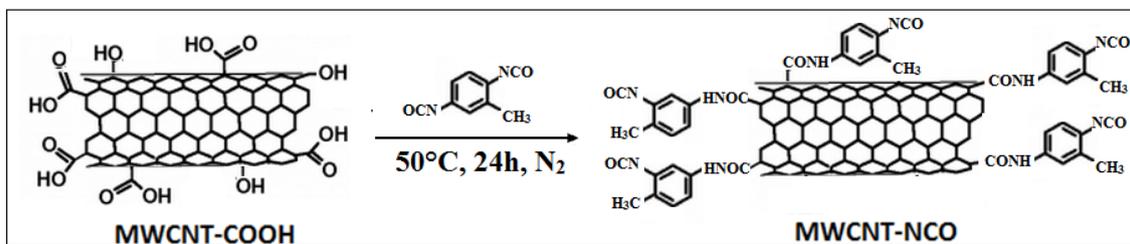


FIGURA 1.8: Modificações de superfície de segunda geração – introdução de TDI a grupos funcionais já ligados à superfície de CNTs. Modificada da referência (ZHAO et al., 2004).

1.2. POLIURETANOS

Os poliuretanos (PU) foram descobertos em 1937 na Alemanha por Otto Bayer e são uma das classes de materiais poliméricos com grande versatilidade na atualidade, o que lhes confere uma ampla gama de aplicações como em espumas, adesivos, recobrimentos diversos, materiais biomédicos, entre outras, apresentando propriedades úteis como alto módulo de elasticidade, excelente flexibilidade, elasticidade, capacidade de amortecimento, resistência a solventes químicos, ao desgaste e a intempéries, além de boa processabilidade e biocompatibilidade (DIETERICH et al., 1993).

A produção de um poliuretano típico é feita por uma reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um polioli (polióis-poliéteres são os mais utilizados) e outros reagentes, principalmente agentes de cura e/ou extensores de cadeia. Nessa reação os pólios são adicionados à dupla ligação (C=N) dos isocianato, formando ácidos ésteres carbônicos, denominados uretanos (TABELA 1.9), com uma estrutura formada por copolímeros em bloco com fases rígidas formada pela reação entre o diisocianato e extensor de cadeia, que são responsáveis pelas características termomecânicas como dureza, resistência ao rasgo e resistência a altas temperaturas e por fases flexíveis, formada pelo polioli, que confere flexibilidade a baixas temperaturas e resistência a solventes (FRICK; ROCHMAN, 2004; LAVALL et al., 2010). O termo geral “poliuretano” é usado para uma grande variedade de polímeros preparados a partir de polióis e isocianatos, com composições bastante diversificados (mas que possuem as ligações uretânicas em comum) (FIGURA 1.9), e portanto, com propriedades distintas, exibindo comportamento, termoplástico, elastomérico e termorrígido, dependendo da sua composição química e morfologia, o que garante grande versatilidade a essa classe de polímeros (DIETERICH et al., 1993; ENGELS et al., 2013).

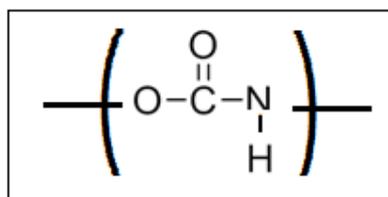


FIGURA 1.9: Função química característica do grupo dos uretanos.

Os reagentes mais utilizados para a fabricação de poliuretanos são (VILAR, 2006; ENGELS et al., 2013):

- diisocianatos aromáticos: MDI (difenil metano diisocianato), TDI (tolueno diisocianato) e NDI (naftaleno 1,6 - diisocianato);
- diisocianatos alifáticos: HDI (hexametileno diisocianato) e IPDI (isoforona diisocianato);
- dióis/polióis: etileno glicol, polioli poliéster, dietileno glicol, glicerol, politetrametileno glicol e polipropileno glicol;
- extensores de cadeia: 1,4 butanodiol;
- endurecedores ou agente de cura: hidrazina, MOCA (metileno bis-o-cloro-anilina), IPDA (isoforona diamina) e DETDA (dietil tolueno diamina).

A síntese de um poliuretano pode ser feita de duas formas distintas. Uma utilizando um processo em uma única etapa em que os reagentes - diisocianato, polioli, extensor de cadeia e agente de cura ou endurecedor- são processados ao mesmo tempo e logo após a mistura é vertida em moldes (FIGURA 1.10). Entretanto, com a utilização dessa rota só é possível moldar pequenas peça, pois, a energia liberada durante a reação é muito intensa, tornando inviável a produção de peças grandes.

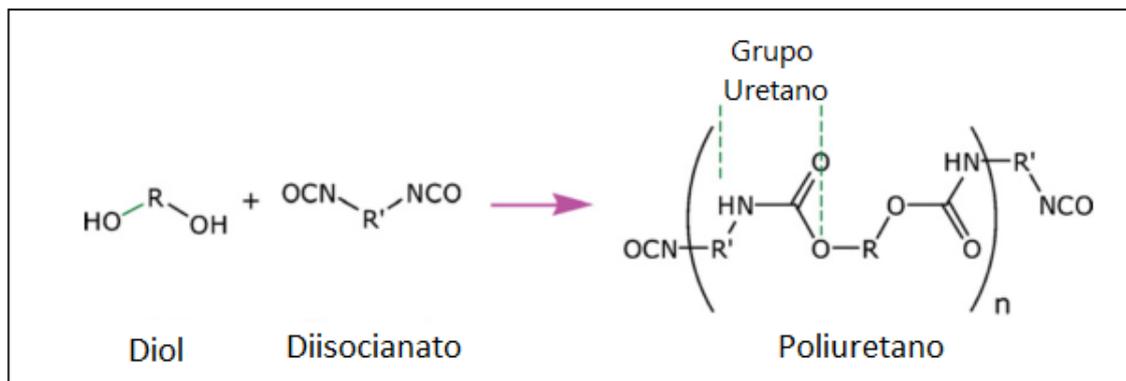


FIGURA 1.10:Reação geral de obtenção de poliuretano com estrutura linear (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009)

A outra forma de se obter poliuretanos passa por um processo que envolve duas etapas. Na primeira etapa é sintetizado um pré-polímero pela reação do diisocianato com o polioli e algumas vezes extensores de cadeia (FIGURA 1.11):

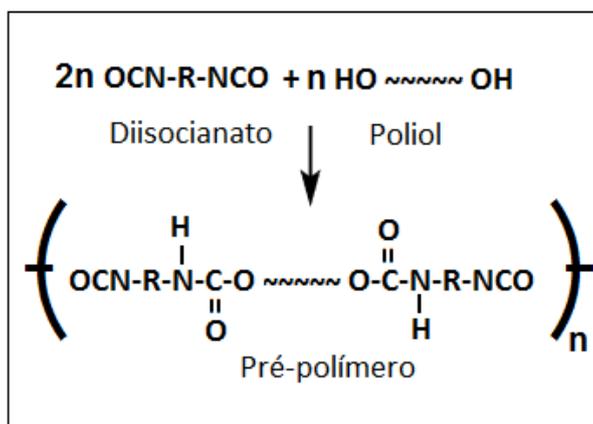


FIGURA 1.11:Reação geral de obtenção de um pré-polímero linear a partir de diisocianatos e dióis. Modificada da referência (DICK, 2009).

Em uma segunda etapa, o pré-polímero é misturado a um agente de cura ou endurecedor e em seguida passa por um processo de pós-cura que pode ser realizado em temperaturas elevadas por curtos espaços de tempos ou temperatura ambiente por longos períodos de tempo. Ao longo desse processo, ocorrem reações dos grupos -NCO livres com grupos ureia e uretano, formando ligações uretânicas cruzadas ou ligações biureto (FIGURA 1.12-a) e alofanato (FIGURA 1.12-b)(VILAR, 2006).

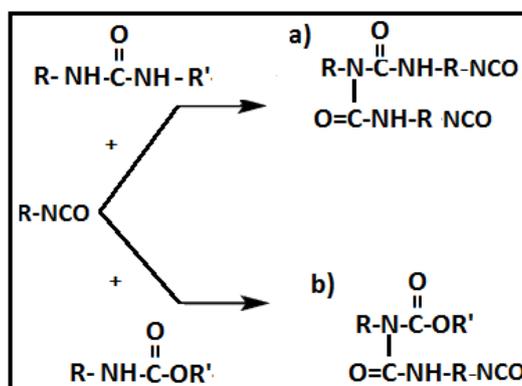


FIGURA 1.12:Esquema simplificado demonstrando a formação das ligações a) biureto e b) alofanato.

Adaptada da referência (OERTEL, 2004)

Isso ocorre quando os grupos terminais isocianato reagem com umidade formando ácido carbônico que é instável e se decompõe em dióxido de carbono e uma amina primária à temperatura ambiente (ENGELS et al., 2013). A amina primária gerada desencadeia a formação de ureia e uretano e com isso a formação de uma rede tridimensional com ligações cruzadas uretânicas, alofanato e biureto. Quando a proporção

de diisocianatos utilizada é maior que a de diol, o excesso de grupos isocianato livres gerados forma um maior número de ligações cruzadas alofanato e/ou biureto, resultando em poliuretanos mais rígidos (CHATTOPADHYAY et al., 2006).

1.2.1. Morfologias das cadeias de poliuretanos

A característica mais marcante dessa classe de polímeros é a sua versatilidade, devido a possibilidade de manipulação das propriedades finais do material gerado. Por meio da variação dos reagentes de partida e/ou das condições de processamento, são obtidos polímeros com diferentes propriedades, como alto módulo de elasticidade, excelente flexibilidade, elasticidade e capacidade de amortecimento. Estas propriedades se devem predominantemente à morfologia de copolímeros em blocos segmentados constituídos de duas fases, formadas pelos segmentos rígidos e segmentos flexíveis. A alteração de um desses blocos (poliol, isocianato e extensor de cadeia), bem como as condições de reação afetam diretamente o grau de separação/interação entre as fases, que são determinantes para as propriedades finais desses polímeros (DELPECH; COUTINHO, 2000; FRICK; ROCHMAN, 2004; SARIER; ONDER, 2007).

Na maioria dos casos, os segmentos flexíveis são pouco polares ou apolares e apresentam baixo ponto de fusão, o que promove uma incompatibilidade com os segmentos rígidos, que são polares e com pontos de fusão mais elevados. Devido a essa incompatibilidade ocorre uma separação de fases com a geração de microfases unidas por ligações covalentes (BISTRÍČÍČ et al., 2010; SÁNCHEZ-ADSUAR et al., 1994; VILAR, 2006). Quanto menos polar os segmentos flexíveis, maior será a separação das fases. Na estrutura dos poliuretanos (FIGURA 1.13) os segmentos flexíveis se apresentam enovelados, enquanto os segmentos rígidos se mostram agrupados e fixados por interações físicas. Com isso a separação das microfases leva a uma aglomeração dos segmentos que são afetados diretamente pela composição, pela massa molar dos segmentos e pelas características térmicas dos reagentes de partida (BISTRÍČÍČ et al., 2010; , 2001; STANFORD, 1996; VILAR, 2006).

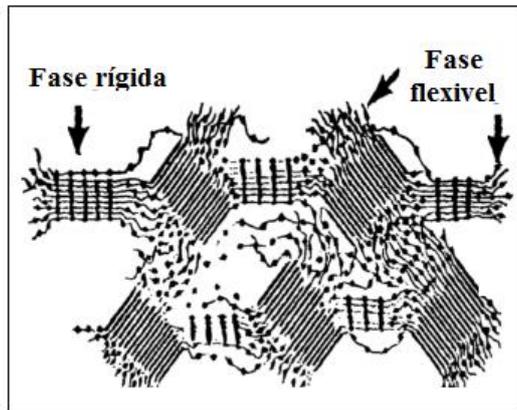


FIGURA 1.13:Esquema da estrutura morfológica de um poliuretano Adaptada da referência (DICK, 2009).

A fase rígida determina as propriedades físicas dos poliuretanos, e é formada, geralmente pela reação de um diisocianato e um extensor de cadeia, podendo ser preparados polímeros altamente cristalinos, dependendo das composições e do grau de interação presente entre os segmentos. Nessa fase, a interação entre as cadeias ocorre, principalmente por ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos. Essa interação confere aos poliuretanos ótimas características termomecânicas. Dependendo da temperatura, quando se aplica uma determinada força mecânica nessas estruturas, ligações de hidrogênio são rompidas e outras ligações energeticamente favoráveis podem se formar. Com isso, ocorrem mudanças de orientação e mobilidade dentro das estruturas rígidas (FIGURA 1.14) , com modificação na estrutura do material na direção da tensão aplicada, que faz com que a tensão seja mais bem distribuída, aumentando a resistência do material (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009; VILAR, 2006).

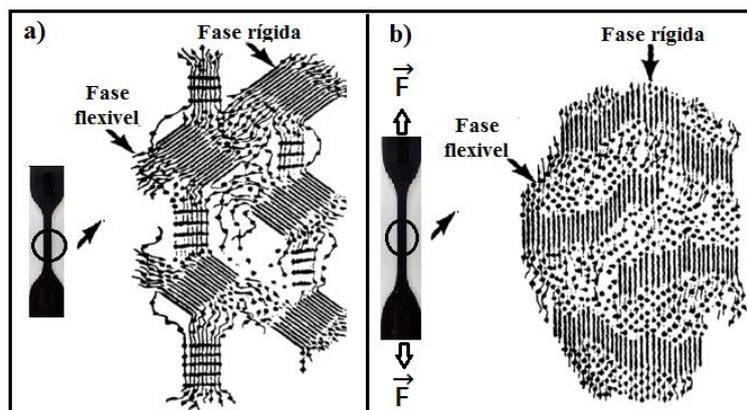


FIGURA 1.14:Esquema da estrutura morfológica de um poliuretano a) relaxado b) tensionado. Adaptada da referência (DICK, 2009).

Já a fase flexível influencia as propriedades macroscópicas do polímero, como flexibilidade em baixas temperaturas e a resistência química a solventes e intempéries, sendo formada por um poliálcool poliéster ou poliéter de cadeia longa (MISHRA et al., 2006; ŠEBENIK; KRAJNC, 2007), com baixa temperatura de transição vítrea (T_g). A mobilidade das cadeias macromoleculares é diretamente dependente do tamanho e da natureza química dos segmentos flexíveis. A obtenção de boas propriedades elastoméricas, como resistência ao impacto, abrasão e rasgo, são possíveis a partir de segmentos flexíveis amorfos de baixa temperatura de transição vítrea. Em geral, para se produzir poliuretanos com propriedades elásticas similares às da borracha, utiliza-se polióis com massa molar média entre 1000 e 4000 g.mol⁻¹, o que corresponde a um tamanho molecular da fase flexível entre 12 e 30nm (HEPBURN, 1992).

1.2.2. Poliuretanos Termorrígidos

Os PUs podem ser divididos em diversas classes, quando essa classificação é feita em relação às características de fusibilidade e/ou solubilidade esses polímeros são qualificados como termoplásticos e termorrígidos (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; MANO; MENDES, 2004). Nos poliuretanos termoplásticos, as cadeias poliméricas interagem por interações físicas (interação de van der Waals, ligação de hidrogênio, etc.). Não existem ligações covalentes entre as cadeias. Portanto, quando submetidos a aquecimento, amolecem ou fundem, mas endurecem ou cristalizam quando resfriados sem perder suas características moleculares. Nesse tipo de polímero, o aquecimento e resfriamento podem ser repetidos, desde que a temperatura de degradação do material não seja extrapolada. (CALLISTER, JR., 2008). Já o poliuretanos termorrígidos apresentam ligações covalentes entre as cadeias (ligações cruzadas), após sofrerem uma reação de “cura” (FIGURA 1.16). Nem mesmo o aquecimento excessivo é suficiente para fundir esses materiais, que são degradados antes que esse processo ocorra. Quando esses materiais são submetidos a temperaturas elevadas o suficiente para que ocorra o rompimento das ligações cruzadas, ocorre também a ruptura das ligações uretânicas constituidoras das cadeias poliméricas, o que faz com que ocorra a degradação do polímero (CALLISTER, 2002). Os poliuretanos termorrígidos são obtidos quando a razão NCO/OH é maior que 1, que faz com que ocorra excesso de grupos NCO livre que proporcionam a formação de ligações cruzadas entre as cadeias e o agente de cura, características desse materiais (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007). Neste trabalho os

poliuretanos termorrígidos receberam destaque por se tratar da matriz polimérica utilizada.

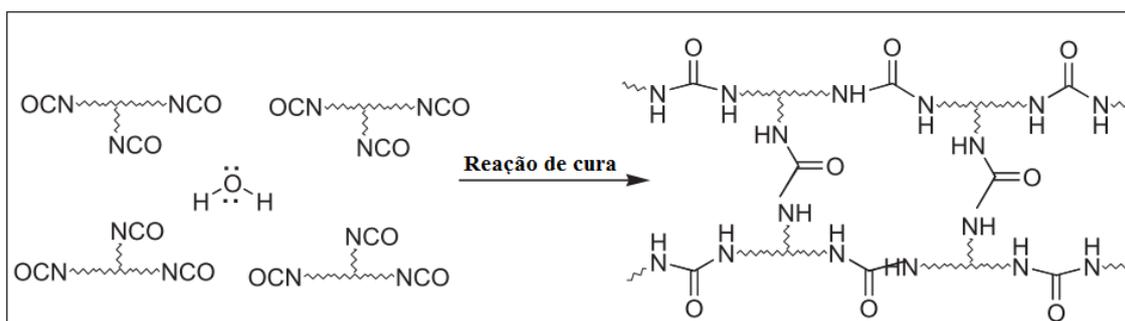


FIGURA 1.16:Reação de cura do poliuretano (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007).

Os poliuretanos termorrígidos elastomérico (PUE) apresentem características como boa estabilidade térmica, alta resistência mecânica e a solventes, além de possuírem excelente aderência a várias superfícies, bem como boa resistência à abrasão, tração e a intempéries, que faz com que se adequam a diferentes aplicações, desde as mais simples até as de alto desempenho (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007). Essas características são possíveis porque esses polímeros possuem ligações covalentes cruzadas. Essas ligações cruzadas que fornecem infusibilidade a esse material também fazem com que os poliuretanos termorrígidos não apresentem grande separação entre as fases (BADAMSHINA; ESTRIN; GAFUROVA, 2013). Devido essas características os poliuretanos termorrígidos estão sendo usados, por exemplo, na fabricação de peças estruturais de alto desempenho em substituição a materiais metálicos (KAUSAR et al., 2010; LEDRU et al., 2010).

1.3. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

De acordo com a *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) o compósito pode ser definido como um material multicomponente formado por múltiplos domínios de fases diferentes (não gasosos) no qual pelo menos um tipo de domínio de fase é uma fase contínua (WORK et al., 2004). Com isso, os compósitos apresentam propriedades únicas, que não poderiam ser obtidas a partir de seus componentes individuais. A fase contínua, que apresenta maior proporção em massa, é denominada matriz, enquanto a fase descontínua, de menor volume em massa, conhecida como reforço ou carga. Nesse material, os constituintes preservam suas propriedades, não se dissolvem

ou se descaracterizam completamente, mas sim, atuam em conjunto, fazendo com que as propriedades do compósito sejam, muitas vezes, superiores às de cada constituinte individualmente (há sinergismo entre as fases) (CALLISTER, JR., 2008; ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004; MARTINS et al., 2002). Quando pelo menos uma das fases constituintes do compósito apresenta uma de suas dimensões em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito (CALLISTER, JR., 2008; WORK et al., 2004).

Os nanocompósitos podem ser produzidos pela combinação de materiais do tipo inorgânico-inorgânico ou híbridos quando se mistura materiais orgânicos com inorgânicos (JOSÉ, 2006; OLIVEIRA et al., 2006). O grande interessante nesse tipo de compósito é devido aos fenômenos quânticos que materiais em escala nanométrica apresentam. As propriedades elétricas, magnéticas, óticas, de transporte, dentre outras, são únicas e não se apresenta em escala micro ou macroscópica. (KOCH, 2007; ZARBIN, 2007). Daí a importância do desenvolvimento e estudo desses nanocompósitos, que apresentam grandes perspectivas no campo das ciências de materiais, gerando tecnologias inovadoras, bem como oportunidades de novos negócios (SAHOO et al., 2007). Esses compósitos estão sendo projetados para as mais diversas finalidades, como a produção de materiais mais resistentes e leves, que retardam a chama, que não riscam facilmente, além de confecção de dispositivos eletroquímicos, fotovoltaicos, eletrocromáticos, etc. Dentre os diversos tipos de nanocompósitos, podemos destacar aqueles formados por nanotubos de carbono combinados com matriz polimérica (nanocompósitos poliméricos), que podem trazer propriedades únicas com uma imensa gama de aplicações (OLIVEIRA et al., 2006).

1.3.1. Nanocompósitos Polímero/CNT

Desde a divulgação do primeiro compósito polimérico utilizando nanotubos de carbono como reforço em 1994 por Ajayan e colaboradores, diversos trabalhos utilizando esse tipo de carga vem sendo desenvolvidos por vários grupos de pesquisa (AJAYAN; TOUR, 2007; XIA; SONG, 2006). Como já discutido, os nanotubos de carbono apresentam propriedades elétricas, térmicas e mecânicas diferenciadas, além de elevada razão de aspecto, o que faz com sejam os materiais mais cotados para serem empregados como reforços em compósito poliméricos. Com essas características, pequenas quantidades de CNTs aumentam a estabilidade térmica e condutividade elétrica de um

sistema polimérico ou tornar um compósito de matriz não condutora em um condutor. Já a elevada razão comprimento/diâmetro faz com que o empacotamento desse material pela matriz, quando disperso de forma eficiente, seja em escala molecular o que promove significativas melhoras nas propriedades mecânicas do compósito, mais eficientes que as obtidas pela adição de fibras de vidro e carbono (XIONG et al., 2008).

Dentre os métodos utilizados para a preparação de nanocompósitos contendo CNTs os mais conhecidos e empregados são: a polimerização *in situ*, a mistura mecânica por fusão e a mistura em solvente (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004). No processo de polimerização *in situ*, os CNTs são dispersos em um monômero por mistura mecânica, seguida da polimerização. É uma técnica útil quando o polímero a ser sintetizado é degradado a altas temperaturas ou na presença de solventes. Já a preparação de compósitos por mistura mecânica é a mais viável para uso em larga escala, pois, é constituída basicamente da mistura do polímero fundido com os nanotubos de carbono por meio da aplicação de forças de cisalhamento a altas temperaturas. Por esse método é possível a quebra dos aglomerados de CNTs e dispersão da carga na matriz. No método de mistura em solvente, tanto o polímero quanto os CNTs são dispersos em um solvente (o polímero é solubilizado) seguido da evaporação do solvente formando um filme do compósito. A vantagem dessa técnica é a rapidez e simplicidade, e a mais indicada quando o objetivo é a formação de filmes finos (CHEN; TAO, 2006; MONIRUZZAMAN; WINEY, 2006).

1.3.2. Nanocompósitos PU/CNT

O estudo de compósitos com poliuretanos como matriz polimérica tem se expandido devido à ampla gama de poliuretanos existentes, com diferentes densidades, rigidez, elasticidade, flexibilidade, capacidade de amortecimento e isolamento térmico. Essas diferentes características fazem com que os poliuretanos possam ser usados na indústria devido à sua diversificada aplicabilidade em peças em geral, como substitutos de metais, de outros polímeros e borrachas (DIETERICH et al., 1993; ENGELS et al., 2013). Portanto, é oportuno considerar os poliuretanos como uma excelente matriz para nanocompósitos poliméricos reforçados com nanotubos de carbono. As propriedades elétricas, térmicas e mecânicas dos nanocompósitos com o poliuretano como matriz estão relacionadas a interação entre os nanotubos e os diferentes segmentos do polímero

(isocianatos e polióis) (KHAN; BLIGHE; COLEMAN, 2010; KOERNER et al., 2006). A literatura mostra que o número de artigos e patentes tratando de nanocompósitos produzidos a partir de CNTs e matriz de PU termorrígido é bem menor que o de trabalhos sobre esse tipo de compósito com matriz de PU termoplástico. Quando se analisa os trabalhos publicados nos últimos anos envolvendo a produção de nanocompósitos de poliuretano termorrígidos e nanotubos de carbono, percebe-se que a interação carga/matriz, quando há uma dispersão apropriada, tende a aumentar o teor de ligações cruzadas entre as cadeias e, conseqüentemente, aumenta a temperatura de transição vítrea, bem como a estabilidade térmica, elasticidade, resistência à tração e ao rasgo do material (MCCLORY et al., 2007; XIONG et al., 2008).

Xia e Song, publicaram em 2006 um artigo sobre preparação e caracterização de nanocompósitos de PUE/MWCNT e PUE/SWCNT e obtiveram boas dispersões de nanotubos de carbono em poliálcool poliéster, utilizando misturador mecânico e agentes dispersantes. Com essas dispersões e 4,4-metilenobis (fenil isocianato) os compósitos foram sintetizados por polimerização *in situ* e, caracterizados. No trabalho, os pesquisadores divulgaram que os MWCNT apresentaram melhora mais significativa no módulo de elasticidade quando comparado aos SWCNT, embora ambos tenham apresentado ganhos na estabilidade térmica e condutividade. Já a temperatura de transição vítrea diminuiu ligeiramente, pois a incorporação de nanotubos promoveu uma separação entre os segmentos rígidos e flexíveis (XIA; SONG, 2006).

Xiong e colaboradores, em estudo das propriedades de nanocompósitos de poliuretano termorrígido (a base de poli(oxitetrametileno) glicol e tolueno diisocianato) reforçados com até 2% em massa de MWCNT (funcionalizados com grupo amino) demonstraram que ocorreu um acréscimo de cerca de 10°C na temperatura de transição vítrea do compósito, além de aumento da estabilidade térmica, do módulo de elasticidade e da resistência à tração, quando comparado ao polímero não aditivado (XIONG et al., 2006). Em 2008, o grupo de Xiong realizou estudos de nanocompósitos com matriz polimérica formada por polipropileno glicol e tolueno diisocianato, e utilizando MWCNT funcionalizados com metileno-bis-orto-cloroanilina como carga. Nesse estudo, os autores verificaram que a associação dos nanotubos modificados à cadeia polimérica ocorreu por ligação química, o que promoveu aumentos significativos na temperatura de transição vítrea, na estabilidade térmica, no módulo de elasticidade e na resistência à

tração, quando comparados com o poliuretano termorrígido sem adição de nanocarga modificada (XIONG et al., 2008).

McClory e colaboradores publicaram artigo sobre a preparação de nanocompósitos baseados em PU termorrígido com até 1% (em massa) de MWCNT. No trabalho os nanotubos foram dispersos em diisocianato de isoforona por mistura mecânica utilizando misturador de alto cisalhamento, seguida da reação com um polioli poliéter para a obtenção dos compósitos. A dispersão dos nanotubos na matriz foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de alta resolução, que mostrou que uma boa distribuição das cargas. Já as propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaio mecânico de tração. O compósito com teor de 0,1% (em massa) apresentou um aumento de 661% no módulo de elasticidade, 397 % na resistência à tração e 302% na tensão de ruptura (MCCLORY et al., 2007), quando comparado ao polímero sem adição de carga.

Karabanova e colaboradores prepararam nanocompósitos de poliuretano termorrígido baseados em poli(oxipropileno) glicol, tolueno diisocianato e trimetilolpropano como extensor de cadeia, contendo até 0,26% (em massa) de MWCNT oxidados. No estudo, os pesquisadores analisaram o efeito da funcionalização, bem como a interferência dos ácidos fúlvicos nas propriedades finais dos compósitos. Como resultado os autores encontraram que a tensão de ruptura chegou ao dobro da determinada para o PU puro em compósitos com concentração de 0,26% (em massa). O módulo de Young para os compósitos com MWCNT foi até quadruplicado, dependendo da concentração de MWCNT (KARABANOVA et al., 2012). O mesmo grupo, em estudo semelhante realizado em 2013, observou a necessidade da remoção dos ácidos fúlvicos para a promoção de ligações covalentes matriz/nanotubo diretamente na superfície dos nanotubos o que resultou em mudanças significativas nas propriedades finais dos nanocompósitos (KARABANOVA et al., 2013).

Em um trabalho do nosso grupo de pesquisa, Lopes e colaboradores estudaram nanocompósitos formados por matriz termorrígida de politetrametileno éter glicol, tolueno diisocianato, butanodiol e empregando metilenobis-o-cloroanilina como agente de cura e MWCNT não modificados e carboxilados. Os nanocompósitos foram preparados após diluição, para a concentração desejada, de concentrados de até 6% (em massa) de MWCNT por agitação simples. Os resultados mostraram mais eficiência dos nanotubos carboxilados, tanto em suspensão, quanto no estado sólido, além de boa adesão

desses nanotubos à matriz de poliuretano termorrígido elastomérico, o que resultou na melhoria das propriedades mecânicas. Foi verificado aumento de 47% no módulo de elasticidade e de 20°C na temperatura de transição vítrea com a adição de pequenas quantidades de nanotubos carboxilados, 0,60% (em massa), além de demonstrar que dispersões de MWCNTs modificados são mais eficientes (LOPES et al., 2014).

Tais resultados indicam um caminho promissor para as pesquisas envolvendo esse tipo de sistema. Com isso, no presente trabalho foram utilizados MWCNTs modificados com grupos oxigenados e isocianato e não modificados, como carga, na síntese de nanocompósitos de poliuretanos termorrígido elastomérico produzidos por polimerização *in situ*. Após preparados os diferentes nanocompósitos foram caracterizados e os resultados comparados para avaliação do desempenho das diferentes nanocargas no aperfeiçoamento das propriedades termomecânicas da matriz de PUE. Como contribuição importante desse trabalho está a utilização de nanotubos sintetizados na UFMG (Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física) que foram oxidados por mistura H₂SO₄/HNO₃ e posteriormente modificados com grupos isocianato.

1.4. ENSAIOS MECÂNICOS

Dentre as diferentes técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais será feita uma introdução dos ensaios mecânicos de tração, resistência ao rasgamento e dureza, além dos ensaios de nanoindentação na sessão seguinte (1.6). Para a utilização de diferentes materiais (como os polímeros e compósitos preparados nesse trabalho) na confecção de produtos para o mercado, principalmente aqueles destinados a aplicação que requer grande sollicitação mecânica, esses materiais devem apresentar determinados requisitos técnicos. Portanto, é de fundamental importância o estudo das suas propriedades mecânicas. Através dessa análise pode-se determinar qual polímero deve ser utilizado para determinada exigência ou se o material utilizado atende a determinada aplicação, para que não ocorra deformações excessivas resultando na ruptura do material. A investigação das propriedades mecânicas de materiais poliméricos pode ser feita através de ensaios mecânicos estáticos e dinâmicos. Entre os ensaios estáticos, os mais comumente utilizados são os ensaios mecânicos de tração, compressão e cisalhamento e resistência ao rasgamento. Já a dureza é um dos ensaios dinâmicos mais conhecidos. (CANEVAROLO JR, 2004; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

1.4.1. Ensaio de tração

Os ensaios mecânicos de tensão-deformação partem do princípio de que quando uma força (F) é aplicada no material causando uma tensão, normalizada em relação à secção reta do corpo de prova padrão, a resposta será uma deformação (CALLISTER, JR., 2008). Com isso, os resultados dos ensaios são obtidos através de curvas de tensão vs deformação. O grau de deformação a que um material chega depende da tensão aplicada. Quando há uma relação de proporcionalidade entre a tensão e a deformação, o material segue a lei de Hooke e é na região da curva relacionada à deformação elástica de onde se obtém o módulo de elasticidade do material. Quando a deformação é permanente dizemos que o material passou da deformação elástica, atingiu o ponto de escoamento e a deformação do material passa a ser uma deformação plástica. Nesse tipo de deformação a interação entre as fases são quebradas e rearranjadas, não possibilitado o retorno às características iniciais, é nessa região até a fratura que fornece a ductilidade do material (FIGURA 1.16). A região de interseção D na curva da FIGURA 1.16 em que a deformação passa de elástica para plástica é conhecido como limite de escoamento, no ponto E em que a tensão aplicada no material é máxima tem-se o limite de resistência à fratura já em F apresenta-se a tensão de ruptura (CALLISTER, JR., 2008; CANEVAROLO JR, 2004; CANEVAROLO JR., 2006) .

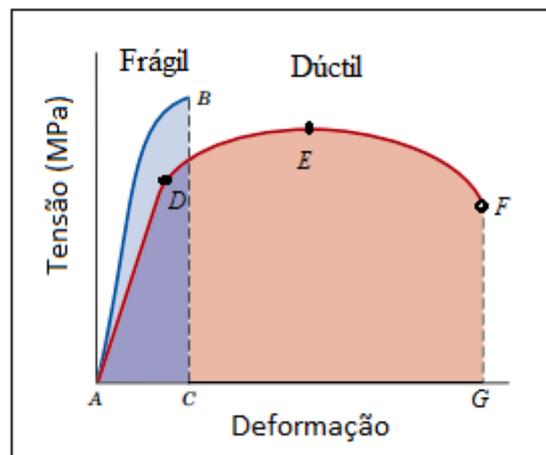


FIGURA 1.16: Curva tensão versus deformação para material frágil e dúctil. Modificada da referência (CALLISTER; RETHWISCH, 2009)

Dentre os ensaios mecânicos de tensão-deformação os mais utilizados são os ensaios de tração. Esse tipo de experimento fornece valores de propriedades como limite de resistência a tração, módulo de elasticidade, alongamento percentual, tenacidade,

dentre outros. Através desses valores é possível comparar o comportamento de determinado material, como por exemplo, o de um polímero, com outro ou avaliar o comportamento do polímero quando há modificação química ou adição de cargas em relação ao material puro. Quando materiais poliméricos são submetidos a ensaios de tração pode-se observar três comportamentos distintos (FIGURA 1.17): A) frágil: que possuem elevado módulo de elasticidade e se rompe na área correspondente a deformação elástica sem chegar na deformação plástica; B) plástico: que possuem moderado módulo de elasticidade e altas tensão de escoamento e alongação na ruptura e C) elastomérico: que possuem baixos módulo de elasticidade e tensão no escoamento e moderada tensão na ruptura (CALLISTER, JR., 2008; CANEVAROLO JR, 2004)

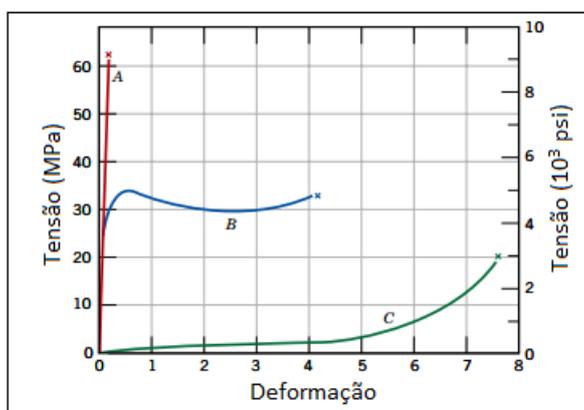


FIGURA 1.17: Comportamento tensão-deformação para polímeros submetidos a tração A) frágil; B) plástico; C) elastomérico Modificada da referência (CALLISTER; RETHWISCH, 2009)

1.4.2. Ensaios de resistência ao rasgamento

Outro ensaio utilizado para estimar o comportamento de materiais é o ensaio de resistência a rasgamento. Esse ensaio consiste basicamente na medição da força (em função da espessura do material) necessária para distender e promover a propagação de um rasgo, previamente feito, num determinado corpo de prova. Para a realização desse ensaio utiliza-se o mesmo equipamento usado para avaliar a resistência a tração, entretanto, emprega-se corpos de prova com formato diferente (FIGURA 1.18). Durante o ensaio, os corpos de prova podem ser fixados por diferentes métodos, desde que essas as garras impeçam o deslizamento dos mesmos e impeça que seja aplicada uma força perpendicular ao corte até o rasgamento completo do corpo de prova. Com isso, a resistência ao rasgamento é obtida através do valor máximo da força aplicada dividida pela espessura do corpo de prova (VILAR, 2006).

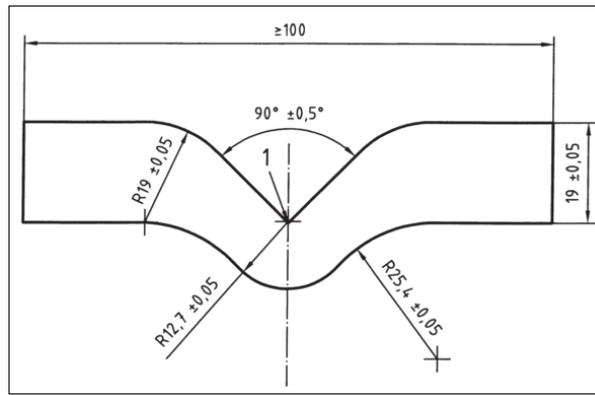


FIGURA 1.18:Corpo de prova utilizado em ensaios de resistência ao rasgamento de acordo com a norma ISO 34 B (NORM, 2004).

1.4.3. Ensaios de dureza

Os ensaios de dureza, são um dos ensaios mecânicos mais utilizados para caracterização de matérias, tanto em centros de pesquisa quanto em empresas (PADILHA, 2000). Esse fator se deve a facilidade do procedimento, custo, rapidez de análise e por não haver a necessidade de corpos de prova específicos. A dureza pode ser definida como a resistência de um material à penetração (indentação) ou risco. Essa indentação é o ato de se pressionar objetos de diferentes formatos (esfera, cone, prisma ou uma ponta dura) contra a superfície de uma amostra, com uma força conhecida. A indentação é a resultante da deformação plástica do material abaixo do penetrador (CALLISTER,JR., 2008). Nos ensaios de dureza com indentadores de diferentes formatos, a dureza é dada pela razão entre a carga aplicada e a área do penetrador, resultando em unidade de pressão (TABOR, 2000). Com isso, os ensaios de dureza são realizados de diversas formas em escalas diferentes. Esses ensaios podem ser classificados, de acordo com a maneira em que são realizados, em três tipos: por indentação, por choque e por risco. Dentre as escala de dureza conhecida, a mais antiga é a escala MOHS, desenvolvida em 1822, e é baseada na capacidade de um material riscar o outro (PADILHA, 2000).

Quando se trabalha com materiais poliméricos a escala mais utilizada é a Shore. Essa escala é bem conhecida e subdividida em A, B, C, D, DO, M, O, OO, OOO, OOO-S e R. Em cada subdivisão são utilizados durômetros com ponteiros, molas e suportes distintos. Para materiais elastomérico utiliza-se as escalas Shore A e D. A escala A é

usada para borrachas “moles” ou pouco rígidas enquanto que a escala D é usada para materiais mais rígidos (PADILHA, 2000; TABOR, 2000).

1.5. ENSAIOS DE NANOINDENTACÃO

A nanoindentação é utilizada para determinar a dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) de materiais. É uma técnica útil quando há pouco material e se tem interesse de conservá-lo intacto, por se tratar de um método não destrutivo e que não necessita da utilização de corpos de prova com geometria e tamanho específicos. É utilizado também para determinar propriedades mecânicas de filmes finos e nanomateriais compósitos. A nanoindentação consiste na aplicação de uma força controlada em um indentador, com uma ponta de geometria conhecida, que perfura, na direção do vetor normal, a superfície do material a ser analisado, em escala nanométrica. Durante o ensaio, a carga aplicada (P) e a profundidade de indentação (h) são medidos por um tempo definido, seguida da remoção do indentador, como resposta obtém-se a curva "Carga x Deslocamento" (FIGURA 19- a). Em geral o ensaio ocorre em três etapas. Na primeira etapa de carga, o indentador perfura a amostra a uma taxa predeterminada, até atingir a força máxima. Na etapa seguinte, a força é mantida constante por um tempo, o que permite a acomodação do material. Para finalizar, na etapa de descarga, o indentador é removido, deixando uma impressão na amostra (FERNANDES et al., 2010) (FIGURA 19 - b).

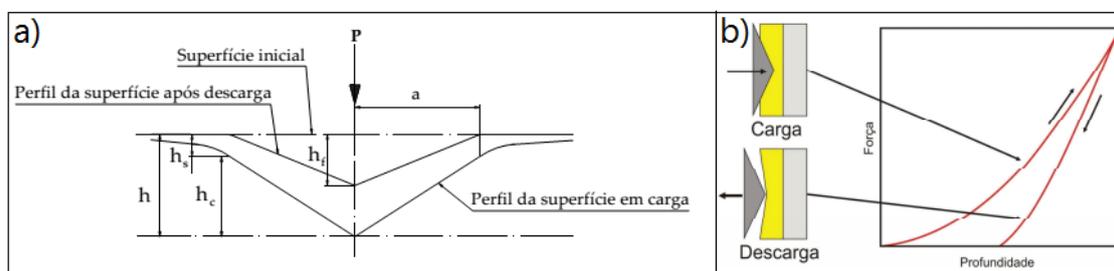


FIGURA 1.19: Representação esquemática de: a) parâmetros geométricos da indentação (FERNANDES et al., 2010) b) curva típica de indentação (AGUZZOLI, 2011).

Em 1992 os pesquisadores Oliver e Pharr desenvolveram uma metodologia que possibilitou a obtenção da dureza e do módulo de elasticidade, por meio da análise da curva de carregamento e descarregamento (OLIVERA; G.M. PHARRA, 1992). Por esse método a dureza (H) do material pode ser obtida pela razão entre a carga máxima aplicada e a área de indentação, área de deformação plástica do material (AGUZZOLI, 2011).

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{A_C}$$

Em que a área de contato, A_c , para um penetrador Berkovich de geometria ideal é dada por:

$$A_c = 24.5h_c^2$$

Com h_c , sendo determinada diretamente da curva de carga-descarga, através da equação:

$$h = h_c + h_s$$

Em que (h) corresponde ao deslocamento total do penetrador, (h_c) corresponde à profundidade de contato e (h_s) corresponde ao deslocamento da superfície na região de contato.

Já o módulo de elasticidade é calculado através do chamado módulo de elasticidade reduzido (E_r) que leva em consideração o efeito de indentadores não perfeitamente rígidos, em que a deformações sofridas por esses indentadores são levadas em consideração. O módulo de elasticidade reduzido pode ser calculado pela expressão:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}}$$

Onde S é denominada rigidez do material e é obtida a partir da inclinação da porção inicial da curva de descarga. Com o valor de E_r , o módulo de elasticidade pode ser calculado pela equação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}$$

Em que ν se ν_i são, respectivamente, a razão entre as deformações específicas transversal e longitudinal da amostra e do indentador, conhecida como razões de Poisson e E_i é o módulo de Young do indentador (FERNANDES et al., 2010).

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

A presente dissertação teve por objetivo principal a preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos pelo emprego de nanotubos de carbono de paredes múltiplas sintetizados na UFMG (Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física) não modificados e modificados quimicamente (pela introdução de grupos oxigenados e isocianato) em matriz de poliuretano termorrígido elastomérico (PUE), visando à melhoria das propriedades térmicas e mecânicas da matriz.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivo específico buscou-se a:

- ✓ Caracterização da matriz e nanotubos de carbono;
 - ✓ Oxidação dos nanotubos de carbono, empregando mistura de ácidos concentrados, seguindo metodologia desenvolvida no grupo (SILVA et al., 2014);
 - ✓ Modificação da superfície dos nanotubos de carbono oxidados utilizando grupos isocianatos visando à melhoria das interações nanotubos/matriz polimérica;
 - ✓ Dispersão dos nanotubos de carbono em polioliol, empregando uma metodologia desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa que visa o aumento de escala e incorporação eficiente de nanotubos de carbono não modificados e modificados na matriz polimérica (LOPES et al., 2013).
 - ✓ Preparação de nanocompósitos poliméricos PUE/MWCNT;
- Caracterização das propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos.

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

Nesta etapa serão descritos os principais reagentes, bem como suas características e proveniências; equipamentos e metodologias empregadas para a síntese da matriz polimérica, determinação do percentual de grupos -NCO livres no pré-polímero, funcionalização de primeira e segunda geração, dispersão dos nanotubos em polioli, e preparação dos nanocompósitos.

3.1. REAGENTES DE PARTIDA

Para o tratamento ácido da superfície dos nanotubos foram utilizados os reagentes:

- Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT), sintetizados por Deposição Química da Fase de Vapor (CVD) em forno rotatório pelo Laboratório de Nanomateriais (FIS/UFGM). De acordo com informações do Laboratório de Nanomateriais os MWCNTs possuem pureza maior que 96% com aproximadamente 1% de carbonos amorfos e 4% de pó de catalizadores metálicos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co-Fe}$). O diâmetro externo dos nanotubos está entre 8 e 30 nm e comprimento variando de 6 a 30 μm . Que será denominado de MWCNT-NM;
- Ácido Sulfúrico (PA – 98%) da VETEC;
- Ácido Nítrico (PA – 66%) da VETEC.

Na modificação química de superfície de segunda geração, em que grupos isocianato são inseridos na superfície de nanotubos de carbono oxidados, utilizou-se:

- MWCNT-NM com previa modificação química de superfície por tratamento ácido (MWCNT-OX);
- Acetona anidra, previamente tratada;
- 2,4-tolueno diisocianato (TDI) da *Aldrich Chemistry*.

Para a preparação do poliuretano termorrígido elastomérico sem adição de nanocarga empregou-se:

- Politetrametileno Éter Glicol (PTMEG 1000 – Massa molar de $1000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e quantidade de hidroxilas igual a $108,97\text{ mg de KOH}\cdot\text{g}^{-1}$) da SAFE Chemicals LLC ;
- 2,4-tolueno diisocianato (TDI - DESMODUR® T 100) da Bayer S.A.;
- 1.4-Butanodiol (BDO) da M. Cassab Comércio e Indústria LTDA; e

- 4,4-Metileno-bis-orto-cloro-anilina (MOCA) da M. Cassab Comércio e Indústria LTDA.

Para a preparação dos nanocompósitos PU-MWCNT em matriz de poliuretano termorrígido elastomérico empregou-se:

- MWCNT-NM fornecidos pelo Laboratório de Nanomateriais (FIS/UFMG), descritos anteriormente;
- MWCNT-NM com modificação química da superfície por tratamento ácido (MWCNT-OX);
- MWCNT-OX com modificação química pela adição de grupos isocianato à superfície (MWCNT-TDI);
- Politetrametileno Éter Glicol (PTMEG 1000 - Peso molecular $1000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e quantidade de hidroxilas igual a $108,97\text{ mg de KOH}\cdot\text{g}^{-1}$) da SAFE Chemicals LLC ;
- 2,4-tolueno diisocianato (TDI - DESMODUR® T 100) da Bayer S.A.;
- 1.4-Butanodiol (BDO) da M. Cassab Comércio e Indústria LTDA; e
- 4,4-Metileno-bis-orto-cloro-anilina (MOCA) da M. Cassab Comércio e Indústria LTDA.

Na determinação do percentual de -NCO livre presente no pré-polímero usou-se:

- Solução de ácido clorídrico $0,6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- Toluol P.A. da NEON;
- Solução de Di-n-butilamina, $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em toluol;
- Álcool Isopropílico (Iso-propanol) da NEON;
- Solução de indicador Azul de Bromofenol 0.1%.

3.2. EQUIPAMENTOS

- Agitador Mecânico Digital da marca IKA®, modelo RW20;
- Balança Analítica da marca SARTORIUS, modelo BP210D;
- Balança Semi Analítica BEL, modelo M603;
- Bomba de Vácuo da marca Vulkan, modelo 7CFM VP200D;
- Estufa da marca Quimis, modelo 317B122;
- Estufa a vácuo da marca Quimis, modelo Q819V2;
- Microondas da marca Eletrolux, modelo MEF28;

- Moinho de rolos da marca Exakt, modelo 120E;
- Agitador magnético com aquecimento da marca IKA®, modelo RCT BASIC (SAFETY CONTROL);
- Ultrassom de banho da marca UNIQUE modelo USC - 1880^a.

3.3. METODOLOGIA

3.3.1. Modificação química da superfície dos nanotubos de carbono por tratamento ácido.

Os MWCNT sintetizados no Laboratório de Nanomaterias (FIS/UFMG) foram submetidos a tratamento ácido (FIGURA 3.1). Utilizando uma metodologia desenvolvida pelo Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes visando o aumento de escala do processo (CASTRO et al, 2014).

Transferiu-se 12,0 g de MWCNT para um balão de fundo redondo e adicionou-se 176,00 mL de uma mistura ácida de HNO₃/H₂SO₄ na proporção de 1: 3 v/v. O balão contendo nanotubos em meio ácido foi levado à ultrassom de banho a 70 °C e sob agitação mecânica constante de 430 rpm por 20 minutos. Após esse processo, a mistura foi diluída com água destilada em béquer em banho de gelo. Após a solução é filtrada sob vácuo utilizando funil de vidro sinterizado até que o pH da solução chegasse a faixa de 6 - 7. Com isso, promoveu-se a remoção de água dos nanotubos por filtração. Os nanotubos oxidados foram secos em estufa à 100°C por aproximadamente 12 h (CASTRO SILVA et al, 2014).

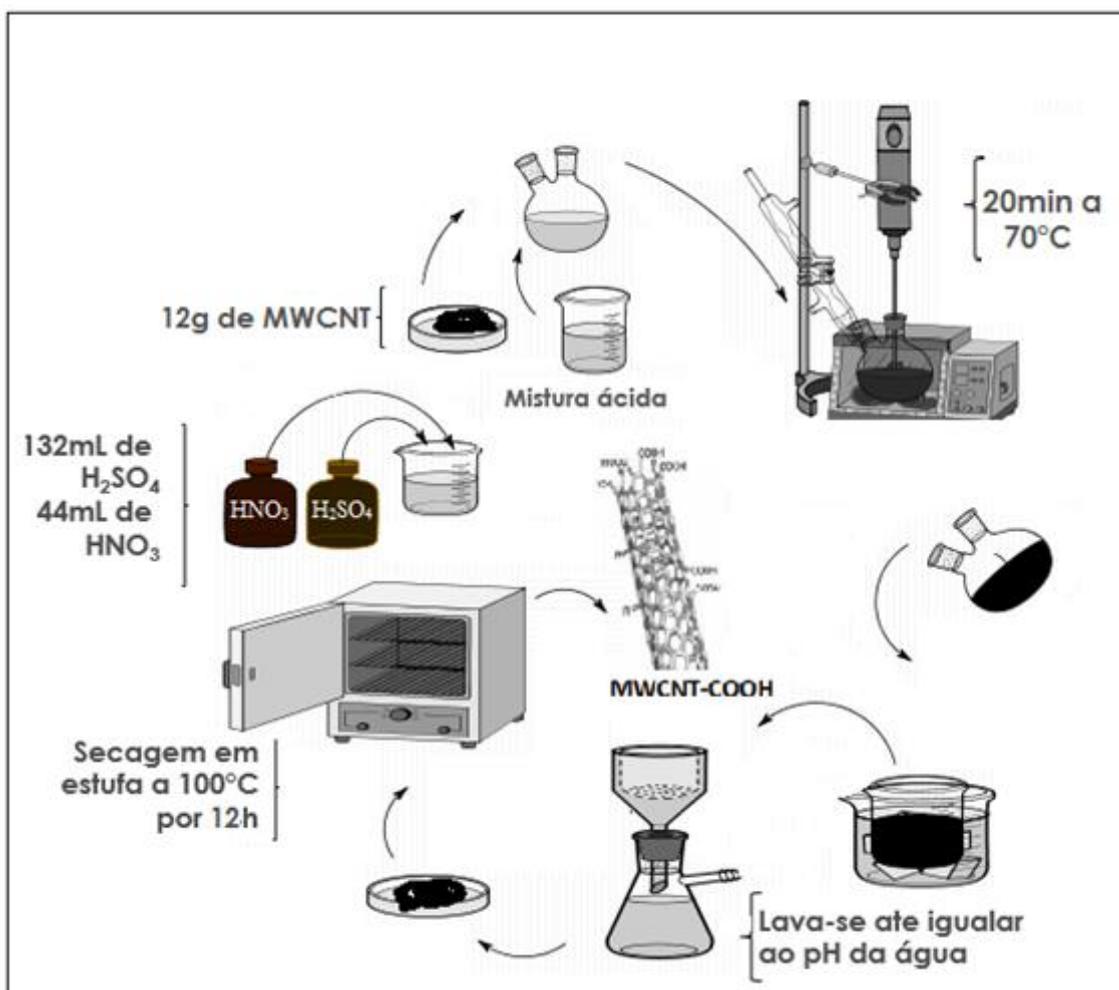


FIGURA 3.1: Esquema da modificação química da superfície de nanotubos de carbono por oxidação.

3.3.2. Secagem de solvente

Como durante a reação de funcionalização com grupos isociano qualquer quantidade de água pode prejudicar o rendimento da reação, a acetona utilizada no processo foi previamente purificada. Esse tratamnto foi feito em quatro etapas. Na primeira, a acetona passou por um processo de destilação em rotavapor a temperatura de $60^\circ C$. Na segunda etapa, o solvente destilado foi vertido em um balão de fundo redondo e levado a refluxo . Quando o refluxo começou, foi adicionado permanganato de potássio seco , deixou-se em refluxo por aproximada 16 min. A próxima etapa foi a adição de aproximadamente 20g de sulfato de sódio anidro à solução, que foi deixada em agitação por 24h. Em seguida, a solução foi filtrada e passou pela ultima etapa, destilação

fracionada. O destilado foi recolhido em um vidro ambar contendo peneiras molecular ativadas, após 2 dias em repouso a acetona foi utilizada na funcionalização.

3.3.3. Modificação química da superfície dos nanotubos de carbono oxidados pela inserção de grupos isocianatos.

Nesta metodologia, todo o procedimento foi realizado em atmosfera inerte com a utilização de N₂ para evitar contato dos reagentes e produtos com umidade atmosférica. Tomando esse cuidado, transferiu-se 1,6 g de MWCNT, modificado por tratamento ácido (MWCNT-OX) seco em estufa a 110°C por 24 h, para um balão de fundo redondo e adicionou-se 100 mL de acetona anidra e 3,6mL de 2,4 – tolueno diisocianato (TDI). O balão contendo a mistura foi aquecido em banho de glicerina a 60°C com agitação constante por 24 h (SONG; ZHANG; MEN, 2007).

Transcorridas as 24h, os MWCNTs modificados foram filtrados sob vácuo utilizando membranas de politetrafluoroetileno (PTFE). Em seguida os MWCNTs funcionalizados foram levados à refluxo com acetona anidra para a remoção de todos os resíduos de TDI adsorvidos fisicamente na superfícies dos nanotubos. Após o refluxo, os MWCNTs foram novamente filtrados e secos em estufa a vácuo a 60°C por 4 h (FIGURA 3.2).

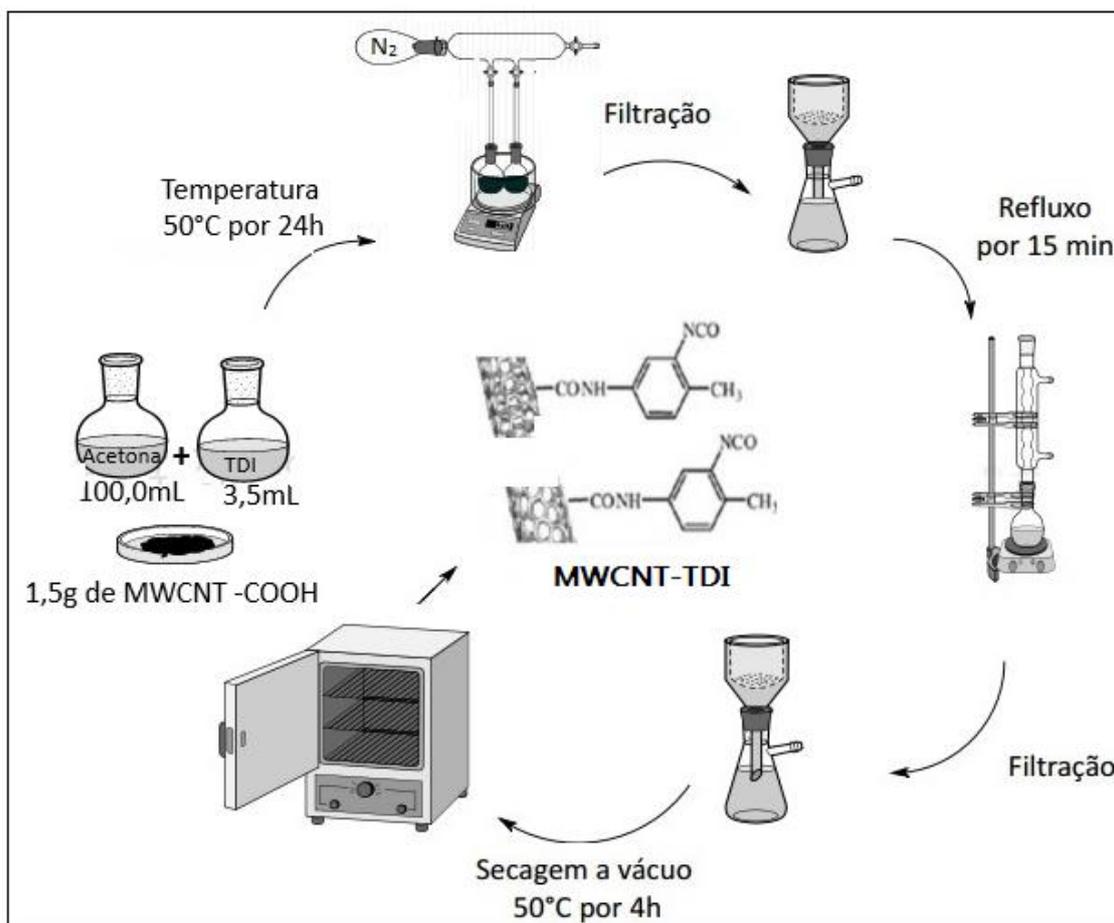


FIGURA 3.2: Esquema da modificação química de superfície de segunda geração, em que grupos isocianato são inseridos na superfície de nanotubos de carbono oxidados.

3.3.4. Produção do PUE e dos Nanocompósitos PUE/MWCNT

A preparação tanto do poliuretano termorrígido elastomérico sem adição de nanocarga quando dos nanocompósitos com essa matriz passaram pelo mesmo procedimento. Em uma primeira etapa, foram preparadas dispersões com diferentes concentrações de MWCNT não modificados e modificados com grupos oxigenados e isocianato em polioli (Politetrametileno éter glicol). Para a produção do PUE (controle), o polioli sem adição dos nanotubos passou pelo mesmo processo utilizado para a produção das dispersões. Na segunda, etapa ocorreu a síntese do pré-polímero com e sem nanotubos de carbono, seguida da determinação do percentual de $-NCO$ livre presente no produto da síntese. Após isso, procedeu-se a mistura do agente de cura (MOCA) ao pré-polímero para a produção do PUE e dos nanocompósitos PUE/MWCNT. A descrição detalhada de cada etapa é apresentada a seguir (FIGURA 3.3).

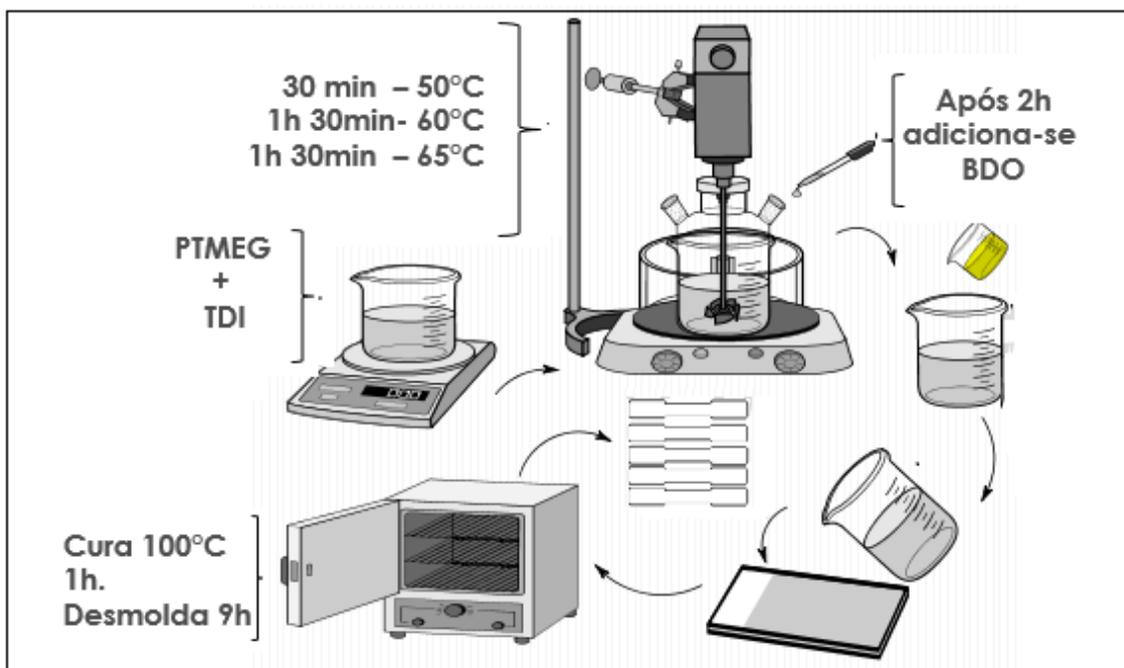


FIGURA 3.3: Esquema da preparação de PEU e nanocompósitos via reação em duas etapas pelo

3.3.4.1. Preparo da dispersão de MWCNT em Polioliol

Para o preparo das dispersões de MWCNT em politetrametileno éter glicol, utilizou-se a faixa de concentração em massa de MWCNT apresentado na Tabela 3.1. Adicionou-se as massas de MWCNT e de politetrametileno éter glicol referentes à concentração desejada em um béquer e realizou-se a homogeneização com o auxílio de um bastão de vidro. Após essa etapa, a mistura foi processada em moinho de rolos com rotação de 300 rpm e espaçamento entre os rolos de 10 μm e 6 μm (traseiro e dianteiro, respectivamente). A homogeneização final é obtida após 10 ciclos de processamento. Em seguida a mistura foi colocada em estufa à 110°C para remoção de umidade (LOPES et al., 2013).

TABELA 3.1: Concentrações dos compósitos preparados.

Tipos de CNT	Concentração dos compósitos PU/ MWCNT (% em massa de MWCNT)	
	MWCNT	0,26
MWCNT-OX	0,26	0,60
MWCNT-TDI	0,26	0,60

3.3.3.2. Síntese do Pré-Polímero

Na síntese do pré-polímero, a reação foi realizada em um período de 210 min, que se iniciou com a adição da dispersão de póliol/MWCNT com diferentes concentrações (ou do póliol processado) ao 2,4-tolueno diisocianato (TDI). Para cada concentração de compósito desejada, foi usado um reator de vidro completamente fechado acoplado a uma bomba de vácuo e agitação constante de 180 rpm. Esse reator foi então levado a aquecimento em banho de glicerina a 60°C nos primeiros 30 min de reação. Após esse período aumentou-se a temperatura do banho de glicerina para 60°C. Completada 2 h de reação, adicionou-se o extensor de cadeia, (1.4-butanodiol) e aumentou-se a temperatura para 66°C, até o término da reação com 3 h e 30 min. Com o fim da reação o pré-polímero foi vertido em um recipiente com abertura maior e procede-se a desgaseificação, que foi feita por um período curto (pois durante a reação o produto foi constantemente desgaseificado).

3.3.3.3. Determinação do percentual de NCO livre no pré-polímero

A um erlenmeyer adicionou-se cerca de 0,66g de pré-polímero, 26,00mL de toluol e 26,00 mL de solução de di-n-butilamina (0,1mol.L⁻¹em toluol). A mistura foi agitada por 10 min. Após esse tempo acrescentou-se 60mL de álcool isopropílico e agitou-se o sistema por mais 10 min. Após esse período, adicionou-se 6 gotas de solução de indicador azul de bromofenol 0,1% e titulou-se a mistura com ácido clorídrico 0,6 mol.L⁻¹ (FIGURA 3.4). Com os valores de volume obtidos e com a equação abaixo obtém-se o percentual de NCO livre no pré-polímero. Esse controle é crucial pois determina a quantidade de agente de cura que será adicionada posteriormente.

$$\% \text{ de NCO} = \frac{[(B - V) \times 100 \text{ M} \times 0,0420]}{W} \times 100$$

Onde:

B = volume de HCl gasto para titulação do branco (mL).

V = volume de HCl gasto para titulação da amostra (mL).

M = concentração do HCl (mol.L⁻¹).

0,04206 = Peso miliequivalentes de grupo NCO.

W = massa de pré-polímero titulada, (g).

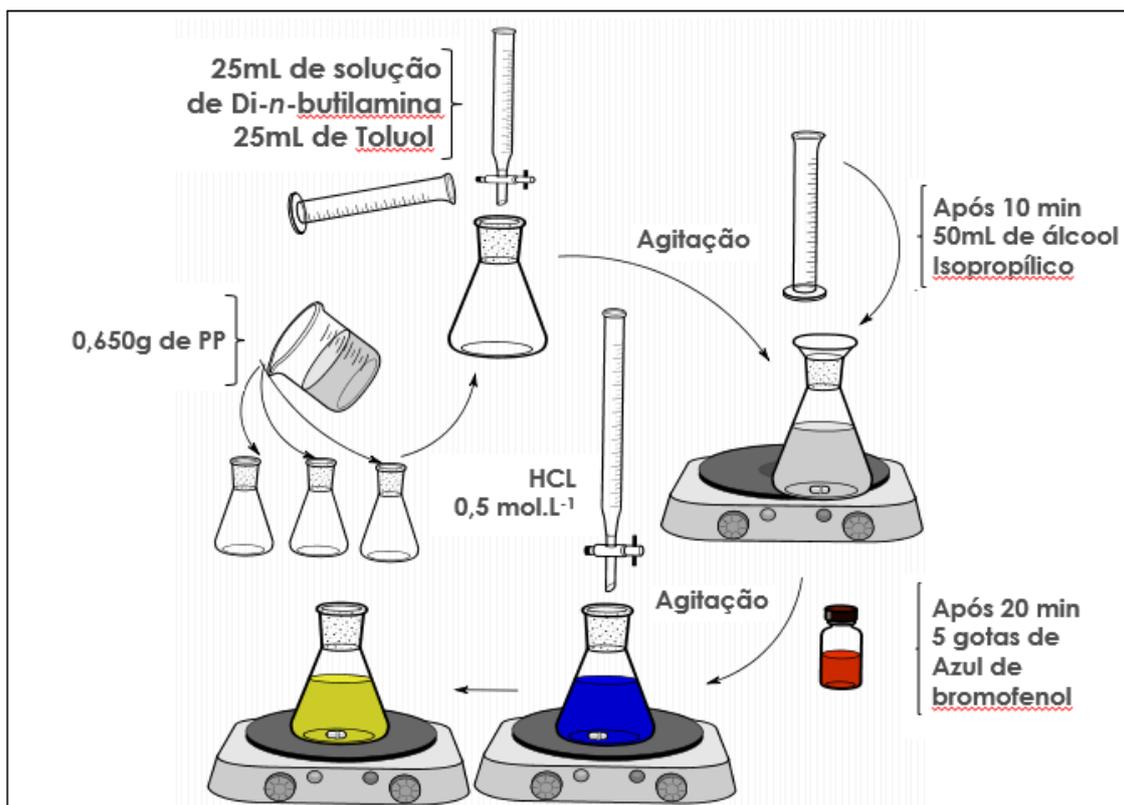


FIGURA 3.4: Esquema da titulação do pré-polímero.

3.3.3.4. Preparo do PUE e dos nanocompósitos PUE/ MWCNT

Nesta etapa o agente de cura no estado líquido foi adicionado ao pré-polímero, em uma proporção de aproximadamente 22,6% (m/m) em relação ao percentual de NCO livre no pré-polímero. Após a adição do agente de cura, a mistura foi submetida a agitação suave (feita com hélice lisa e espátula) com o propósito de promover a incorporação do MOCA ao pré-polímero. Essa agitação foi realizada por aproximadamente 36s. Em seguida, a mistura foi vertida em moldes e encaminhada para o processo de pré-cura por 10 h em estufa à 100°C e para a pós-cura por duas semanas em temperatura ambiente.

3.4. CARACTERIZAÇÕES

As técnicas empregadas para a caracterização dos materiais preparados foram:

3.4.1. Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em aparelho da *TA Instruments*, modelo TGA Q6000-IR do Laboratório de Materiais Poliméricos e Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG. As condições de análise foram: (i) temperatura na faixa de 20°C a 800°C, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 100mL.min⁻¹ e razão

de aquecimento de $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (para os nanotubos de carbono); (ii) faixa de temperatura 20°C a 800°C com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (para os materiais poliméricos).

3.4.2. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

As medidas de espectroscopia de absorção foram feitas por reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier, realizadas em um equipamento Bruker modelo Alpha. Os espectros foram coletados na região de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, com 32 acumulações. O equipamento utilizado é do Laboratório de Tecnologia Ambiental Coordenado pelo Professor Rochel M. Lago.

3.4.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada à temperatura ambiente utilizando um espectrofotômetro Renishaw com linha de excitação do laser de He-Ne ($632,8\text{nm}$) (do Laboratório de Tecnologia Ambiental Coordenado pelo Professor Rochel M. Lago) do Departamento de Química da UFMG. Os espectros coletados foram tratados para a correção da linha de base.

3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em equipamento *Quanta 200*, modelo *FEG-FEI 200*, localizado no Centro de Microscopia da UFMG, operando sob vácuo com o feixe de elétrons e com tensão de aceleração entre 6 e 30 kV. As amostras nanotubos de carbono foram dispersas em álcool etílico e levadas à ultrassom de banho por 6 min. Após, foram gotejadas 4 gotas da dispersão diretamente sobre uma grade de cobre com orifícios de *200 mesh*. As amostras de poliuretano e nanocompósitos foram crio-fraturados e dispostas em fita dupla-face de carbono previamente colada sobre o porta amostra. Em seguida foram metalizadas com uma camada de ouro de aproximadamente 3 nm de espessura em um metalizador fabricado pela Bal-Tec, modelo MD20.

3.4.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As micrografias de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram obtidas em um equipamento *FEI Tecnai G2*, localizado no Centro de Microscopia da UFMG, operando sob vácuo com feixe de elétrons (filamento de tungstênio) de 200 kV. As

amostras de nanotubos de carbono foram dispersas em álcool etílico e colocadas em ultrassom de banho por 6 min. Após, foram gotejadas 4 gotas da dispersão diretamente sobre uma grade de cobre com orifícios de 200 *mesh*. As amostras dos nanocompósitos foram preparadas utilizando a técnica de criomicrotomia para se obter filetes de espessura entre 1 a 10 μm . Posteriormente as amostras cortadas foram depositadas em uma grade de cobre com orifícios de 200 *mesh*.

3.4.6. Microscopia ótica (MO)

As imagens de Microscopia ótica (MO) foram feitas utilizando um microscópio Olympus modelo BX60F-3 localizado no Centro de Microscopia da UFMG, onde pode-se analisar o grau de dispersão dos nanotubos na matriz polimérica. As amostras foram preparadas logo após a mistura do pré-polímero e do agente de cura. Uma pequena quantidade da mistura foi depositada entre duas lamínulas e curadas como as demais amostras dos materiais poliméricos.

3.4.7. Ensaio mecânico de tração

Para a determinação das propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram realizados ensaios de módulo de elasticidade de acordo com a norma ISO 37 e tensão e alongamento na ruptura de acordo com a norma ASTM D 638. Para a realização dos testes os materiais poliméricos foram cortados de acordo com as normas e ensaiados em máquina de ensaio universal EMIC modelo DL10000 do Laboratório de Ensaio do Centro de Tecnologia em Nanotubos de Carbono no Parque Tecnológico de Belo Horizonte. Nos ensaios foi utilizada célula de carga de 100Kgf, velocidade de deslocamento de 600mm/min com extensômetro, à temperatura ambiente. Foram realizados no mínimo de 6 ensaios (6 corpos de prova) para cada nanocompósito e PUE.

3.4.8. Ensaio de resistência ao rasgamento

Os ensaios de resistência ao rasgamento foram realizados em máquina de ensaio universal EMIC modelo DL10000 do Laboratório de Ensaio do Centro de Tecnologia em Nanotubos de Carbono no Parque Tecnológico de Belo Horizonte. Foram realizados, no mínimo, 3 ensaios (3 corpos de prova) para cada nanocompósito e PUE. As análises foram feitas sem extensômetro, conforme a norma ISO 34 B, a velocidade do ensaio foi

de 600 mm/min e a medição da força de tração no corpo de prova foi feita utilizando célula de carga de 100 kgf.

3.4.9. Ensaio de dureza

As análises de dureza foram realizadas através de um Durômetro digital Shore D no Laboratório de Polímeros do Centro de Tecnologia em Nanotubos de Carbono no Parque Tecnológico de Belo Horizonte. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D 2240, a temperatura ambiente com os corpos de prova dispostos em uma bancada com superfície plana, horizontal e rígida. Na análise, o durômetro foi mantido em posição vertical normal a superfície do corpo de prova. Com isso foi aplicada pressão com a ponta de penetração do aparelho e os resultados registrados. Foram feitas 6 medidas para cada compósito com uma distância mínima entre os pontos de 6 mm.

3.4.10. Ensaio de Nanoindentação

As medidas de nanoindentação foram realizadas utilizando um nanoindentador da marca Asylum Research localizado no Centro de Microscopia da UFMG. As amostras de poliuretano e nanocompósitos foram analisadas conforme norma ISO 14677 (INTERNATIONAL STANDARD). As medidas foram feitas utilizando uma ponta Berkovich, com carga máxima de 200 μN com deformação controlada e profundidade de indentação variando de 640nm a 767 nm, por 12 s para carga e o mesmo tempo para descarregar. A área de indentação foi de 60 μm por 60 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 e Pharr descrito no Capítulo 1 (OLIVER; PHARRA, 1992)

CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ POLIMÉRICA

Neste trabalho utilizou-se como matriz polimérica o poliuretano termorrígido elastomérico (PUE) sintetizado a partir de especificações técnicas de um polímero de uretano líquido denominado ADIPRENE® L 167. A síntese do polímero foi feita via processo em duas etapas. Na primeira etapa, utilizou-se o Politetrametileno Éter Glicol (PTMEG 1000 - Massa molar 1000g.mol⁻¹) (FIGURA 4.1-a), 2,4-tolueno diisocianato (TDI - DESMODUR® T 100) (FIGURA 4.1-b) e 1,4-Butanodiol (BDO) (FIGURA 4.1-c) para a síntese do pré – polímero.

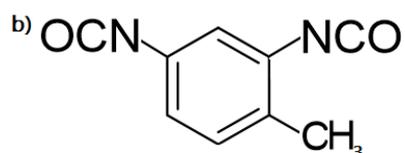
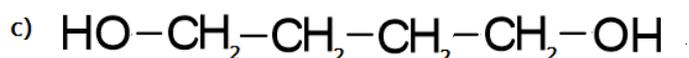
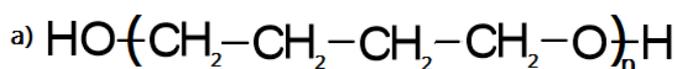


FIGURA 4.1: Formula estrutural dos materiais de partida a) Poliol PTMG-1000, b) TDI e c) BDO adaptadas das referências (ENGELS et al., 2013; VILAR, 2006).

A estrutura do pré-polímero obtido a partir da síntese é apresentada na FIGURA 4.2.

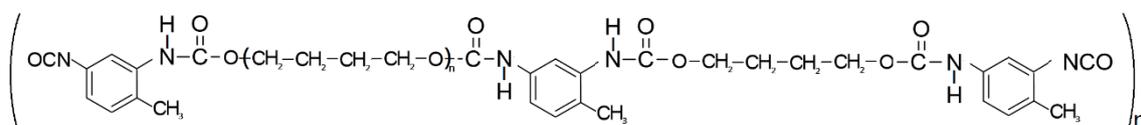


FIGURA 4.2: Estrutura do pré-polímero. Modificada da referência (LOPES, 2016).

Na etapa posterior, o Metileno-bis-orto-cloroanilina (MOCA) (FIGURA 4.3) foi adicionado ao pré-polímero, atuando como agente de cura. Na reação, utilizou-se uma proporção de isocianato maior que a de poliol (2:1) que faz com os grupos –NCO em excesso nas extremidades das cadeias gerem uma maior quantidade de ligações cruzadas alofanato e biureto, características desse tipo de poliuretano.

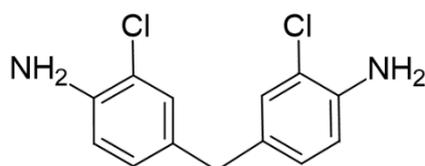


FIGURA 4.3: Formula estrutural do agente de cura MOCA

A caracterização dos materiais de partida foi realizada pelo grupo e é encontrada na literatura na tese “Preparação, Estudo da Estrutura e Propriedades Físico-Químicas de Compósitos Baseados em Poliuretanos Termorrígidos e Nanotubos de Carbono” do Dr. Magnovaldo Lopes. No trabalho, o autor faz a caracterização desses materiais por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (LOPES, 2016).

4.1. PERCENTUAL DE GRUPOS ISOCIANATO LIVRE NO PRÉ-POLÍMERO

A síntese do poliuretano termorrígido elastomérico é feita de acordo com as especificações técnicas do polímero ADIPRENE[®] L 167, que possui características como alta resistência à tração, à abrasão e compressão, ótimas propriedades a baixas temperaturas e resistência a solventes orgânicos. A produção desse poliuretano passa pela síntese de um pré-polímero com um percentual de –NCO livre de aproximadamente 6,4 %. Entretanto, com a incorporação de cargas para a produção dos nanocompósitos é esperada uma diminuição no percentual de grupos isocianato no pré-polímero, devido a interação dos nanotubos de carbono com esses grupos, o que provoca uma perda nas propriedades mecânicas finais do material. Pra evitar esse inconveniente foi feito um estudo das proporções de reagentes a serem utilizados e o estabelecimento de uma faixa de percentual de NCO livre para manter a relação NCO/OH de aproximadamente 2. As quantidades de reagentes utilizados no estudo bem como o percentual (teórico e obtido) de grupos NCO livres estão demonstrados na Tabela 4.1

TABELA 4.1: Quantidades de reagentes e percentuais de grupos isocianato livre no pré-polímero.

REAÇÃO	POLIOL (g)	TDI (g)	BDO (g)	% NCO Teórico	% NCO Obtido
1	130,88	66,69	6,92	7,90	7,63
2	130,81	68,47	6,94	8,04	7,74
3	130,84	66,32	6,82	7,87	7,60
4	130,78	66,30	6,82	7,87	7,87
6	130,79	66,30	6,86	7,87	7,70
REAÇÃO	POLIOL (g)	TDI (g)	BDO (g)	% NCO Teórico	% NCO Obtido
6	132,14	66,31	6,80	7,82	7,07
7	132,18	66,30	6,83	7,82	7,34
8	132,28	66,31	6,84	7,82	7,36
9	131,61	66,32	6,80	7,84	7,37

As 6 primeiras reações foram feitas com polioliol sem adição de carga, a partir da reação 6, o estudo foi realizado com polioliol acrescido de nanotubos para a produção de compósitos com teor de 0,6% (m/m) de MWCNT. Com a análise dos resultados foi estabelecida a proporção de reagentes a ser utilizada para a produção da matriz como sendo as utilizadas nas reações 4 e 6, para os compósitos com 0,6% (m/m) de MWNT como sendo as das reações 7 e 8 e para os com 0,26% (m/m) como sendo a da reação 9, bem como o teor de NCO estabelecimento na faixa de 7,2 - 7,8 como a ideal para a produção dos materiais. Neste Capítulo, serão apresentados os resultados da caracterização da matriz sem adição de carga que serviu como referência para a avaliação do efeito de diferentes cargas nas suas propriedades.

4.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro de absorção na região do infravermelho para a matriz polimérica PUE é apresentado na FIGURA 4.4. No espectro, pode-se observar as bandas correspondentes às vibrações de diferentes grupos presentes na matriz.

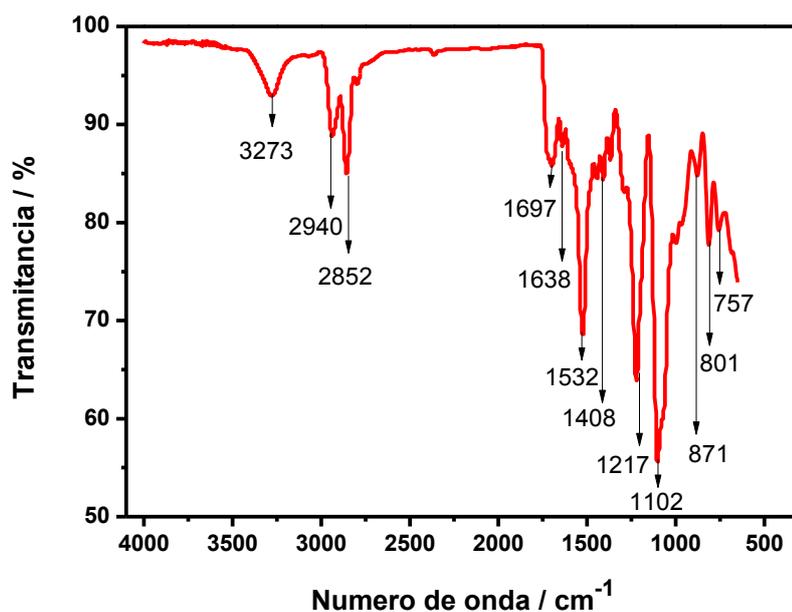


FIGURA 4.4: Espectro de Infravermelho das matrizes de PUE.

A banda de absorção em 3273 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico da ligação N-H em aminas secundárias de isocianatos aromáticos. Nesses espectros o estiramento do grupo N-H é afetado por ligações de hidrogênio entre segmentos rígidos (MISHRA et al., 2010; PÉREZ-LIMIÑANA et al., 2006; ZHENG; OZISIK; SIEGEL, 2006). As bandas observadas em 2940 cm^{-1} e 2862 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação C-H, a primeira devido a ligação em carbonos de anel aromático e a segunda de ligações em carbonos alifáticos primários e secundários formando ligação com grupo carbonila. Em 1697 cm^{-1} encontra-se o sinal atribuído a deformação axial das ligações C=O de amidas secundárias e indica a ocorrência de ligações de hidrogênio ordenadas entre os grupos uretano (MISHRA et al., 2010; OTTS; URBAN, 2006; PÉREZ-LIMIÑANA et al., 2006). A banda em 1638 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações C=O participando de ligação de hidrogênio. A banda centrada em 1632 cm^{-1} é conferida à deformação simétrica da ligação N-H de amida primária e estiramento da ligação C-N, referentes aos grupos ureia e uretano, respectivamente. O aumento da intensidade dessas bandas indica um aumento na proporção de NCO/OH e conseqüentemente, acréscimo no número de ligações cruzadas (OTTS; URBAN, 2006). Em 1408 cm^{-1} , observa-se o sinal característico de deformação angular de carbono secundário adjacente a carbonila. O sinal em 1217 cm^{-1} é atribuído ao estiramento simétrico das ligações C-O de éteres de

poliuretano a base de poliálcool poliéter (PATTANAYAK; JANA, 2006; SEYMOUR; ESTES, 1970). A banda em 1102 cm^{-1} é atribuída à deformação axial da ligação C-O-C, característica de éteres alifáticos (GORNA; GOGOLEWSKI, 2002). As bandas em 801 e 767 cm^{-1} são devidas a H isolado em anel aromático e à deformação angular da ligação C-H de três hidrogênios adjacentes de anéis aromáticos trissubstituídos dos isocianatos, respectivamente (SILVERSTEIN; DAVID; WEBSTER, 2006). A ausência de bandas entre $2.276 - 2.260\text{ cm}^{-1}$, características de grupos isocianatos, pode ser um indicativo de ausência de NCO livre e com isso um maior número de ligações cruzadas na estrutura.

4.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

O espectro Raman do poliuretano termorrígido elastomérico PUE, bem como as principais bandas associadas ao material, estão representados na FIGURA 4.6.

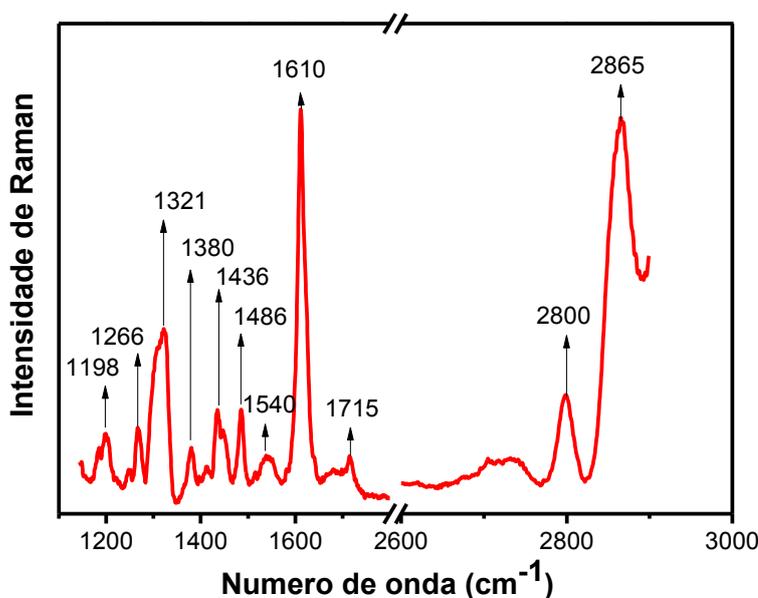


FIGURA 4.5: Espectro Raman da matriz PUE

Pode-se destacar as bandas em 2866 e 2800 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento simétrico da ligação C-H de alifáticos. As bandas em 1727 e 1716 cm^{-1} correspondem aos grupos carbonila livre participando de ligação de hidrogênio, respectivamente (FERRY; JACOBSSON, 1996; PARNELL; MIN; CAKMAK, 2003). A banda em 1610 cm^{-1} é atribuída ao modo de respiração de anel aromático (modo vibracional simétrico C=C) (FERRY; JACOBSSON, 1996). Em 1640 cm^{-1} pode ser observado estiramento da

estiramento ligação N-H de amida secundária. O sinal em 1486 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C=N. Nas bandas em 1436 e 1380 cm^{-1} tem-se a deformação das ligações de CH de CH_2 e CH_3 , respectivamente (OLIVEIRA et al., 2012). As bandas em 1321 e 1266 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento H-N de amina terciária. A banda em 1198 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-O-C (FERRY; JACOBSSON, 1996). O sinal em 1460 cm^{-1} correspondente ao estiramento simétrico de grupos isocianato livre não é observado na estrutura, em acordo com os resultados encontrados na análise de infravermelho (PARNELL; MIN; CAKMAK, 2003).

4.4. TERMOGRAVIMETRIA

A Termogravimetria foi realizada para analisar a estabilidade térmica e avaliar a degradação da matriz polimérica. As curvas de TG e DTG para o poliuretano termorrígido elastomérico sem adição de nanocarga estão representadas na FIGURA 4.6

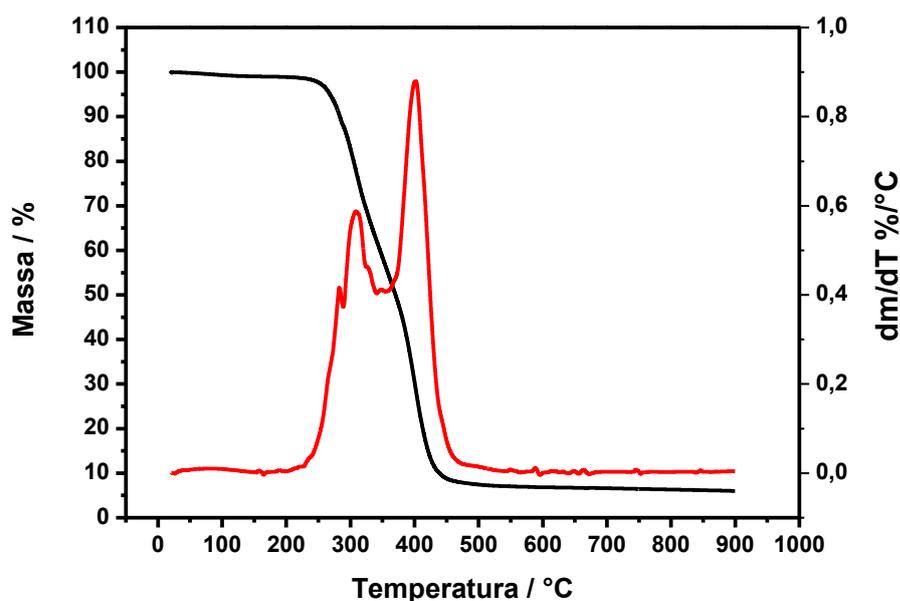


FIGURA 4.6: Curvas TG e DTG para o PUE sem adição de nanocarga.

Com a análise das curvas TG e DTG do poliuretano, pode-se perceber que a degradação desse polímero ocorre em pelo menos dois estágios, descritos na Tabela 4.2.

TABELA 4.2: Dados resumidos do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG.

Amostra	Estágio	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{máx} (°C) (DTG)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
PUE (7,8% de NCO livre)	1°	272,6	341,0	309,7	47,4	6,9
	2°	386,2	436,9	399,2	46,7	

De acordo com diversos autores, o processo de degradação térmica do poliuretano é altamente complexo. Devido à grande variedade de produtos gerados. Dados da literatura evidenciam pelo menos dois estágios de degradação de um poliuretano. No primeiro, ocorre a decomposição dos segmentos rígidos e envolve a clivagem das ligações C-O das uretanas, formadas pela associação do isocianato e extensor de cadeia, dando origem a aminas primárias, alquenos e dióxido de carbono (MONTEAVARO et al., 2006). Esse estágio é diretamente influenciado pela quantidade de segmentos rígidos presente na estrutura. Para o PUE a degradação dos segmentos rígidos tem início em 272,6°C e termino em 341,0°C. No segundo estágio, influenciado pelos segmentos flexíveis, acontece o mecanismo de “despolicondensação” em que o polioliol é degradado gerando álcoois (SHIEH et al., 1999; XIA; SONG, 2006). Na PUE sintetizada neste trabalho, esses estágios estão relacionados, com o termino do primeiro se sobrepondo ao início do segundo.

4.5. ENSAIOS MECÂNICOS

Nesta sessão serão apresentados os resultados dos ensaios mecânicos de tração, resistência ao rasgamento e dureza para as matrizes de poliuretano termorrígido elastomérico produzidas com diferentes teores de NCO livres.

4.6.1. Ensaio de tração

No ensaio de tração, o resultado é apresentado em uma curva de tensão em função da deformação. Através dessa curva é possível calcular o módulo de elasticidade, limite de resistência a tração (tensão na ruptura), alongamento percentual na ruptura, tenacidade, dentre outras propriedades. Uma curva típica de tensão x deformação para o poliuretano termorrígido elastomérico é apresentado na FIGURA 4.7.

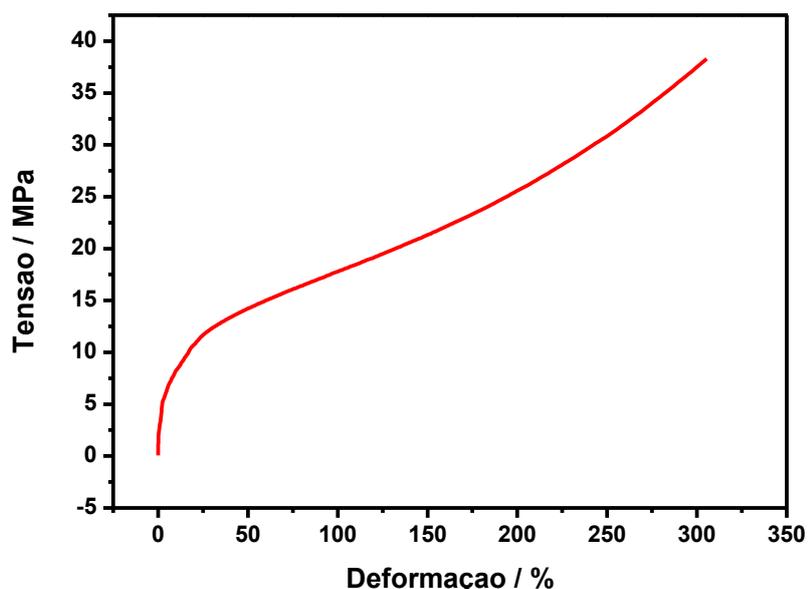


FIGURA 4.7: Gráfico de tensão em função da deformação para a matriz de PUE.

As propriedades mecânicas de poliuretanos são diretamente influenciadas pela morfologia das cadeias poliméricas. O comportamento mecânico de elastômeros nos ensaios de tração está relacionado ao tamanho da cadeia, a cristalinidade dos segmentos rígidos, interação entre as fases via ligações de hidrogênio, à possibilidade dos segmentos flexíveis se cristalizarem quando submetidos à deformação e à quantidade de ligações cruzadas na estrutura (MILLER et al., 1986). Para os poliuretanos termorrígidos elastoméricos sintetizados nesse trabalho, os valores médios e desvio padrão da média amostral para o módulo de elasticidade, limite de resistência à tração, tenacidade e alongamento percentual na ruptura são apresentados na Tabela 4.3. Para efeito de comparação foram utilizados os dados de um PUE obtidos da tese “Preparação, Estudo da Estrutura e Propriedades Físico-Químicas de Compósitos Baseados em Poliuretanos Termorrígidos e Nanotubos de Carbono” do Dr. Magnovaldo Lopes a partir de um pré-polímero com teor de NCO livre de 7,4%, que será nomeado como PUE 1 (LOPES, 2016)

TABELA 4.3: Propriedades mecânicas dos poliuretanos termorrígidos elastoméricos.

Amostra	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Tenacidade (J/m ³)
PUE 1 (7,4% de NCO livre)	36,9 ± 0,6	104,6 ± 2,4	320,3 ± 16,6	73,9 ± 6,4
PUE 2 (7,8% de NCO livre)	38,8 ± 0,6	178,6 ± 14,7	307,6 ± 7,1	68,8 ± 2,0

Com a análise dos dados percebe-se que a matriz PUE 1, com percentual de grupos NCO mais baixo, apresentou alongamento percentual e tenacidade mais altos que os apresentados pela matriz PUE 2, esses resultados podem ser explicados pelo maior número de ligações cruzadas contidas na matriz PUE 2 em relação a matriz PUE 1. Em contra partida, as ligações cruzadas conferem maior módulo de elasticidade e maior resistência à tração, uma vez que necessitam mais energia para serem quebradas.

4.6.2. Ensaio de resistência ao rasgamento

Os resultados obtidos para a resistência ao rasgamento para as matrizes PUE 1 e PUE 2, estão apresentados na Tabela 4.4.

TABELA 4.4: Resultados de resistência ao rasgamento dos poliuretanos termorrígidos elastoméricos.

Amostra	Resistência ao rasgamento (kN/m)
PUE 1 (7,4% de NCO livre)	76,1 ± 3,9
PUE 2 (7,8% de NCO livre)	110,2 ± 6,0

Pode-se perceber, que a matriz com maior percentual de grupos isocianato é 46% mais resistente ao rasgo que a matriz PUE 1. A resistência ao rasgamento é medida para poliuretanos com características elastoméricas de acordo com a normas ISO 34 Método B. Nesse ensaio, é determina a energia necessária para rasgar um material (com um corte prévio) a uma velocidade de separação específica. Para que ocorra o rompimento, deve-

se fornece energia para distender o poliuretano e propagar o corte. Essa distensão do material é relacionada às características viscoelásticas do poliuretano, portanto diretamente proporcional ao grau de interação entre as cadeias e conseqüentemente a quantidade de ligações cruzadas, devido ao número de grupos isocianato livres. Isso explica o melhor desempenho da matriz PUE 2 em relação a PUE 1.

4.6.3. Ensaio de dureza

Outra propriedade importante de se conhecer a respeito de um material é a dureza. Essa propriedade fornece a resistência à penetração, ou risco apresentada pelo material (VILAR, 2006). Os resultados das durezas encontradas para as matrizes PUE 1 e PUE 2, utilizando escala Shore D, estão apresentados na Tabela 4.6

TABELA 4.5: Resultados de dureza dos poliuretanos termorrígidos elastoméricos.

Amostra	Dureza (Shore D)
PUE 1 (7,4% de NCO livre)	61 ± 2
PUE 2 (7,8% de NCO livre)	64 ± 1

Com a análise dos dados fornecidos anteriormente, percebe-se que a matriz com menor teor de grupos NCO livre é a que apresenta maior dureza. De acordo com Vilar, quanto maior a interação intermacromolecular entre os segmentos rígidos e flexíveis de um poliuretano, maior a dureza desse polímero, desde que a segregação das fases seja mantida (VILAR, 2006). Entretanto, quando se leva em consideração que o aumento no teor de NCO livre é diretamente proporcional ao número de ligações cruzadas, com o aumento dessas, ocorre a diminuição da segregação das fases, como resultado dessa observação a PUE 1 apresenta dureza Shore D maior do que a PUE 2.

4.6. ENSAIO DE NANOINDENTACÃO

A técnica de nanoindentação foi realizada com o objetivo de se obter dados de sub-superfície (indentação de ~800 nm) como base de comparação com os obtidos por ensaios mecânicos convencionais. A FIGURA 4.8 mostra as curvas típicas de indentação para o PUE. No ensaio se obtém as curvas de carregamento versus descarregamento que foram utilizadas para calcular o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H), por meio

do método de Oliver-Pharr (OLIVER; PHARRA, 1992). Os valores médios para estas propriedades foram listados na Tabela 3.

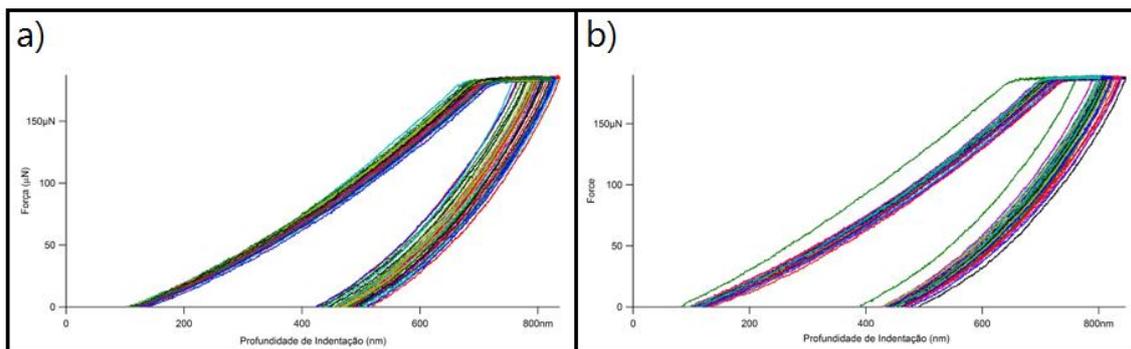


FIGURA 4.8: Curvas de nanoindentação para as amostras de poliuretano termorrígido elastomérico: a) PUE 1; b) PUE 2.

No ensaio se obtém as curvas de carregamento versus descarregamento que foram utilizadas para calcular o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H), por meio do método de Oliver-Pharr (OLIVER; PHARRA, 1992). Os valores médios para estas propriedades foram listados na Tabela abaixo.

TABELA 4.6: Resultados de nanoindentação para as amostras de poliuretano termorrígido elastomérico.

Amostra	Módulo de elasticidade /Mpa	Dureza/MPa
PUE 1 (7,4% de NCO livre)	183,8 ± 7,1	26,6±2,3
PUE 2 (7,8% de NCO livre)	167,8±6,3	21,3±1,4

Comparando os valores encontrados na nanoindentação com os obtidos via ensaio de tração percebe-se que os resultados para o módulo de elasticidade foram similares, confirmando essa propriedade da matriz polimérica. Já dureza não pode ser compara com as obtidas via ensaio mecânico por se tratar de escalas diferentes. Entretanto, assim como nos ensaios mecânicos, a matriz PUE 1 apresentou maior dureza em relação a PUE2.

Mesmo com algumas diferenças, no geral as matrizes de PUE apresentam alto módulo de elasticidade, ou seja, grande rigidez, porém sem perder as características elásticas. Que faz com que, seja um polímero requisitado na produção de peças de alto desempenho para diversos setores, como petrolífero, de mineração, etc.

CAPÍTULO 6 - CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização dos nanotubos de carbono empregados na síntese dos nanocompósitos. Os MWCNTs sintetizados no Laboratório de Nanomateriais (FIS/UFMG) foram submetidos a dois diferentes tratamentos químicos: a funcionalização de primeira geração, por tratamento ácido com o intuito de gerar grupos oxigenados na superfície dos tubos, e a funcionalização de segunda geração, onde grupos isocianatos foram adicionados aos grupos oxigenados gerados na primeira funcionalização (ZHAO et al., 2004). A funcionalização química de nanotubos de carbono por oxidação é um dos métodos mais usados para melhorar a adesão interfacial entre os nanotubos e a matriz por meio de grupos funcionais que são gerados, melhorando o desempenho mecânico do sistema (KARABANOVA, 2012). Em contrapartida espera-se, que a inserção de grupos isocianatos às paredes dos nanotubos ocasione uma interação ainda maior entre a carga e a matriz de poliuretano. Diferentes técnicas foram utilizadas na caracterização desses nanotubos modificados e não modificados.

5.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A análise de espectroscopia na região do infravermelho é utilizada na determinação de bandas correspondentes as vibrações de diferentes grupos funcionais presentes ao longo do nanotubos funcionalizado em comparação aos não modificados. Os espectros de infravermelho para os nanotubos modificados e não modificados podem ser vistos na FIGURA 6.1

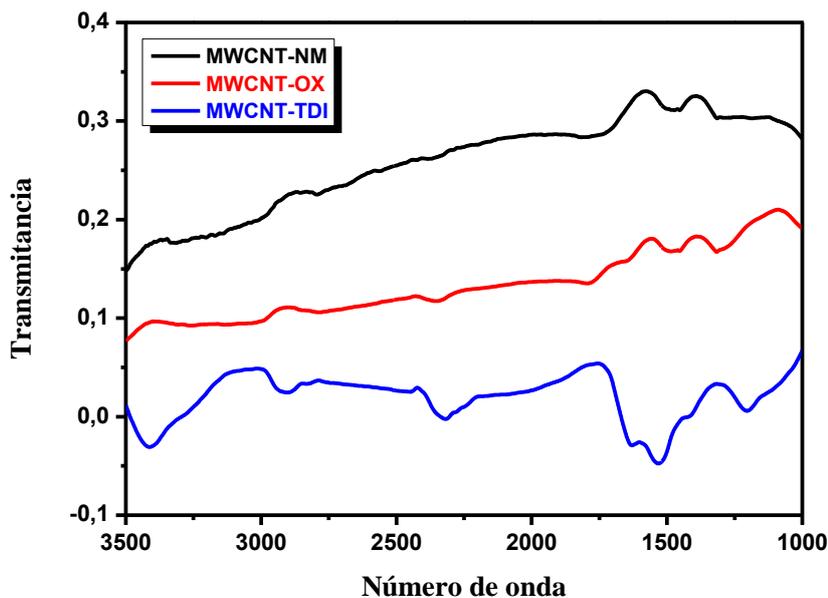


FIGURA 6.1: Espectro de Infravermelho dos nanotubos de carbono não modificados e modificados com grupos oxigenados e isocianato.

Analisando a FIGURA 6.1 pode-se observar a banda de absorção em 1660 cm^{-1} , observada em todas as amostras, é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C=C própria da estrutura hexagonal dos nanotubos (ZHAO et al., 2004). Para a amostra de MWCNT-OX pode-se verificar uma banda em, aproximadamente, 1713 cm^{-1} característica do estiramento assimétrico da ligação C=O e outra banda em 1209 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C-OH, características de grupos carboxílicos (KUZMANY et al., 2004; NASEH et al., 2009; OSORIO et al., 2008). No espectro dos nanotubos modificados pela inserção de grupos isocianato, pode-se perceber banda característica do grupo amida em 1640, sendo a presença do grupo amida confirmada por outra banda intensa em 1620 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico da ligação C-N. Outra importante banda de absorção é visualizada em aproximadamente, 2300 cm^{-1} correspondente ao estiramento simétrico da ligação NC=O característica de grupos isocianatos, o que indica a presença desses grupos ligados covalentemente às paredes dos nanotubos de carbono.

5.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para a caracterização de materiais constituídos de carbono, permitindo a identificação dos tipos de ligações existentes e com isso obter informações sobre o estado de desordem da rede cristalina desses materiais (DRESSELHAUS; JORIO; SAITO, 2010). Para a caracterização de

nanotubos de carbono é considerada uma ferramenta que possibilita a determinação de parâmetros estruturais como o diâmetro, quiralidade, natureza eletrônica (metálicos ou semicondutores) e o grau de ordenamento apresentado pelos tubos (HERBST, 2004; JORIO et al., 2003; XIA; SONG, 2006). Os nanotubos de carbono apresentam bandas características de primeira ordem chamadas de Banda D e Banda G e as bandas de segunda ordem Banda G' e Banda D' (JORIO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 2008; JORIO et al., 2003). A banda D, entre 1300-1400 cm^{-1} , dependente da frequência da energia da luz do laser usado, é associada a estruturas desordenadas, como carbonos amorfos ou nanotubos com estrutura cristalina defeituosa. A banda G provenientes dos modos vibracionais tangenciais, situada entre 1600 –1600 cm^{-1} , é associada aos estiramentos da ligação C-C tangente à superfície dos tubos. Essa banda é um indicativo da perfeição dos nanotubos, isto é, determina a integridade das ligações sp^2 . A proporção entre as áreas das bandas (A_D/A_G) ou a razão entre as intensidades dessas bandas (I_D/I_G) fornece o “parâmetro de qualidade”, isto é, a cristalinidade da estrutura, que indica a proporção de nanotubos com estruturas perfeitas em determinada amostra. Já a banda G' está relacionada à cristalinidade das paredes dos nanotubos e a Banda D' é um sobretom da banda D (DRESSELHAUS et al., 2006).

Na FIGURA 6.2 estão representados os espectros Raman dos nanotubos de carbono funcionalizados por tratamento ácido (MWCNT-OX) em comparação ao espectro dos nanotubos não modificado (MWCNT-NM).

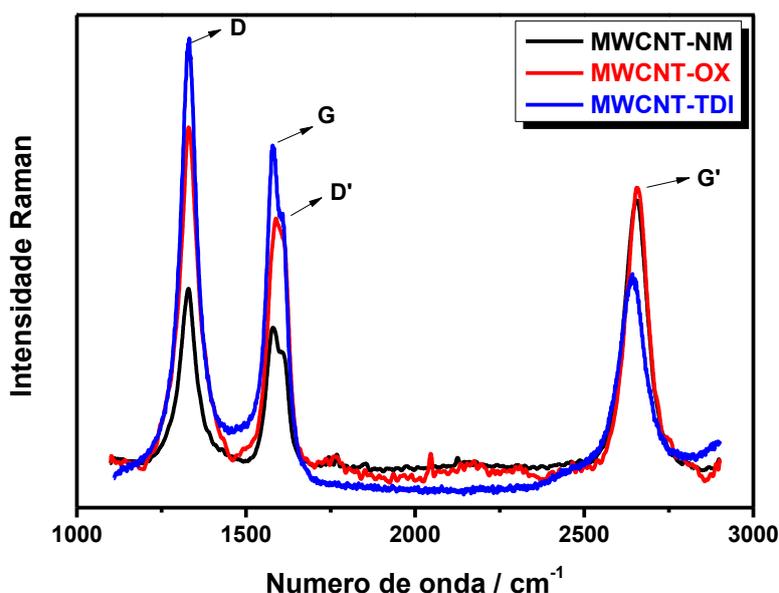


FIGURA 6.2: Espectro Raman dos nanotubos modificados e não modificados ($\lambda_0=633\text{nm}$).

No espectro Raman, pode-se observar a presença das quatro bandas características dos cm^{-1} nanotubos. Banda D em 1330 cm^{-1} , Banda G em aproximadamente 1686 cm^{-1} , banda G' em 2666 cm^{-1} e uma banda D' em aproximadamente 1610 cm^{-1} . Os valores específicos para as bandas de cada tipo de nanotubos bem como a proporção entre as intensidades das Bandas D e G estão apresentadas na Tabela 6.1.

TABELA 6.1: Dados obtidos dos espectros Raman dos nanotubos modificados e não modificados.

CNT	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda D' (cm^{-1})	Banda G' (cm^{-1})	Razão I_D/I_G
MWCNT-NM	1330	1680	1606	2666	1,01
MWCNT-OX	1330	1689	1612	2666	1,28
MWCNT-TDI*	1328	1673	1607	2648	1,27

O tratamento ácido da superfície dos nanotubos de carbono pode ser processo agressivo que leva à formação de defeitos na estrutura dos tubos, devido a introdução de grupos funcionais nos sítos defeituosos já existentes nos nanotubos e nos provocados pelo tratamento, induz à mudança de ligações de sp^2 para sp^3 (DRESSELHAUS et al., 2006; YEHA et al., 2007). Com essas mudanças, pode-se notar um aumento na intensidade da banda D em relação a banda G para os nanotubos funcionalizados, o que pode ser comprovado pela relação I_D/I_G apresentada na Tabela 6.1, devido ao aumento de defeitos na estrutura. (KIERAN MACKENZIE, OSCAR DUNENS, 2009).

5.3. TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica que tem sido muito empregada na caracterização de nanotubos de carbono. A análise termogravimétrica pode ser usada após a síntese dos CNTs para verificar a presença de diferentes formas alotrópicas de carbono (SWCNT, MWCNT, grafite e carbono amorfo) e de partículas do catalizador metálico empregado na síntese ou a degradação de grupos funcionais ou moléculas adicionados a superfície dos nanotubos, após tratamentos químicos. Os principais materiais carbonáceos encontrados em amostras de CNTs podem ser detectados em faixas específicas de degradação em atmosfera oxidativa, como exemplo pode-se citar as faixas entre 260 e 300°C para os carbonos amorfos, entre 390 e 430°C para os grafenos, entre 400 e 460°C para nanotubos de carbonos defeituosos e entre 670 e 730°C para MWCNTs (DATSYUK et al., 2008; TRIGUEIRO et al., 2007).

As curvas correspondentes às perdas de massa em função da temperatura (curvas TG) e suas derivadas em função da temperatura (curvas DTG) para as amostras de

nanotubos de carbono não modificados (MWCNT-NM), oxidados (MWCNT-OX) e funcionalizados com grupos isocianato são exibidas nas FIGURAS 6.4 e 6.6.

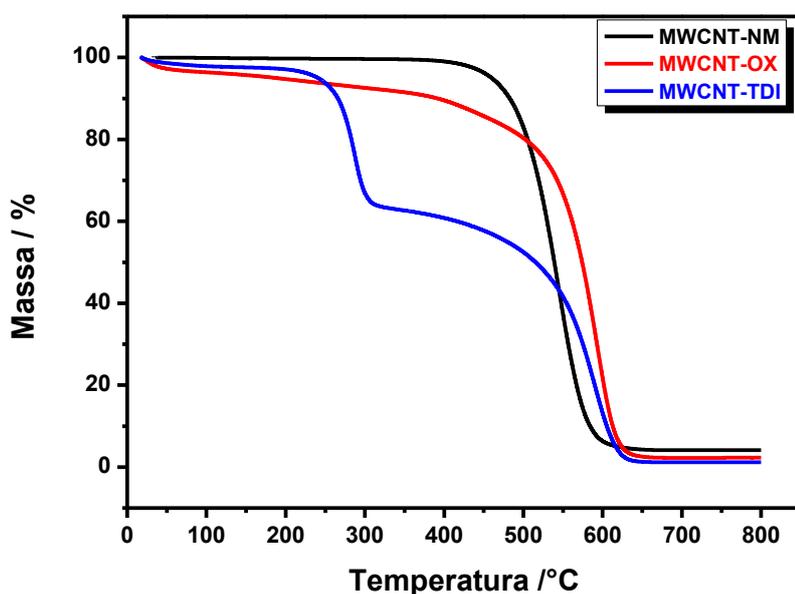


FIGURA 6.3: Curvas TG dos nanotubos modificados e não modificados.

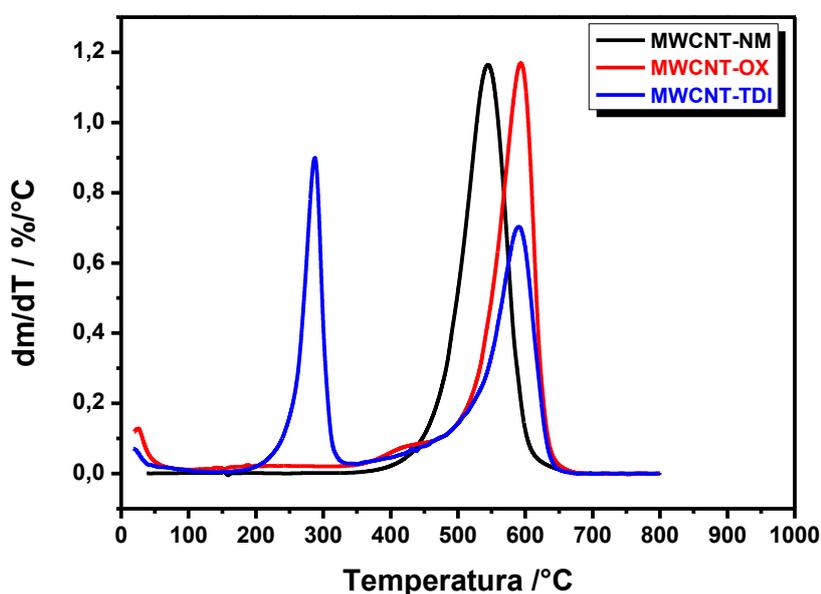


FIGURA 6.4: Curvas DTG dos nanotubos modificados e não modificados.

Pela análise das curvas TG e DTG do nanotubos não modificados pode-se observar apenas um estágio de degradação entre 410°C e 660°C, com perda de massa de 96%. Como o intervalo de perda de massa é amplo, não é possível descartar a presença de outras materiais de carbono, como carbonos amorfos e MWCNTs mais curtos e

defeituosos que degradam entre 400°C e 460°C. O resíduo de 4% confirma a pureza informada pelo Laboratório de Nanomateriais (FIS/UFMG).

Para os nanotubos oxidados (MWCNT-OX), uma primeira perda de massa é observada entre 120°C e 400°C, esta foi atribuída a eliminação de grupos funcionais ou moléculas ligada à superfície dos MWCNTs (SONG; ZHANG; MEN, 2007). Essa perda de massa foi considerada como “Grau de Funcionalização” dos nanotubos. O grau de funcionalização foi tomado na faixa de temperatura entre 120°C (para garantir que as perdas de massa correspondem a moléculas de água ou gases adsorvidos na amostra não fossem computadas), e 400°C antes do início da degradação dos nanotubos. O intervalo de perda de massa relacionado à degradação do MWCNT-OX é menor que o observado para os nanotubos não modificados, indicando a maior pureza da amostra (eliminação de carbonos amorfo e MWCT defeituosos). Isso também é verificado pelo aumento do máximo da DTG indicando nanotubos menos defeituosos (mais estáveis termicamente). Nessa amostra a pequena perda de massa entre 400°C e 460°C está associada à degradação de debris (fragmentos de carbono oriundos do processo de tratamento ácido) adsorvidos à superfície dos MWCNTs, conforme verificados em outros trabalhos do grupo.

Os nanotubos funcionalizados com grupos isocianato também apresentam dois estágios de degradação com máximos na curva DTG em 287°C e 691°C. De acordo com a literatura, o primeiro estágio está associado a degradação térmica da molécula 2,4-diisocianato de tolueno que foi inserida à superfície dos nanotubos (ZHAO et al., 2004). De acordo com Zhao e colaboradores, a degradação térmica de grupos isocianato livre ocorre por volta de 240°C, o que confirma a ligação covalente dos grupos isocianatos à parede dos nanotubos. Já o segundo estágio está associado à degradação térmica dos nanotubos de carbono (SONG; ZHANG; MEN, 2007; ZHAO et al., 2004). Na tabela 6.2 estão apresentadas as informações detalhadas da degradação oxidativa dos três tipos de nanotubos de carbono.

TABELA 6.2: Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG dos CNTs.

CNT	Estagio	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{máx} (°C) (DTG)	Grau de funcionalização (%)
MWCNT-NM	Único	302,6	689,9	646,3	-
MWCNT-OX	1°	120,0	400,0	120,6	7
	2°	332,6	689,6	696,6	-
MWCNT-TDI	1°	136,7	360,4	287,9	36
	2°	368,4	687,6	690,7	-

5.4. MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA

Na FIGURA 6.6 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os nanotubos de carbono não modificados (MWCNT-NM), oxidados (MWCNT-OX) e funcionalizados com grupos isocianato (MWCNT-TDI) em diferentes aumentos.

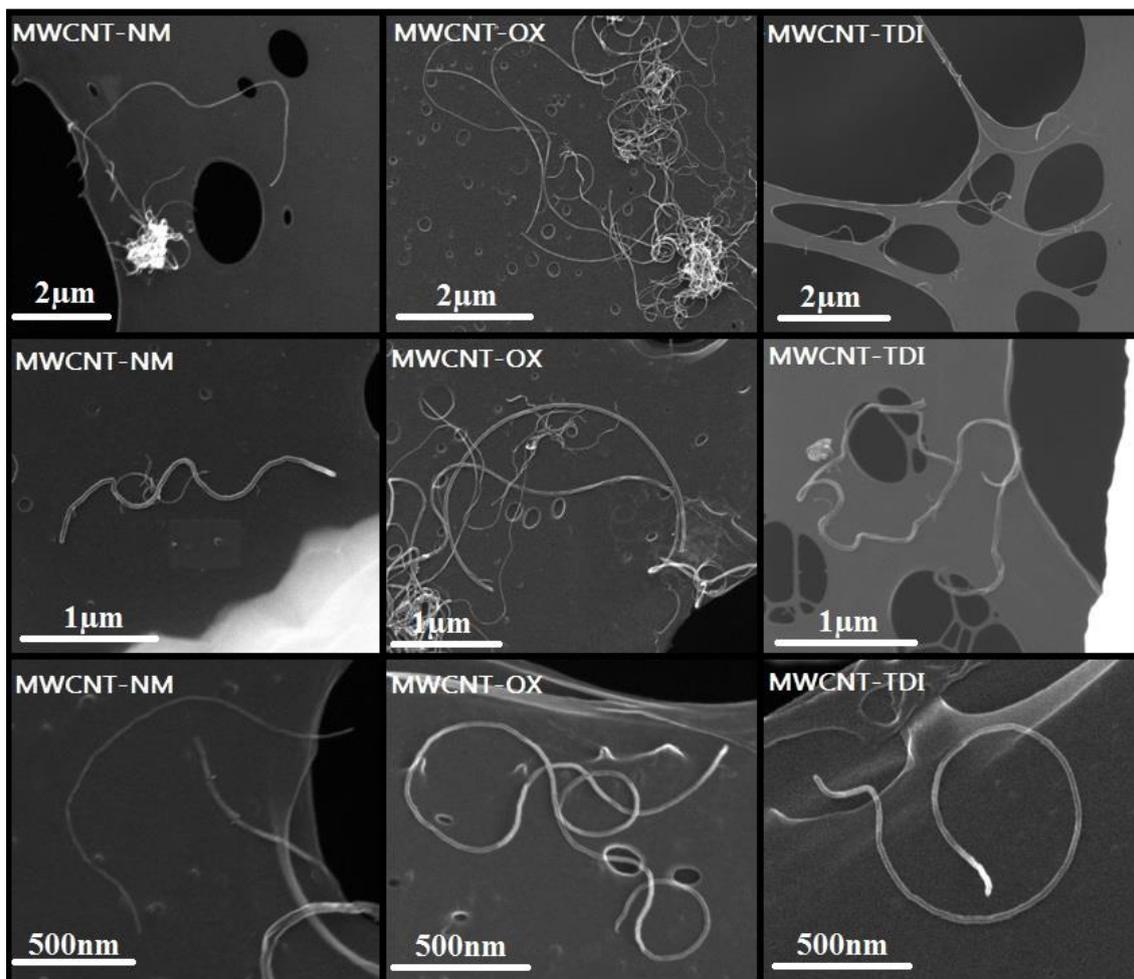


FIGURA 6.5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanotubos modificados e não modificados em diferentes aumentos.

Pode-se perceber pelas imagens que os MWCNT-NM estão mais agregados, sendo possível a visualização de alguns feixes e nanotubos isolados curtos. Já para os nanotubos funcionalizados, pode-se perceber uma diminuição dos agregados, podendo-se associar grande número de nanotubos em uma mesma área. Não foram verificadas impurezas, como partículas de catalisadores metálicos ou outras formas de carbono, o que corrobora os resultados obtidos por análise termogravimétrica, demonstrando a qualidade das amostras de nanotubos utilizados. Além da boa qualidade das amostras, as imagens

de MEV possibilitaram a medição dos comprimentos dos nanotubos. Na imagens 6.7 são apresentadas as distribuições de tamanho verificada em cada amostra.

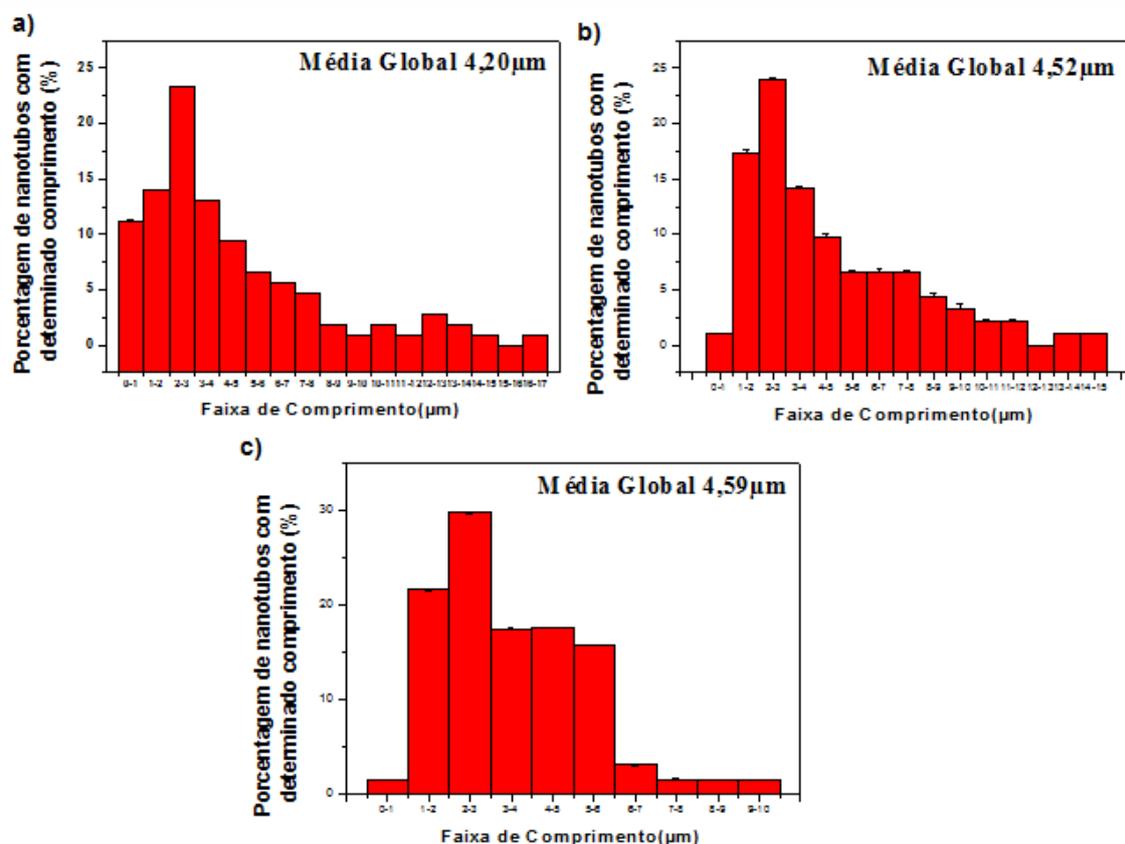


FIGURA 6.6: Percentuais de nanotubos de carbono em determinadas faixas de comprimento para a) MWCNT-NM b) MWCNT-OX c) MWCNT-TDI.

Pelos dados obtidos das imagens, pode-se verificar que os nanotubos sintetizados no Laboratório de Nanomateriais (FIS/UFMG) possuem ampla distribuição de comprimento, de poucos microns até cerca de 17μm, mas com predominância na faixa de 1-6μm em todas as amostras. A metodologia de modificação da superfície com tratamento ácido desenvolvida pelo grupo não ocasionou quebra significativa nos nanotubos, introduzindo cerca de 7% de grupos oxigenados à superfície. De fato, com o processo de lavagem/neutralização houve remoção significativa da menor faixa de comprimento (0 - 1μm) que é provavelmente a fração mais defeituosa, como indicado pela análise termogravimétrica. Assim como na oxidação dos CNTs, a posterior introdução de grupos isocianato à superfícies dos nanotubos não modifica drasticamente a estrutura dos nanotubos. De fato, a manutenção da razão de aspecto dos nanotubos e a inserção de grupos funcionais é essencial para o reforço mecânico nos compósitos poliméricos.

5.5. MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas com o intuito de analisar o efeito dos tratamentos químicos na superfície dos nanotubos. Por meio das imagens (FIGURA 6.8), pode-se perceber que as paredes das amostras de MWCNT-OX e MWCNT-TDI não apresentaram alterações significativas após os processos de modificação química.

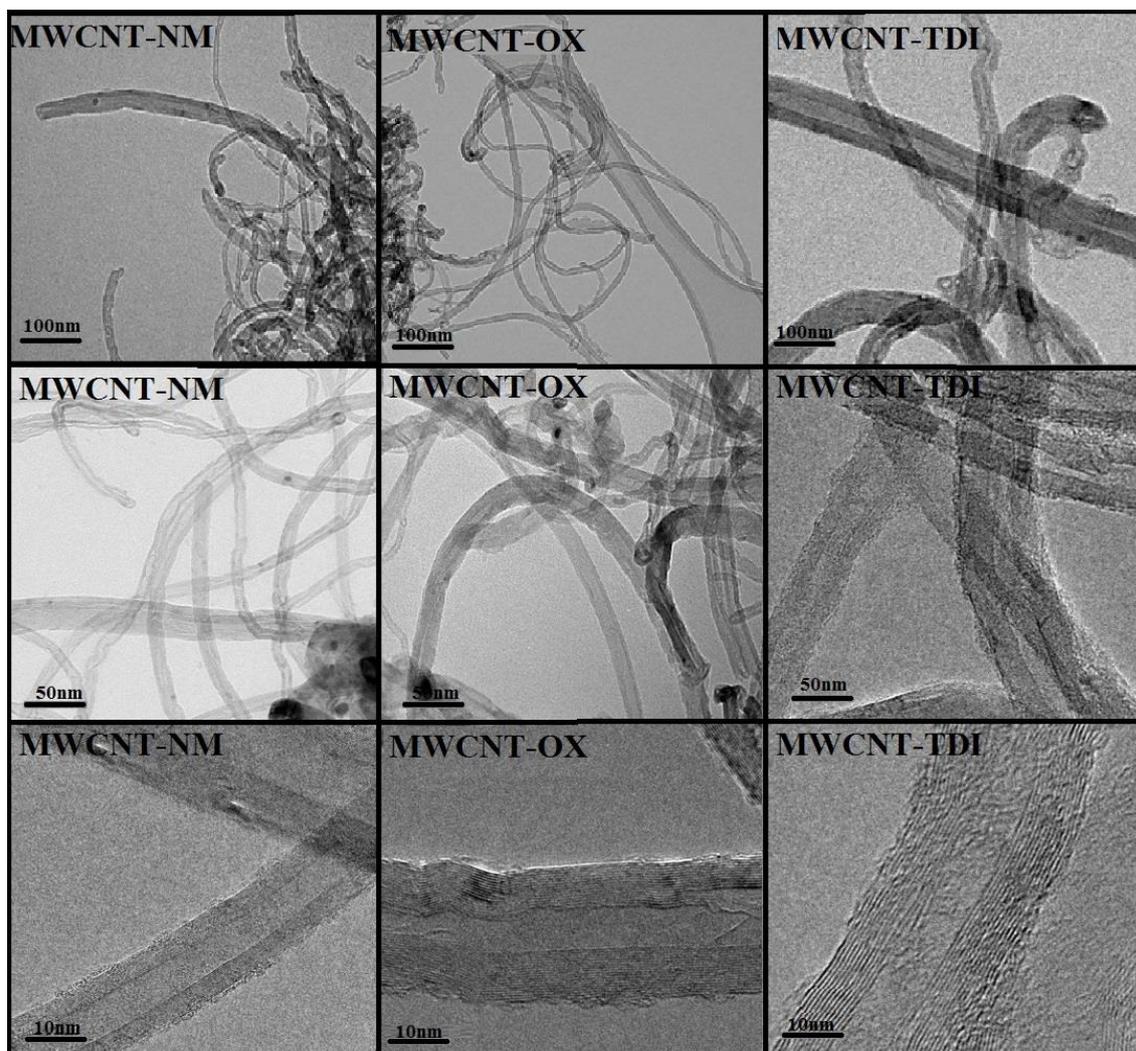


FIGURA 6.7: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MEV) dos nanotubos modificados e não modificados

Através das imagens de MET foi possível medir o diâmetro dos nanotubos de carbono nas amostras, os resultados obtidos se encontram na FIGURA 6.9.

Os resultados obtidos, tanto as imagens quanto os valores dos diâmetros, corroboram com os que foram observados a partir das imagens de MEV. Os tratamentos químicos, embora tenham inserido grupos funcionais na superfície dos tubos não ocasionaram o rompimento das camadas mais externas, preservando ao máximo a estrutura dos nanotubos.

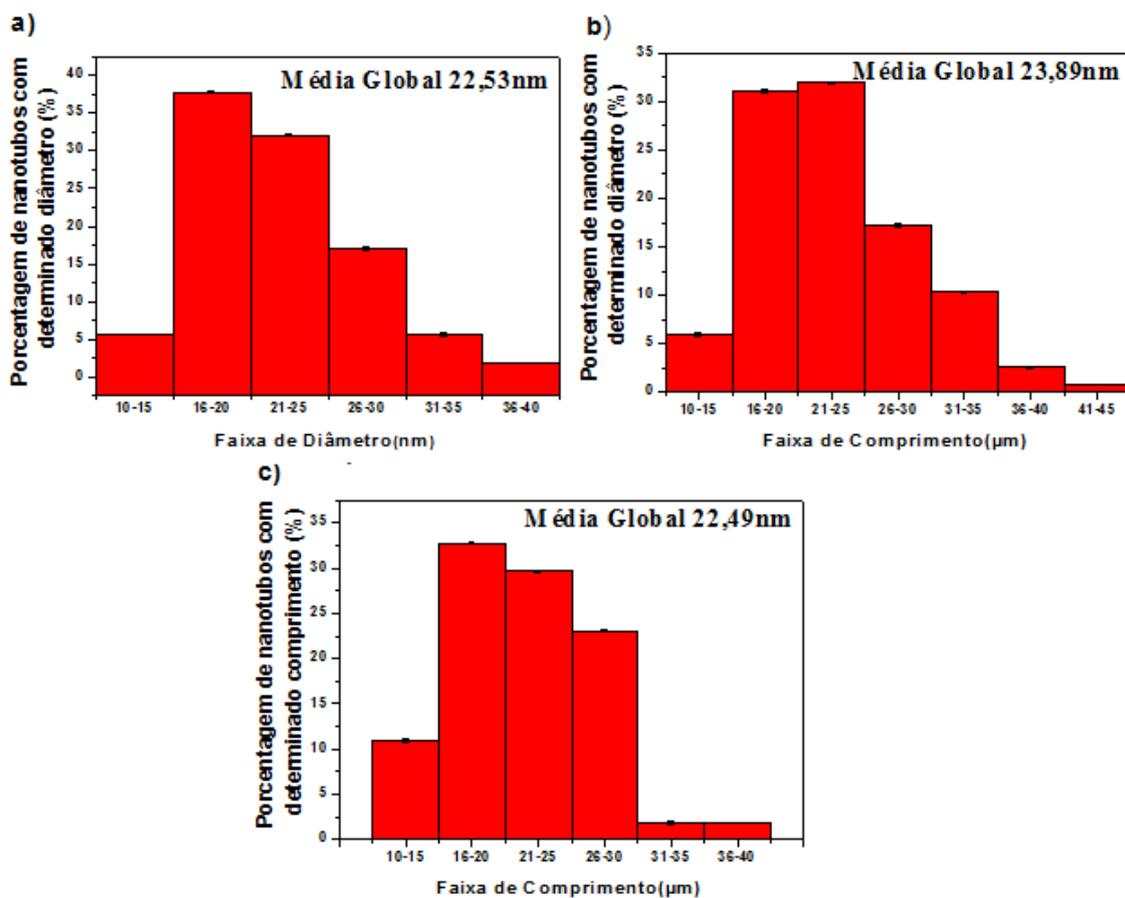


FIGURA 6.8: Percentuais de nanotubos de carbono em determinadas faixas de diâmetro para a) MWCNT-NM, b) MWCNT-OX, c) MWCNT-TDI.

De acordo com a literatura, o tratamento ácido da superfície de nanotubos é um processo agressivo que causa à abertura das extremidades e/ou destruição das paredes mais externas dos nanotubos (PAN; BAO, 2008; WANG et al., 2008) NASEH et al., 2009). Entretanto, a metodologia desenvolvida pelo grupo de Matérias Polimérico e Multicomponentes, utilizada no presente trabalho, é bastante eficaz na modificação da superfície dos nanotubos sem causar danos significativos, o que pode ser observado pelas imagens de MEV e MET, podendo ser usada em grande escala (CASTRO, et al, 2014).

CAPÍTULO 6 – CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos nanocompósitos preparados a partir da matriz de poliuretano termorrígido elastomérico e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) não modificados e modificados quimicamente, visando à melhoria das propriedades térmicas e mecânicas da matriz polimérica. A preparação dos nanocompósitos passou pela metodologia descrita no Capítulo 3. Nesses procedimentos, utilizou-se o mesmo lote de MWCNT fornecido pelo Laboratório de Nanomateriais do departamento de Física da UFMG. Todos os compósitos preparados foram caracterizados por diversas técnicas na tentativa de correlacionar as propriedades com a estrutura obtida.

6.1. PREPARO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A obtenção de nanocompósitos com distribuição o mais homogênea possível da carga é de fundamental importância para obter melhorias nas propriedades da matriz polimérica. Com isso, a produção de boas dispersões no estado líquido (suspensões) é o primeiro passo a se levar em consideração. As suspensões de nanotubos de carbono em polioliol foram preparadas com as concentrações de 0,47% e 0,94 % (m.m⁻¹) para a preparação de compósitos com concentração final de 0,26% e 0,60%, em massa, respectivamente, para os três tipos de nanotubos utilizados, MWVNT-NM, MWCNT-OX e MWCNT-TDI. As quantidades de politetrametileno éter glicol e CNTs utilizados são apresentados na Tabela 6.1

TABELA 6.1:Quantidades de reagentes utilizados para a preparação de compósitos com diferentes concentrações.

Concentração do compósito PU/CNT (% m/m)	Poliol (g)	CNT (g)
0,26	183,76	0,86
0,60	183,76	1,73

Com as quantidades de reagentes definidas, os CNTs foram adicionados ao polioliol (FIGURA 6.1a). Pela FIGURA 6.1.b, pode-se perceber que a mistura mecânica não é o suficiente pra promover a dispersão da carga no polioliol devido à grande quantidade de agregados, tanto nas amostras contendo nanotubos modificados, quanto naquelas onde foram utilizados MWCNTs não modificados.



TABELA 6.1. a) adição dos CNTs ao polioli, b) suspensão obtida após mistura mecânica dos CNTs com polioli.

Com isso, o emprego de um procedimento que forneça energia suficiente para a quebra dos agregados é necessário. Com esse objetivo, a mistura foi processada em moinho de rolos com espaçamento entre os rolos de 10 e 6 μm (traseiros e dianteiros, respectivamente) e rotação de 300 rpm por 10 ciclos (FIGURA 6.2), como descrito no método desenvolvido por Lopes e colaboradores (LOPES et al., 2013).



FIGURA: 6.2: Processamento da mistura polioli/CNT em moinho de rolos (LOPES et al., 2013).

Após os 10 ciclos de processamento, a suspensão apresentou aspecto visual homogêneo, FIGURA 6.3. As suspensões preparadas foram levadas a estufa a 110°C para eliminação de umidade e então utilizadas na síntese do pré-polímero. Durante esse período não foi observada

deposição dos nanotubos, o que mostra que as suspensões se mantiveram estáveis por, no mínimo, 24h.



FIGURA: 6.3: Suspensão de CNTs em polioliol após processamento em moinho de rolos

No processo de síntese do pré-polímero, a temperatura e umidade devem ser controladas no intuito de evitar reações paralelas entre grupos isocianato em excesso e vapor d'água, o que altera consideravelmente o teor de grupos NCO livre, e com isso, as propriedades finais do compósito.

Como já discutido, a proporção entre os grupos isocianato e polioliol é fundamental para a obtenção de poliuretanos com as propriedades desejadas. O poliuretano elastomérico sintetizado nesse trabalho possui módulo de elasticidade bem alto (na ordem de 200MPa) por ser utilizado no preparo de peças para aplicação no setor de exploração *off shore*, como por exemplo, restritores de torção (ENGELS et al., 2013) . Para que o polímero apresente as propriedades mecânicas desejadas, as condições de processamento e quantidade dos reagentes foram desenvolvidas para que o teor de NCO livre do pré-polímero estivesse na faixa de 7,2 a 7,8. Assim, após a reação de formação do pré-polímero, a determinação do percentual de grupos NCO livres foi feita para todas as amostras utilizando o procedimento discutido na metodologia no item 3.3.3.3 do Capítulo 3. Essa determinação serviu de parâmetro para a realização da segunda etapa de reação, tanto para a determinação da quantidade de agente de cura a ser utilizada quanto para estimar a quantidade de ramificações do material final. Na Tabela 6.2 pode-se observar os percentuais de grupos NCO livres, tanto teóricos quanto aqueles obtidos experimentalmente para todas as amostras produzidas.

TABELA 6.2: Percentual de NCO livre no pré- polímero produzido e da referência utilizada.

AMOSTRA	% NCO TEÓRICO	% NCO PRÁTICO
Pré-PUE 1*	7,6	7,4
Pré-PUE 2	7,9	7,8
Pré-PUE / MWCNT-NM 0,26%	7,9	7,1
Pré-PUE / MWCNT-NM 0,60%	7,9	7,2
Pré-PUE / MWCNT-OX 0,26%	7,9	7,2
Pré-PUE / MWCNT-OX 0,60%	7,9	7,3
Pré-PUE / MWCNT-TDI 0,26%	7,9	7,2
Pré-PUE / MWCNT-TDI 0,60%	7,9	7,1

* (LOPES, 2016)

Pode-se observar que a inserção da carga modifica o teor de NCO livre. Isso traz impacto nas propriedades do material final. Para contornar esse problema, as condições de processamento foram otimizadas para que o pré-polímero preparado com as suspensões polioliol/MWCNT permanecesse com o teor de NCO livre descrito anteriormente.

Após a determinação das quantidade de agente de cura a ser utilizada procedeu-se a segunda etapa da reação e moldagem do material, seguido da cura e pós-cura. Na FIGURA 6.4 são apresentados os materiais curados e cortados no formato de corpos de prova para serem utilizados nos ensaios mecânicos.

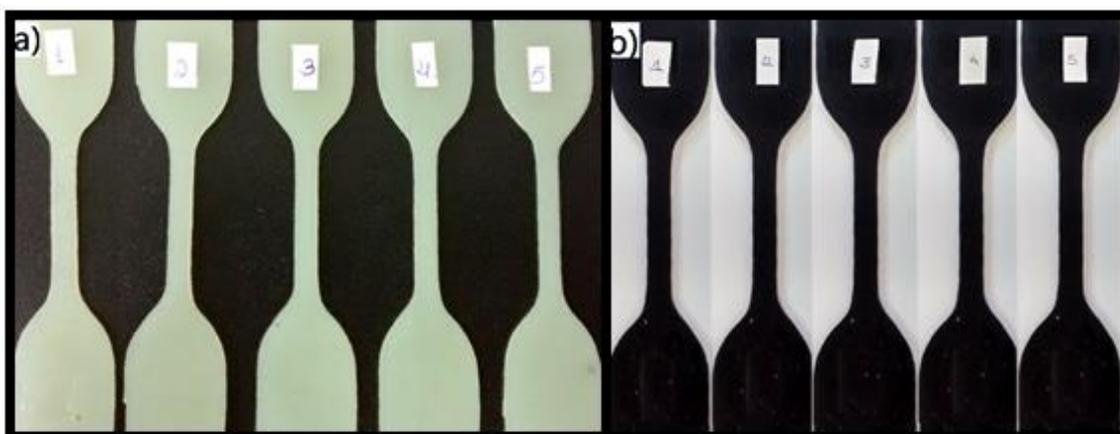


FIGURA 6.4: a) PUE sem adição de carga b) Exemplo de compósito preparado com o PUE pela adição de MWCNT-OX na concentração de 0,60 % em massa..

Os compósitos preparados foram caracterizados por diferentes técnicas para avaliar a estrutura obtida e realizar a correlação estrutura vs propriedades no intuito de compreender o efeito das diferentes cargas nas propriedades termo-mecânicas da matriz.

Como não houve diferenças significativas (nas análises de infravermelho e termogravimetria) entre as matrizes caracterizadas no Capítulo 4, serão apresentados apenas os resultados da matriz PUE 2.

6.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

6.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Para a averiguação de possíveis alterações estruturais provenientes da inserção de nanotubos de carbono modificados e não modificados, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho e os espectros obtidos para os compósitos produzidos são apresentados nas FIGURA 6.6.

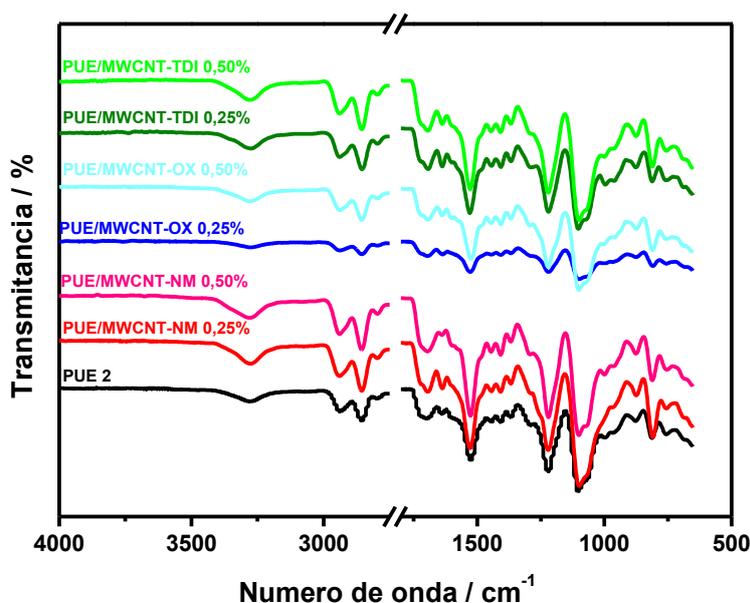


FIGURA 6.5: Espectros de infravermelho dos compósitos em comparação com a matriz polimérica.

Para melhor visualização e comparação, as principais frequências e respectivos modos vibracionais, tanto da matriz polimérica quanto dos nanocompósitos foram apresentados na Tabela 6.3.

TABELA 6.3: Principais modos vibracionais observados na matriz polimérica e compósitos.

FREQUÊNCIAS (cm ⁻¹)							ATRIBUIÇÃO
A	B	C	D	E	F	G	
3276	3274	3279	3276	3278	3279	3279	ν N-H ligado
2940	2941	2939	2937	2939	2939	2939	ν C-H de aromático
2862	2863	2866	2866	2866	1864	3866	ν C-H de alifáticos
1697	1694	1696	1696	1693	1693	1694	δ C=O de amida 2°, com ligação de hidrogênio
1638	1637	1638	1636	1638	1638	1638	ν C=O de ureia, formando ligação de hidrogênio
1628	1631	1627	1627	1624	1629	1628	δ N-H simétrica; ν C-N, grupos ureia e uretano
1408	1406	1408	1408	1407	1407	1408	Deformação de carbono 2° adjacente a carbonila
1217	1218	1220	1219	1221	1220	1221	ν C-O-C de éteres de poliálcool poliéter
1102	1098	1101	1100	1100	1002	1100	2δ C-O-C axial, de éteres alifáticos

Sendo: A) PUE 2; B) PUE/MWCNT-NM 0,26; C) PUE/MWCNT-NM; 0,60 D) PUE/MWCNT-OX 0,26; E) PUE/MWCNT-OX 0,60; F) PUE/MWCNT-TDI 0,26; G) PUE/MWCNT-TDI 0,60.

Pelos espectros obtidos e valores apresentados na Tabela 6.3, percebe-se que as absorções características do PUE são observadas em todos os compósitos. São verificados pequenos deslocamentos nas bandas da carbonila e deformação C-O-C, o que pode ser um indício de interação nanotubo-matriz. Esses pequenos deslocamentos podem ser explicados pela baixa concentração de nanotubos de carbono adicionados. Nos espectros, pode-se observar bandas em aproximadamente 3276 cm⁻¹ que estão associadas ao estiramento simétrico da ligação de hidrogênio N-H (BARICK; TRIPATHY, 2010; XIONG et al., 2006, 2008); estiramento simétrico de C=O em aproximadamente 1696 cm⁻¹ (LAVALL et al., 2010; XIA; SONG, 2006); em aproximadamente 1626 que está associado ao estiramento simétrico em de ligações uretânicas C-N (BARICK; TRIPATHY, 2010; XIONG et al., 2008) e deformação angular C-O-C do poliéter em aproximadamente 1100 cm⁻¹ (GORNA; GOGOLEWSKI, 2002); associadas a estrutura da matriz. Deste modo, a partir destes resultados e do conhecimento de que há um baixo grau de separação de fases entre os domínios rígidos e flexíveis neste tipo de termorrígido, não foi possível indicar se a interação da nanocarga ocorre preferencialmente com os segmentos flexíveis ou rígidos da matriz.

Resultados parecidos foram observados em outros compósitos descritos na literatura. Lavall e colaboradores, prepararam compósitos com concentrações entre 0,01 e 1,0 % e

verificaram que apesar da melhoria das propriedades mecânicas, os dados de IV não mostraram de forma contundente a interação carga-matriz obtida (LAVALL et al., 2010).

6.2.2. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica útil para se analisar o efeito da presença dos nanotubos de carbono na estabilidade térmica e no processo de degradação da matriz de poliuretano. Nas FIGURAS 6.6 e 6.7 são apresentadas as curvas de TG e DTG, respectivamente, para os compósitos, bem como as da matriz polimérica, obtidas em atmosfera inerte de N₂.

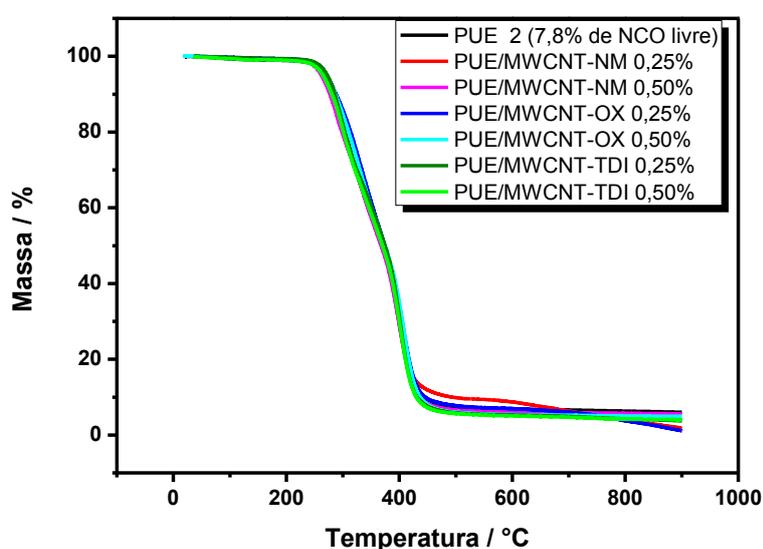


FIGURA 6.6: Curvas TG dos compósitos em comparação a matriz polimérica.

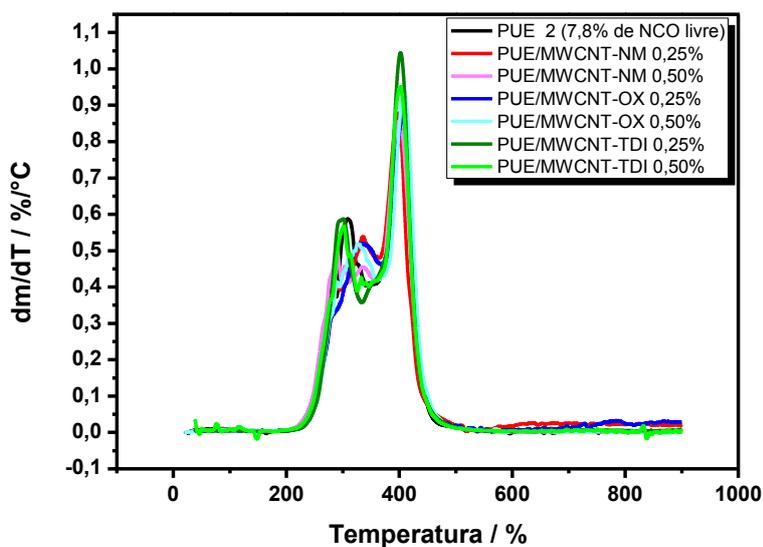


FIGURA 6.7: Curvas DTG dos compósitos em comparação a matriz polimérica.

Como discutido no Capítulo 4, o processo de degradação do poliuretano é bastante complexo (XIA, 2006). Avaliando as curvas de DTG obtidas da análise em atmosfera inerte, tanto para o PUE quanto para os compósitos produzidos, pode-se observar dois eventos diferentes, intimamente relacionados, relativos à degradação dos segmentos rígidos e flexíveis. Os dados obtidos a partir das curvas de TG e DTG podem ser observados na Tabela 6.4.

TABELA 6.4: Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG da matriz polimérica e dos compósitos.

Amostra	Estágio	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_{máx} (°C) (DTG)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
PUE 2	1°	276,4	339,7	308,7	49,8	6,4
	2°	392,8	431,4	401,0	43,8	
PUE / MWCNT-NM 0,26%	1°	277,7	341,6	336,6	49,4	7,6
	2°	386,9	421,2	397,6	43,1	
PUE / MWCNT-NM 0,60%	1°	276,2	339,6	288,6	47,1	4,4
	2°	384,2	426,7	398,6	48,6	
PUE / MWCNT-OX 0,26%	1°	279,7	341,6	332,6	49,0	7,4
	2°	393,44	429,6	406,7	43,6	
PUE / MWCNT-OX 0,60%	1°	276,8	342,2	326,9	64,4	4,6
	2°	393,2	430,9	408,2	41,1	
PUE / MWCNT-TDI 0,26%	1°	278,4	342,6	299,7	43,2	6,8
	2°	386,1	424,3	402,2	61,0	
PUE / MWCNT-TDI 0,60%	1°	279,6	340,7	301,2	49,0	6,3
	2°	386,63	426,8	401,4	44,7	

Com a análise das curvas TG e DTG e dos dados apresentados na Tabela 6.4 pode-se perceber que os nanotubos não exercem (para nenhuma concentração ou tipo de nanotubo) grande influência no mecanismo de degradação da matriz polimérica. Tanto a matriz quanto os compósitos apresentam uma perda de massa de aproximadamente 60% relacionada à decomposição dos segmentos rígidos e de aproximadamente 44% devido aos segmentos flexíveis, com resíduo de aproximadamente 6%. A partir da análise dos dados obtidos, pode-se concluir que a matriz polimérica demonstra elevada estabilidade térmica, visto que o início da degradação acontece a altas temperaturas. Essa excelente estabilidade térmica não é afetada pela inserção de pequenas quantidades (entre 0,26% e 0,60%) de uma carga nanométrica como os nanotubos de carbono. Essa é uma das vantagens da utilização de materiais nanoestruturados: possibilidade de alteração de

algumas propriedades da matriz sem efeito deletério para outras propriedades, como verificado para a estabilidade térmica da PUE empregada nesse trabalho.

Em dados da literatura pode-se encontrar resultados variados que apresentam aumento ou diminuição na estabilidade térmica de matriz de poliuretano pela adição de diferentes nanotubos de carbono. Xiong e colaboradores, trabalhando com diferentes matrizes de PU termorrígido (a base de poli(oxitetrametileno) glicol/tolueno diisocianato e polipropileno glicol/tolueno diisocianato) com até 2% (em massa) de MWCNT funcionalizados com grupo amino e MOCA, publicaram artigos em 2006 e 2008 descrevendo aumentos significativos na estabilidade dos nanocompósitos produzido (XIONG et al., 2006, 2008). Já Bikiaris e colaboradores, produzindo compósitos de nanotubos de carbono oxidados e matriz à base de polipropileno isotático, observaram diminuição significativa na estabilidade térmica da matriz. Os resultados obtidos pelo grupo, apontaram que o processo de degradação termo-oxidativa do polímero eram acelerado pela presença dos grupos oxidativos presente nos nanotubos.

6.2.3. Microscopias Ótica (MO)

A adição de cargas nanoestruturadas a uma determinada matriz polimérica, para o preparo de nanocompósitos, proporciona melhorias nas suas propriedades. Entretanto, entre outros fatores, essas melhorias apresentam dependência direta com o grau de dispersão destas cargas na matriz polimérica (MONIRUZZAMAN; WINEY, 2006). Com isso, é fundamental o estudo da distribuição dos nanotubos de carbono no polímero através de análises de imagens obtidas por diferentes técnicas e em diferentes escalas para a avaliação da qualidade da dispersão, da microestrutura formada e das características da interface nanotubo /polímero.

Uma das ferramentas utilizadas com esse propósito é a microscopia óptica (MO). A técnica propicia a avaliação da uma área milimétrica do filme polimérico, e com isso, a verificação da eficácia da dispersão dos nanotubos na matriz de poliuretano, uma vez que permite observar se há presença de agregados de CNTs, inferir sobre o número e tamanho dos mesmos (JUNG et al., 2010). Na FIGURA 6.8 são apresentadas as imagens de microscopia ótica obtidas a partir de filmes de espessura da ordem de 0,16 mm dos compósitos preparados com os três tipos de CNTs, nas concentrações de 0,26 e 0,60% (m.m⁻¹).

Comparando as imagens de MO, é possível observar uma melhora substancial na qualidade da dispersão dos nanotubos modificados, MWCNT-OX (FIGURA 6.8 b e e) e MWCNT-TDI (FIGURA 6.8 c e f) em relação aos MWCNT-NM (FIGURA 6.8 a e d), mais evidente nas amostras com maior concentração de MWCNT (0,60%, em massa).

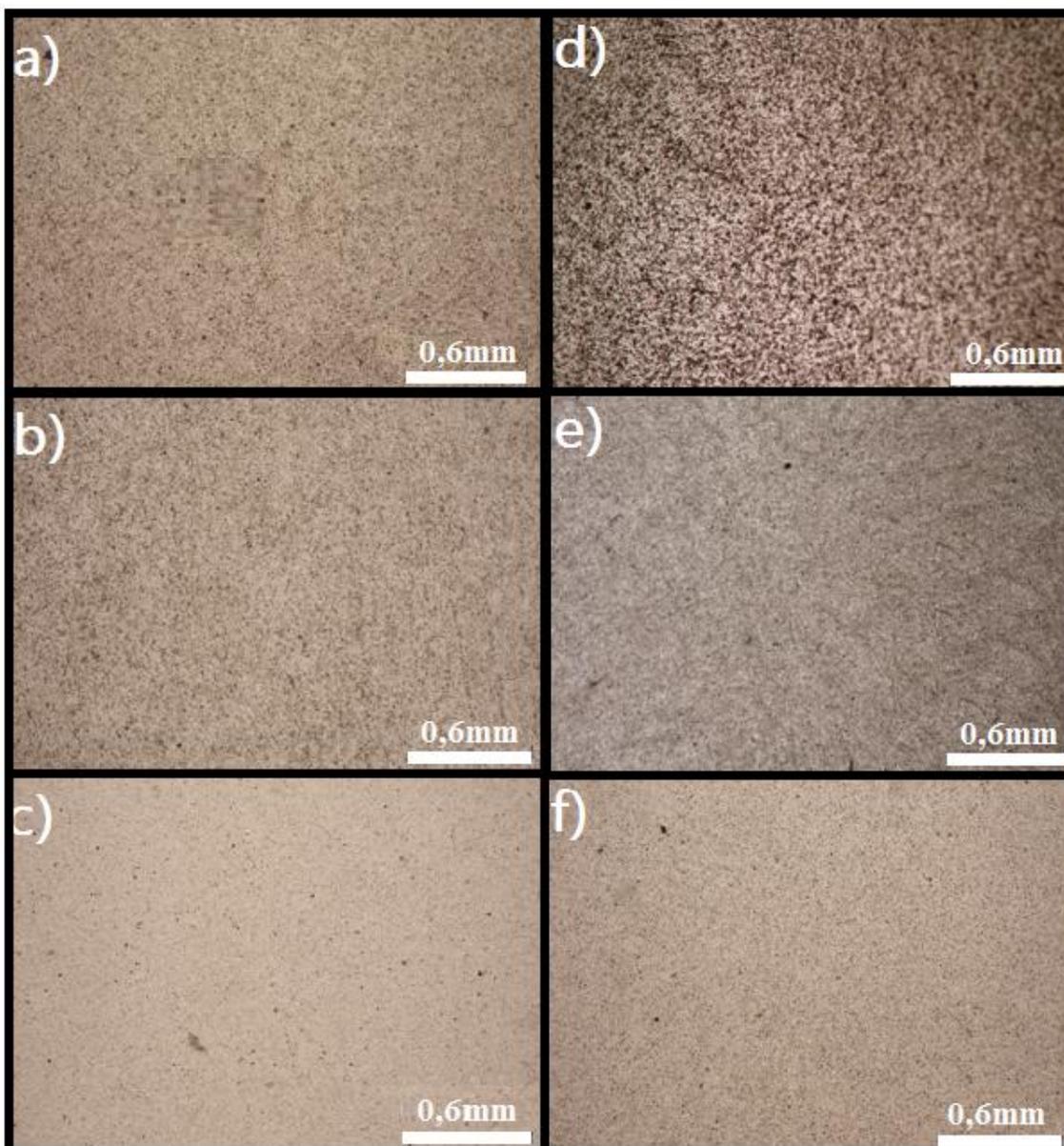


FIGURA 6.8: Microscopia ótica das amostras: a) PUE/MWCNT-NM 0,26 b) PUE/MWCNT-OX 0,26 c) PUE/MWCNT-TDI 0,26 d) PUE/MWCNT-NM 0,60 e) PUE/MWCNT-OX 0,60 f) PUE/MWCNT-TDI 0,60

Percebe-se uma diminuição no tamanho e quantidade dos agregados de nanotubos que pode ser justificada pela maior interação dos nanotubos funcionalizados com a matriz polimérica, proporcionando uma melhor dispersão da carga na matriz. Isso mostra que com as etapas de reação para a síntese de pré-polímero e cura não houve grande reagregação dos nanotubos de carbono, ao menos para as amostras funcionalizadas. Isso evidencia a eficiência do processo de dispersão, tanto em meio líquido quanto no estado sólido.

6.2.4. Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV)

As imagens de MO mostraram uma boa dispersão dos nanotubos funcionalizados na matriz de PUE 1. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para observar a microestrutura do material. A análise desse tipo de imagem é muito utilizada quando o objetivo é avaliar a dispersão em escala micrométrica e inferir sobre a adesão nanotubo/matriz (XIONG et al., 2008). Com isso, foram feitas imagens de MEV da superfície fraturada de corpos de prova após o ensaio de rasgo (resultado será apresentado no item 6.2.6.2.) dos nanocompósitos produzidos com as três tipos de nanotubos, MWCNT-NM na FIGURA 6.9, MWCNT-OX na FIGURA 6.10 e MWCNT-TDI na FIGURA 6.11.

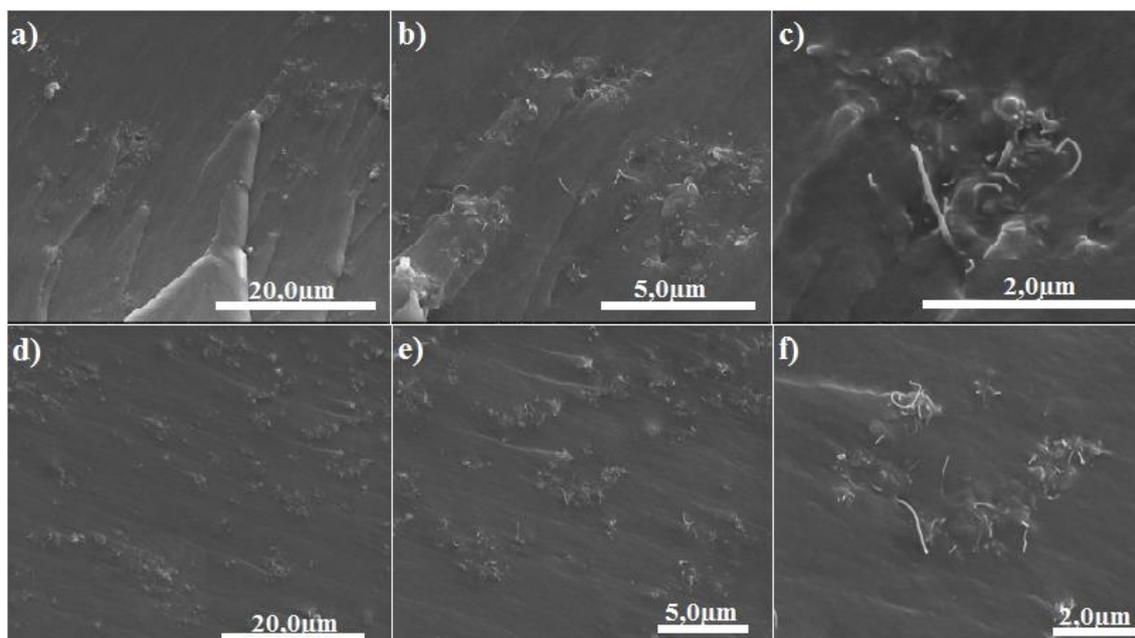


FIGURA 6.9: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de PUE/MWCNT-NM 0,26 (a, b, c) e PUE/MWCNT-NM 0,60 (d, e, f) em diferentes aumentos.

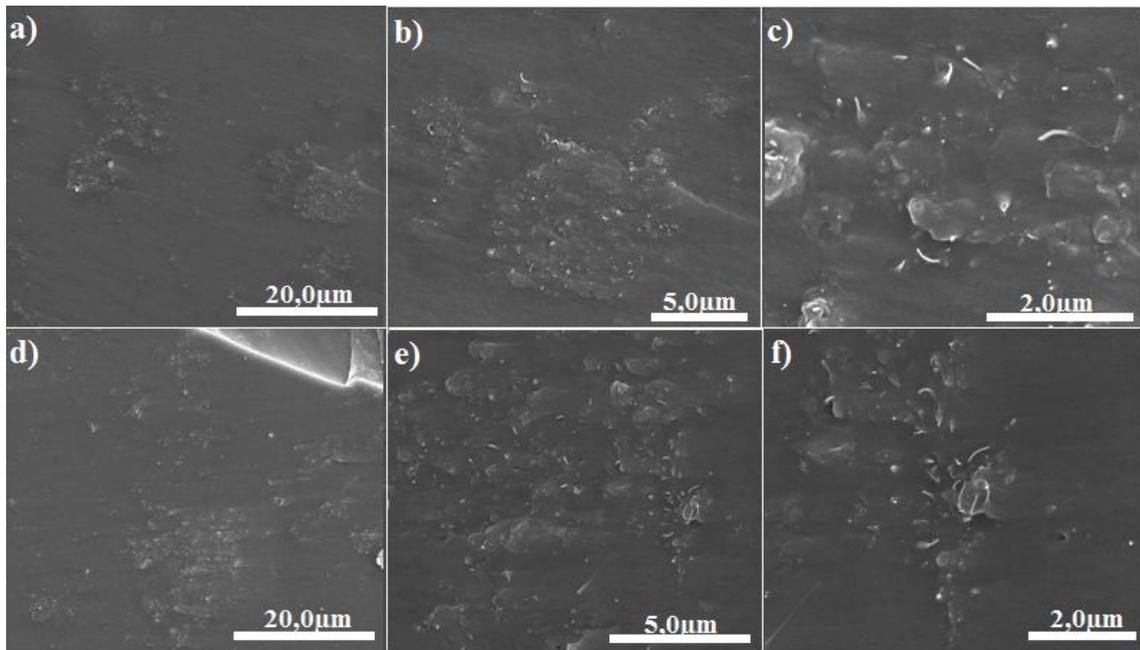


FIGURA 6.10: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de PUE/MWCNT-OX 0,26 (a, b, c) e PUE/MWCNT-OX 0,60 (d, e, f) em diferentes aumentos.

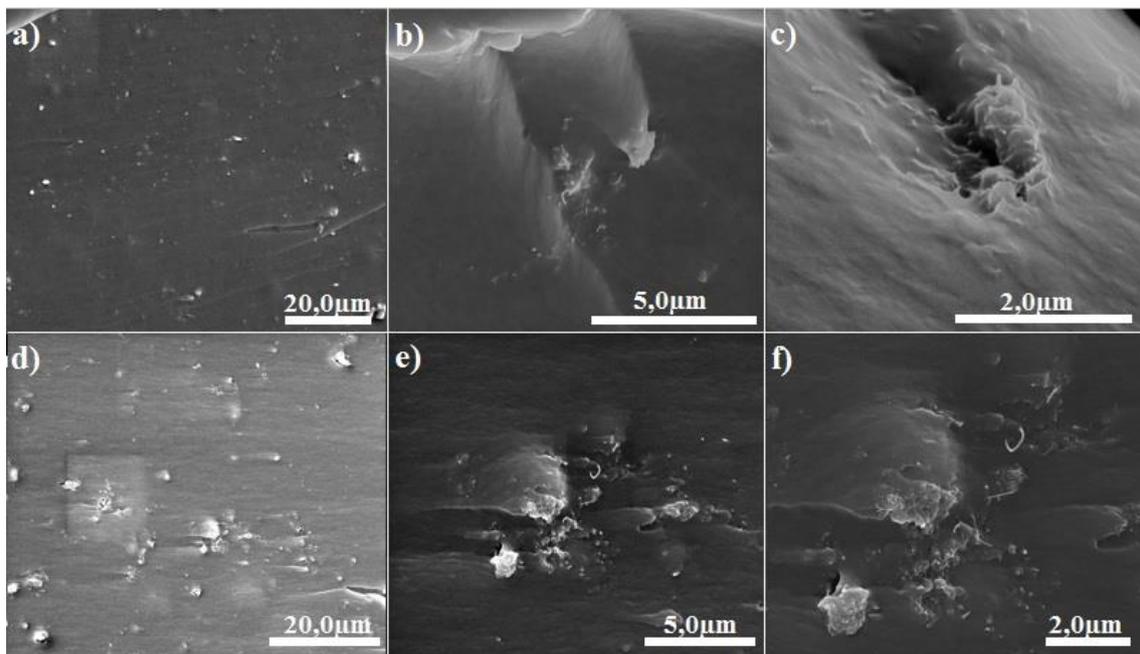


FIGURA: 6.11: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de PUE/MWCNT-TDI 0,26 (a, b, c) e PUE/MWCNT-TDI 0,60 (d, e, f) em diferentes aumentos.

Analisando as imagens, percebe-se que em todas as amostras, embora existam agregados milimétricos, há uma boa dispersão dos nanotubos em escala micrométrica. Os nanotubos são vistos como pontos claros nas imagens de menor aumento (imagens com escala de $20\mu\text{m}$). Em aumentos maiores (imagens com escala de 2 e $6\mu\text{m}$) pode-se observar nanotubos individualizados e recobertos pela matriz. Esse resultado é uma boa

evidencia da interação entre os nanotubos e a matriz devido ao recobrimento dos tubos pelo polímero. Quando se compara os diâmetros dos nanotubos isolados, apresentado no Capítulo 6, com valores de aproximadamente 24 nm com em média 36 nm apresentados pelos nanotubos expostos na superfície dos compósitos percebe-se que o recobrimento é significativo. Entretanto, pode-se inferir que os nanotubos funcionalizados, principalmente as amostras de PUE/MWCNT-TDI, apresentam uma maior interação com a matriz polimérica do que os nanotubos não modificados. Para todos os sistemas, observa-se que os nanotubos são fraturados junto com a matriz ao invés de arrancados. Nos compósitos com nanotubos não modificados, uma análise mais cuidadosa das imagens (FIGURA 6.10 c. e f.), parece indicar que existem nanotubos que foram arrancados (mas não completamente) antes de fraturar. Isso sugere que a interação carga-matriz não é tão intensa, ao contrário do que se observa nos compósitos preparados com nanotubos modificados, principalmente naqueles com o MWCNT-TDI nos quais a interação carga/matriz é mais intensa, como destacado por McClory e colaboradores (MCCLORY et al., 2007) . Tais observações confirmam os resultados obtidos por MO.

Na literatura, é possível encontrar resultados semelhantes aos observados. Xiong e colaboradores, estudando a superfícies de fratura de compósitos de poliuretano termorrígido aditivados com nanotubos de carbono modificados com grupo amino, obtiveram imagens semelhantes às apresentadas neste trabalho, evidenciando a boa compatibilidade entre o PU e os nanotubos (XIONG et al., 2006).

6.2.5. Microscopias Eletrônicas de transmissão (MET)

As amostras de compósitos foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão para verificação da morfologia dos mesmos em escala nanométrica. As imagens para os compósitos produzidos com nanotubos não modificados são apresentadas na FIGURA 6.12 e para os oxidados na FIGURA 6.13.

As imagens de ambos os compósitos mostram pequenas regiões com aglomeração de nanotubos, além de nanotubos isolados ou em pequenos feixes ao longo da matriz. De fato, os nanotubos estão recobertos pela matriz, o que sugere boa adesão carga/PUE. Nessas imagens fica claro que os nanotubos estão “costurando” a matriz, uma característica importante para seu efeito como reforço mecânico. Essas características foram observadas por outros grupos de pesquisa que produziram nanocompósitos de matriz termorrígida com nanotubos bem dispersos ao longo da mesma (MCCLORY et al., 2007; WANG et al., 2008; XIA; SONG, 2006).

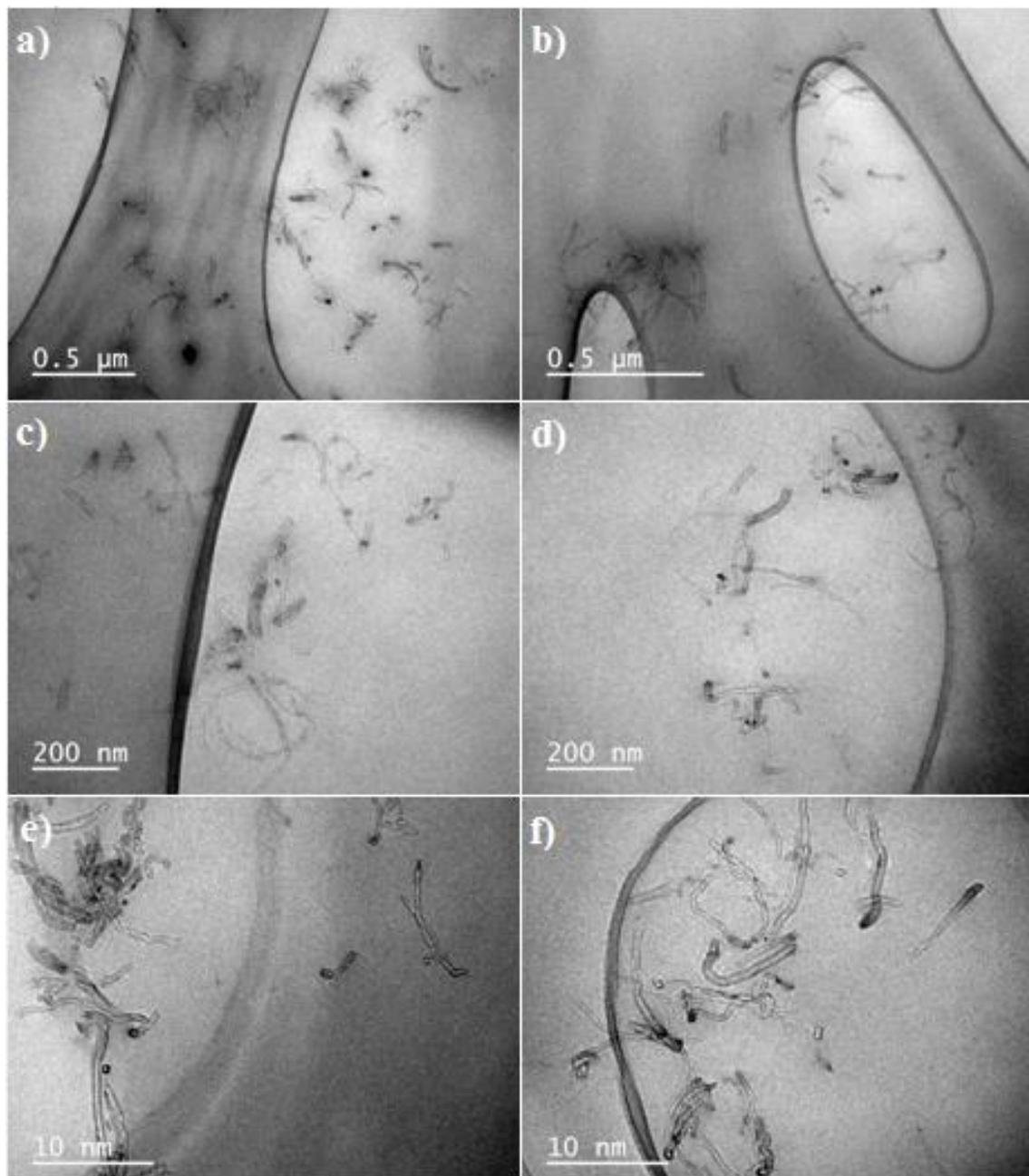


FIGURA 6.12: Microscopia eletrônica de transmissão das amostras de PUE/MWCNT-NM 0,26 (a, c, e) e PUE/MWCNT-NM 0,60 (b, d, f) em diferentes aumentos.

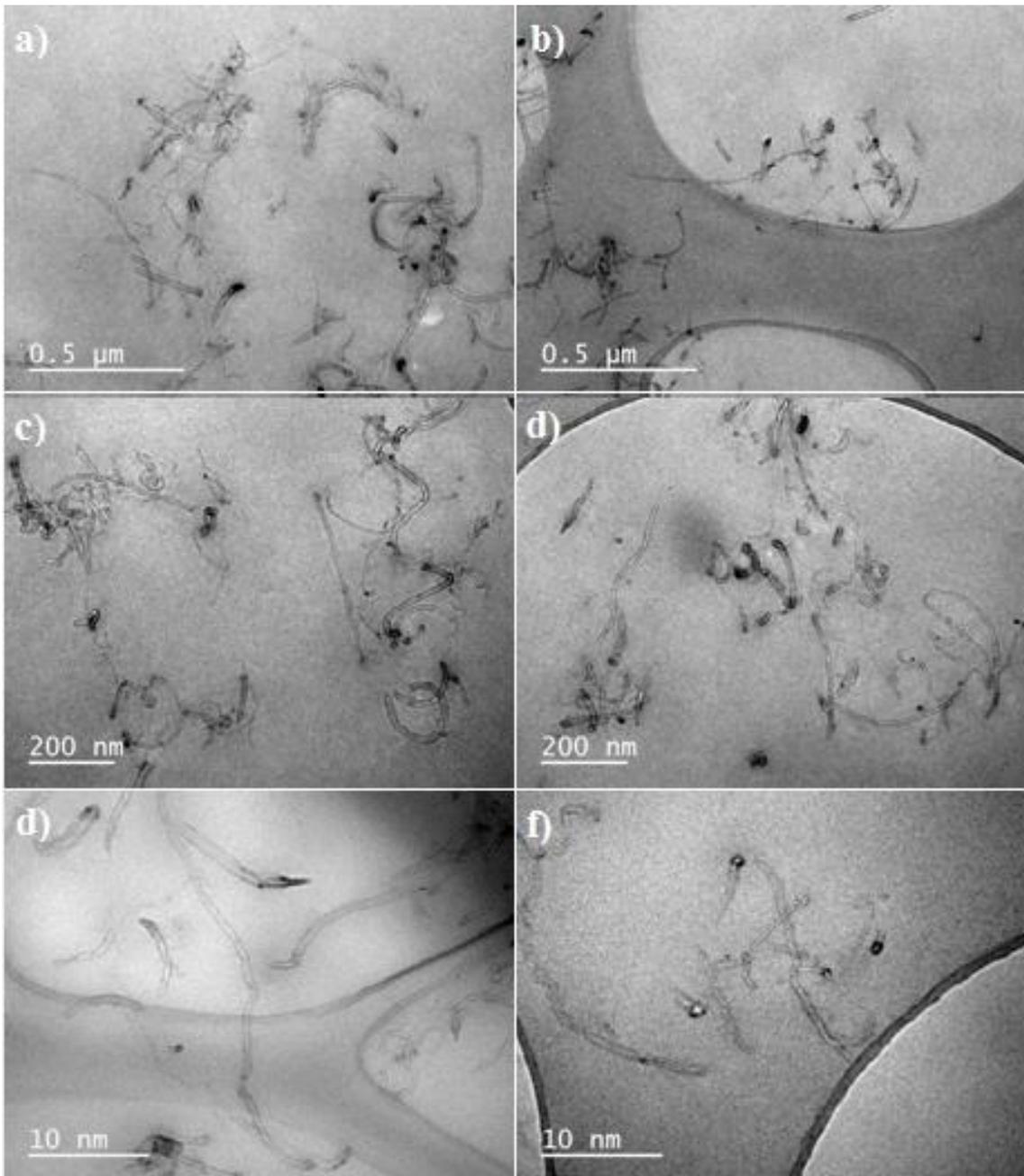


FIGURA 6.13:Microscopia eletrônica de transmissão das amostras de PUE/MWCNT-OX 0,26 (a, c, e) e PUE/MWCNT-OX 0,60 (b, d, f) em diferentes aumentos.

Esses resultados indicam que a modificação covalente da superfície dos nanotubos tanto de primeira quanto de segunda geração favorece a dispersão adequada e uma interação nanotubo/matriz efetiva que possibilita a transferência de tensão na interface durante o esforço mecânico, o que é necessário para que se obtenham ganhos em propriedades mecânicas.

6.2.6. Ensaios mecânicos

6.2.6.1. Ensaios mecânicos de tração

Os ensaios mecânicos de tração devem ser realizados quando se objetiva conhecer as propriedades mecânicas de materiais. Nesse contexto, realizou-se ensaios mecânicos de tração para todos os compósitos produzidos. Na FIGURA 6.14 são apresentados exemplos de curvas de Tensão vs Deformação para os nanocompósitos em comparação a matriz polimérica. As curvas são típicas de materiais elastoméricos que possuem ligações covalentes entre as cadeias (ligações cruzadas) (CALLISTER, JR., 2008).

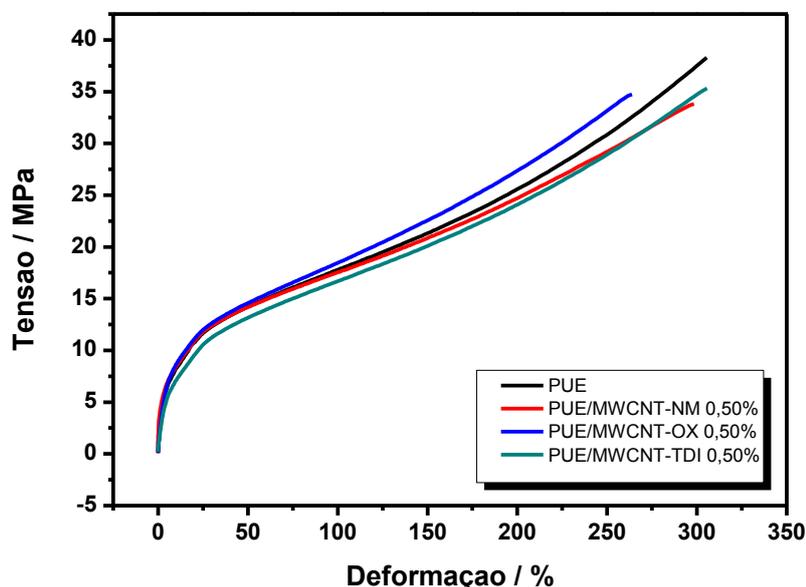


FIGURA 6.14: Gráfico de tensão em função da deformação para a matriz PUE.

A partir das curvas de tensão em função da deformação (FIGURA 6.14) é possível obter valores de propriedades mecânicas como, por exemplo: limite de resistência à tração, módulo de elasticidade, alongamento percentual na ruptura e tenacidade dos materiais produzidos. Essas propriedades serão apresentadas em gráficos de barras para melhor comparação entre os diferentes sistemas. A partir desses dados pode-se correlacionar a morfologia dos nanocompósitos com suas propriedades mecânicas.

Como destacado anteriormente, o teor de NCO livre do pré-polímero influencia drasticamente o grau de ligações cruzadas e, conseqüentemente, as propriedades do polímero final. O PUE sintetizado no presente trabalho foi obtido a partir de um pré-polímero com teor de NCO livre igual a 7,8%. Para efeito de comparação, nas tabelas

apresentadas foram inseridos os valores de um PUE obtidos da tese “Preparação, Estudo da Estrutura e Propriedades Físico-Químicas de Compósitos Baseados em Poliuretanos Termorrígidos e Nanotubos de Carbono” do Dr. Magnovaldo Lopes a partir de um pré-polímero com teor de NCO livre de 7,4%, que será nomeada como PUE 1. Esse valor é mais próximo dos pré-polímeros sintetizados a partir das suspensões polioliol/nanotubos de carbono preparados no presente trabalho.

Uma das propriedades a ser conhecida a respeito de um material quando submetido a um esforço mecânico é o limite de resistência à tração. Essa propriedade está relacionada à tensão máxima que o material pode suportar até que ocorra o rompimento (CALLISTER, JR., 2008; CANEVAROLO JR, 2004). Na tabela 6.6 são apresentados os valores obtidos para o limite de resistência a tração dos compósitos e matriz.

TABELA 6.6: Valores de limite de resistência à tração.

AMOSTRA	LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO	DESVIO PADRÃO DA MÉDIA
PUE 1*	36,9	0,7
PUE 2	38,8	0,6
PUE / MWCNT-NM 0,26%	37,1	1,2
PUE / MWCNT-NM 0,60%	34,9	0,7
PUE / MWCNT-OX 0,26%	34,6	0,7
PUE / MWCNT-OX 0,60%	34,2	1,0
PUE / MWCNT-TDI 0,26%	34,8	1,6
PUE / MWCNT-TDI 0,60%	36,0	0,4

Os resultados apresentados mostram que os compósitos possuem limites de resistência à tração inferiores ao do PUE preparado a partir do pré-polímero com 7,8% de NCO livre, mas é da mesma grandeza do sintetizado a partir do pré-polímero com 7,4% de NCO livre. Como as análises de imagens mostraram que os nanotubos estão bem dispersos na matriz, não se pode relacionar a qualidade da dispersão a esses resultados. Entretanto quando se analisa a diferença no percentual de grupos NCO livre dos pré-polímeros que originaram as amostras, percebe-se que, em média, os dos compósitos apresentam um teor de NCO livre de 7,2%, que em relação ao PUE 2 é um valor baixo, que pode causar a diminuição na tensão máxima na ruptura observada. O PUE1 foi preparado com um teor de NCO livre menor que do PUE2, mais ainda superior ao dos

que originaram os compósitos. Portanto, acredita-se que os nanotubos estão contribuindo para o aumento dessa propriedade. As pesquisas irão continuar para a produção do pré-polímeros a partir das dispersões polioliol/nanotubo com teores mais altos de NCO livres. Com isso, é possível que sejam alcançados efeitos da ordem dos observados na literatura. Por exemplo, Xiong e colaboradores, avaliando as propriedades de nanocompósitos de poliuretano termorrígido contendo 2% (em massa) de nanotubos funcionalizados com grupo amino, obtiveram ganhos na resistência à tração, quando comparado ao polímero não aditivado (XIONG et al., 2006). Xia e Song também usando poliuretano termorrígido obtiveram aumento de 21% na tensão na ruptura com a adição de 1% de MWCNT à matriz. Nguyen et al., prepararam compósitos com PU termorrígido e nanotubos de carbono não modificados e modificados com grupos oxigenados e isocianato (IPDI – isofrono diisocianato) nas concentrações de 0,6, 1 e 2% de CNT, em massa. Esses pesquisadores observaram aumentos modestos (menores que 10%) no limite de resistência à tração nos compósitos com nanotubo não modificados e modificados com grupos oxigenados (1% em massa). Mas deve-se destacar que houve diminuição nessa propriedade no compósito preparado com os nanotubos com grupos isocianato (1%, em massa) (NGUYEN et al., 2008).

Outra propriedade muito analisada, quando se tem o objetivo de conhecer o comportamento mecânico de materiais, é o módulo de elasticidade. Essa propriedade determina a rigidez de um material e é obtida na região de deformação elástica (CANEVAROLO JR, 2013). O valores obtidos para o módulo de elasticidade dos materiais produzidos estão demonstrados na Tabela 6.6.

TABELA 6.6: Valores obtidos para o módulo de elasticidade do PUE e dos compósitos.

AMOSTRA	MÓDULO DE ELASTICIDADE	DESVIO PADRÃO DA MÉDIA AMOSTRAL
PUE 1*	104,4	2,4
PUE 2	178,6	14,7
PUE / MWCNT-NM 0,26%	208,6	6,4
PUE / MWCNT-NM 0,60%	160,1	10,4
PUE / MWCNT-OX 0,26%	190,0	11,8
PUE / MWCNT-OX 0,60%	167,6	8,6
PUE / MWCNT-TDI 0,26%	177,4	11,3
PUE / MWCNT-TDI 0,60%	176,6	2,6

Analisado os valores de módulo de elasticidade obtidos, percebe-se que todas as amostras de compósitos apresentaram aumento entre 61% e 98 % quando comparados a matriz PUE 1. Já em comparação a amostras PUE 2, percebe-se que as amostras contendo nanotubos não modificados e oxidados com concentração de 0,26% (em massa) apresentaram aumentos de 17% e 6%, respectivamente. Enquanto os compósitos contendo nanotubos funcionalizados com grupos isocianato apresentam valores análogos aos da matriz PUE 2, levando em consideração o desvio. Pelos dados, pode-se verificar a influência marcante dos nanotubos de carbono na rigidez dos materiais. De fato, os nanotubos apresentam alto módulo elástico. Mas os dados mostram aumentos maiores quando concentrações menores de nanotubo (0,26% em massa) são utilizadas. Esse efeito pode estar relacionado à melhor dispersão da carga (presença de nanotubos isolados ou feixes com poucos nanotubos) nessa concentração. O aumento é tão significativo que supera o efeito devido ao teor de ligações cruzadas (relacionado com o teor de NCO livre dos pré-polímeros de partida). Como já destacado, o excesso de grupos isocianato livres gerados forma um maior número de ligações cruzadas alofanato e/ou biureto, resultando em poliuretanos mais rígidos (CHATTOPADHYAY et al., 2006).

O aumento no módulo de elasticidade dos compósitos observado no presente trabalho vai de encontro ao que é relatado na literatura. Lopes e colaboradores, em trabalho desenvolvido em nosso grupo de pesquisa, alcançaram aumento de 47 % no módulo de elasticidade com a inserção de 0,60 % (m/m) de MWCNT carboxilados. McClory e colaboradores preparando nanocompósitos baseados em PU termorrígido com até 1% (em massa) de MWCNT não modificados, apresentaram um aumento de 661% no módulo de elasticidade (MCCLORY et al., 2007). Karabanova e seu grupo de pesquisa também trabalhando com poliuretano termorrígido, produziram nanocompósitos a partir de MWCNT oxidados com módulo de elasticidade quatro vezes maior que a matriz com apenas 0,26% (em massa) dessa carga.

O alongamento percentual na ruptura é outra propriedade levada em consideração quando se faz a caracterização mecânica de um material polimérico. Assim como a ductilidade, termo usado pra materiais metálicos, o alongamento percentual na ruptura determina o grau de deformação plástica que o material pode suportar até que ocorra a ruptura (CALLISTER, JR., 2008). Na tabela 6.7 são mostrados os valores de alongamento percentual na ruptura para os materiais produzidos.

Embora seja um polímero termorrígido, o PUE utilizado nesse trabalho apresenta alongamento na ruptura bem alto devido ao grau de ligações cruzadas formado (controlado pelo teor de grupos NCO livres no pré-polímero na faixa de 7,2-7,8%). A influência dos nanotubos pode ser observada pela TABELA 6.7. Com exceção do compósito contendo 0,6% (em massa) de MWCNT-NM, os melhores resultados são aqueles observados para os compósitos contendo nanotubos modificados com grupos isocianatos. Como o teor de grupos NCO livres nos pré-polímeros que originaram os compósitos é praticamente o mesmo (e portanto o teor de ligações cruzadas), os nanotubos modificados com isocianato parecem estar se comportando como plastificantes, aumentando a mobilidade de segmentos de cadeia entre os pontos de ligações cruzadas.

TABELA 6.7: Valores obtidos para o alongamento percentual na ruptura para os compósitos e matriz

AMOSTRA	ALONGAMENTO PERCENTUAL NA RUPTURA	DESVIO PADRÃO DA MÉDIA
PUE 1*	320,3	16,6
PUE 2	307,6	7,2
PUE / MWCNT-NM 0,26%	246,0	7,7
PUE / MWCNT-NM 0,60%	326,1	0,6
PUE / MWCNT-OX 0,26%	236,6	12,4
PUE / MWCNT-OX 0,60%	266,2	11,8
PUE / MWCNT-TDI 0,26%	321,7	11,6
PUE / MWCNT-TDI 0,60%	313,9	4,4

Dados da literatura indicam comportamentos variados que mostram aumento, manutenção ou diminuição desta propriedade com a introdução de diferentes nanotubos de carbono na matriz de PU. Xiong e colaboradores prepararam nanocompósitos empregando uma matriz de PU termorrígida (preparada com PTMO e TDI, utilizando MOCA como agente de cura) e um nanotubo modificado com grupos amida. Embora algumas propriedades mecânicas tenha aumentado, esses pesquisadores verificaram que houve diminuição do alongamento na ruptura em relação à matriz não aditivada. Eles atribuíram essa diminuição a uma dispersão não uniforme dos nanotubos na matriz (XIONG et al., 2006) O grupo de Xiong, em estudo utilizando matriz de poliuretano termorrígido aditivada com nanotubos de carbono funcionalizados com metileno-bis-o-

cloro-anilina, verificou melhora de 8% no alongamento percentual na ruptura para compósitos com 2% de nanotubos, quando comparados com o poliuretano termorrígido sem adição de nanocarga modificada (XIONG et al., 2008). Nguyen e colaboradores verificaram que o alongamento na ruptura não se alterava quando a matriz de PU termorrígido era aditivada com nanotubos de carbono não modificados ou modificados por tratamento ácido e diminuía nos compósitos com nanotubos modificados com grupos isocianato (NGUYEN et al., 2008).

O último parâmetro obtido dos ensaios de tração foi a tenacidade. Essa propriedade determina a quantidade de energia que o material é capaz de absorver até a ruptura (CALLISTER, JR., 2008). Os valores obtidos para a tenacidade dos diferentes materiais estão representados na Tabela 6.8.

TABELA 6.8: Valores obtidos para a tenacidade dos compósitos e matriz

AMOSTRA	TENACIDADE	DESVIO PADRÃO DA MÉDIA
PUE 1*	73,8	6,4
PUE 2	68,8	2,0
PUE / MWCNT-NM 0,26%	66,1	0,6
PUE / MWCNT-NM 0,60%	66,4	1,0
PUE / MWCNT-OX 0,26%	66,8	0,9
PUE / MWCNT-OX 0,60%	66,9	3,2
PUE / MWCNT-TDI 0,26%	68,1	4,3
PUE / MWCNT-TDI 0,60%	66,2	0,7

Pelos dados obtidos pode-se verificar que a tenacidade dos compósitos preparados com nanotubo modificado com isocianato é a maior dentre os demais sistemas. Esse comportamento está relacionada à dispersão (nanotubos individuais e poucos agregados) e interação nanotubos/matriz nesse sistema.

Quando se analisa os resultados em conjunto, percebe-se que os nanocompósitos produzidos apresentaram melhoras significativas em todas as propriedades analisadas a partir dos ensaios de tração. Levando –se em consideração a importância do teor de grupos NCO livres para as propriedades finais do material, percebe-se que, mesmo contendo percentuais mais baixos, os compósitos apresentaram otimização das propriedades quando comparados às duas matrizes produzidas, principalmente quando os compósitos foram preparados com nanotubos funcionalizados com grupos isocianato, que

quando não melhoraram as propriedades, as mantiveram iguais ao padrão. Outro fator importante para os resultados obtidos, foi a qualidade da dispersão dos nanotubos na matriz e com isso o estabelecimento de interações carga/matriz eficientes.

Lopes e colaboradores produzindo compósitos similares, com nanotubos modificados por grupos isocianato e matriz com teor de NCO livre 7,4%, obtiveram ganhos de 47% no módulo de elasticidade, 28% na tenacidade, sem perdas significativas em propriedades como limite resistência a tração e no alongamento percentual na ruptura. De acordo com dados da literatura a introdução de cargas a polímeros com características elastoméricas, isto é, que apresentam grandes alongamentos percentuais na ruptura, podem causar aumento no módulo de elasticidade e uma diminuição na resistência à tração e/ou no alongamento na ruptura (CHEN; TAO; LIU, 2006). Entretanto, neste trabalho o ganho no módulo de elasticidade e tenacidade veio acompanhado da manutenção da resistência à tração, sem que ocorressem perdas no alongamento percentual na ruptura, o que é de grande importância para a produção de materiais de alto desempenho, com aplicações em diversos setores.

6.2.6.2. Ensaio mecânico de rasgo

Outro ensaio mecânico realizado pra se determinar as características de materiais poliméricos é o de resistência ao rasgo. Nesse ensaio, é medida a força que deve ser aplicada, para que ocorra distensão de um corpo de prova (com um corte prévio) até o rasgamento, a uma velocidade constante. O ensaio fornece informações sobre a força que o material é capaz de suportar durante a propagação do corte até a ruptura (NORM, 2004). Os valores encontrados para a força máxima por unidade de espessura estão expressos na Tabela 6.9.

TABELA 6.9: Valores obtidos para a resistência ao rasgamento para os compósitos e matriz

AMOSTRA	RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO	DESVIO PADRÃO DA MÉDIA
PUE 1*	76,1	3,8
PUE 2	110,2	6,0
PUE / MWCNT-NM 0,26%	109,3	2,0
PUE / MWCNT-NM 0,60%	117,7	13,1
PUE / MWCNT-OX 0,26%	121,9	2,8
PUE / MWCNT-OX 0,60%	110,8	6,0
PUE / MWCNT-TDI 0,26%	136,4	4,1
PUE / MWCNT-TDI 0,60%	66,2	0,8

Conforme os resultados apresentados, nota-se que a presença dos nanotubos de carbono contribui para aumentos entre 46% a 76% na força necessária para o rasgamento de todos os compósitos em comparação a matriz PUE 1. Os compósitos com nanotubos modificados tiveram desempenhos superiores. Como aconteceu para tenacidade, os melhores resultados foram verificados para os compósitos preparados com nanotubos de carbono modificados com o TDI. O melhor desempenho foi observado para o compósito contendo 0,26% (em massa) de MWCNT-TDI que apresentou acréscimos de 76% em relação à matriz PUE1 e de 23% em relação à matriz PUE2. Como discutido anteriormente, o comportamento mecânico superior observado para os compósitos contendo nanotubos modificados pela inserção de grupos isocianato pode ser justificado pela dispersão alcançada e pela possibilidade de formação de ligações covalentes carga/matriz, o que contribui para a construção de uma interface eficiente que permite a absorção e transferência das tensões sofridas pelo material durante a solicitação mecânica (WANG et al., 2008).

Em trabalho desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa Lopes (2016) preparou compósitos de matriz de poliuretano termorrígido e nanotubos funcionalizados com grupos isocianato e obteve ganho de 31% na resistência ao rasgamento para compósitos contendo 0,26% (em massa) desses nanotubos (LOPES, 2016). Os resultados do nosso grupo mostram que a funcionalização dos nanotubos de carbono com grupamentos isocianato é uma estratégia eficiente para o preparo de materiais com boa resistência ao rasgo, sem perda de outras propriedades mecânicas.

6.2.6.3. Ensaio de Dureza

A dureza é uma propriedade relacionada a resistência do material à deformação superficial, isto é, a medida da resistência à penetração provocada por instrumento padronizado, na superfície lisa de uma amostra (CALLISTER, JR., 2008). A média dos valores de dureza encontrada para os materiais produzidos são apresentados na tabela 6.10.

Os resultados do ensaio de dureza indicam um leve decréscimo na resistência à penetração do indutor para todos os compósitos em comparação a matriz PUE 1 e de mesma ordem dos observados para o PUE 2. Na faixa de concentração utilizada, os nanotubos de carbono não alteram a dureza da matriz polimérica.

TABELA 6.10: Valores obtidos para a dureza para os compósitos e matriz

AMOSTRA	DUREZA	DESVIO PADRÃO DA MÉDIA
PUE 1*	60,6	1,7
PUE 2	64,6	0,9
PUE / MWCNT-NM 0,26%	66,2	0,6
PUE / MWCNT-NM 0,60%	66,4	1,1
PUE / MWCNT-OX 0,26%	66,8	1,0
PUE / MWCNT-OX 0,60%	66,8	1,4
PUE / MWCNT-TDI 0,26%	64,1	1,1
PUE / MWCNT-TDI 0,60%	66,0	0,3

6.2.7. Ensaio de Nanoindentação

Com o intuito de avaliar as características mecânicas sub-superficiais dos materiais produzidos, empregou-se a técnica de nanoindentação e, quando possível, os resultados obtidos foram comparados com os ensaios mecânicos convencionais.

Na FIGURA 6.14 são apresentadas as curvas típicas de indentação para os compósitos. As curvas de carregamento vs descarregamento foram utilizadas para calcular o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H), de acordo com o método de Oliver-Pharr ((OLIVER; PHARRA, 1992). Os valores obtidos para essas propriedades estão apresentados na Tabela 6.11 em comparação ao polímero sem adição de carga.

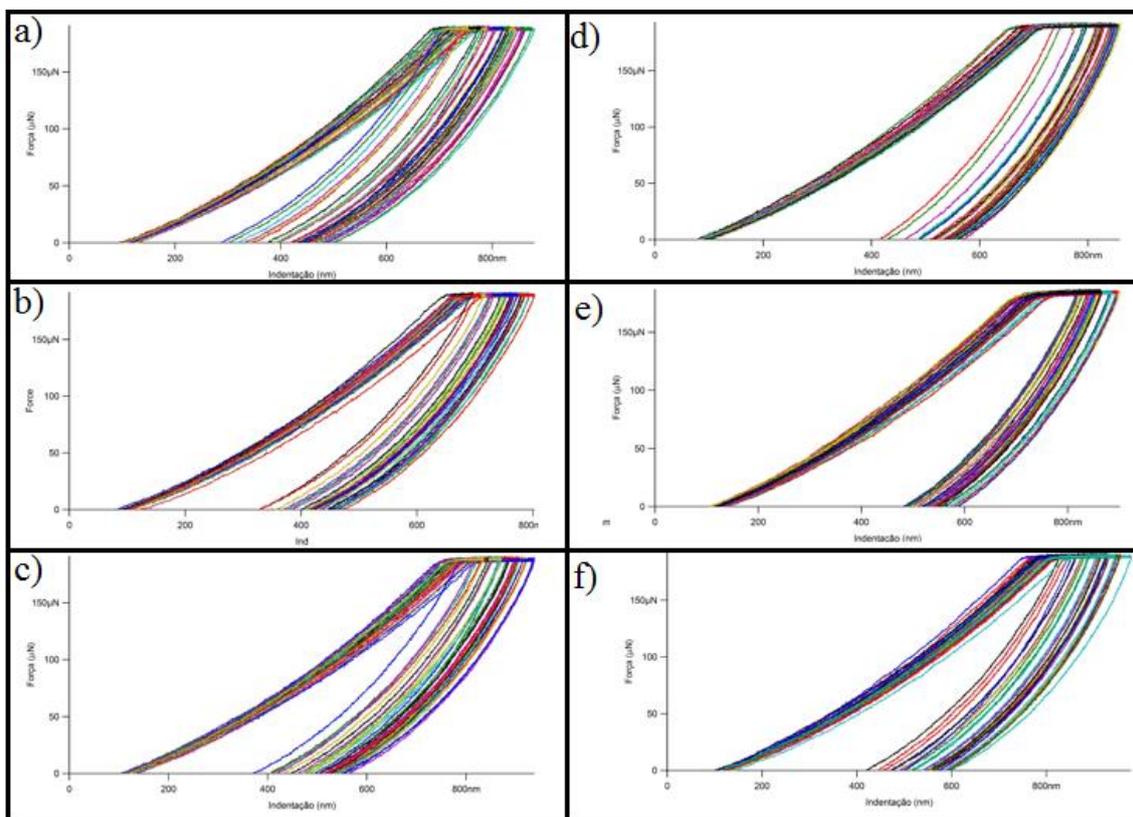


TABELA 6.14: Curvas de nanoindentação para as amostras a) PUE/MWCNT-NM 0,26 b) PUE/MWCNT-OX 0,26 c) PUE/MWCNT-TDI 0,26 d) PUE/MWCNT-NM 0,60 e) PUE/MWCNT-OX 0,60 f) PUE/MWCNT-TDI 0,60.

Tabela 6.11: Valores de módulo de elasticidade obtidos por ensaio de nanoindentação.

AMOSTRA	MÓDULO DE ELASTICIDADE	DESVIO PADRÃO DA MÉDIA
PUE 1*	183,8	7,2
PUE 2	167,9	6,3
PUE / MWCNT-NM 0,26%	199,2	7,3
PUE / MWCNT-NM 0,60%	161,6	6,6
PUE / MWCNT-OX 0,26%	180,3	7,3
PUE / MWCNT-OX 0,60%	166,4	6,4
PUE / MWCNT-TDI 0,26%	143,6	6,6
PUE / MWCNT-TDI 0,60%	160,7	7,3

Embora uma comparação direta de valores possa não ser adequada, uma vez que as sondas são diferentes, ou seja, a nanoindentação permite avaliar aspectos superficiais do material (profundidade de indentação variando de 640nm a 767 nm) e não de bulk,

observa-se que o módulo de elasticidade obtido por essa técnica é da mesma ordem do observado pelos ensaios de tração para a PUE 2 e maior para a PUE 1.

Para os compósitos, como nos ensaios de tração, os melhores resultados foram observados para os sistemas contendo 0,26% (em massa) de nanotubos e nos compósitos preparados com nanotubos modificados com isocianato, ambos apresentaram o mesmo comportamento. Para efeito de comparação, os valores são destacados na tabela abaixo.

TABELA 6.12: Comparação dos valores de módulo de elasticidade obtidos por ensaio de nanoindentação e ensaio mecânico convencional

AMOSTRA	Módulo elasticidade por Nanoindentação (MPa)	Módulo elasticidade por Tração (MPa)
PUE 1	183,8 ± 7,1	104,6 ± 2,4
PUE 2	167,8 ± 6,3	178,6 ± 14,7
PUE / MWCNT-NM 0,26%	199,1 ± 7,3	208,6 ± 6,3
PUE / MWCNT-NM 0,60%	161,6 ± 6,4	160,1 ± 10,4
PUE / MWCNT-OX 0,26%	180,0 ± 7,2	189,9 ± 11,8
PUE / MWCNT-OX 0,60%	166,3 ± 6,4	167,6 ± 8,6
PUE / MWCNT-TDI 0,26%	143,4 ± 6,6	177,4 ± 11,3
PUE / MWCNT-TDI 0,60%	160,7 ± 7,3	176,4 ± 2,6

Observa-se que os compósitos contendo nanotubos oxidados e não modificados apresentam valores bem parecidos para as duas técnicas. Já os nanocompósitos com MWCNT-TDI apresentaram valores bem distintos. De acordo com Lopes et al a técnica de nanoindentação depende muito das condições de análise, visto que, permite apenas a análise de características mecânicas locais da sub-superfície. De fato, Lopes e colaboradores analisando as propriedades de compósitos de poliuretano termorrígido contendo nanotubos de carbono modificados e não modificados, alcançaram valores de módulo elasticidade medidos por nanoindentação na faixa de 200 MPa. No trabalho, a adição de 0,6% (m.m⁻¹) de MWCNTs na matriz apresentou melhorias em torno de 27% na dureza e 20% no módulo de elasticidade. O aumento no módulo foi equivalente à metade do valor obtido no teste mecânico convencional.

Além do módulo de elasticidade a nanoindentação permite a obtenção da dureza na sub-superfície dos compósitos. Na tabela 6.13 são apresentados os valores de dureza obtidos para os compósitos e matriz.

Tabela 6.13: Valores de dureza obtidos por ensaio de nanoindentação.

AMOSTRA	DUREZA	DESVIO PADRÃO DA MÉDIA
PUE 1*	26,6	2,3
PUE 2	21,3	1,4
PUE / MWCNT-NM 0,26%	21,3	2,2
PUE / MWCNT-NM 0,60%	18,9	3,3
PUE / MWCNT-OX 0,26%	28,1	3,8
PUE / MWCNT-OX 0,60%	18,6	1,6
PUE / MWCNT-TDI 0,26%	19,0	3,6
PUE / MWCNT-TDI 0,60%	16,9	1,9

Aqui, a comparação direta não é possível. De fato, mesmos nos ensaios de bulk, as diferentes sondas fornecem resultados diferentes. No entanto, com exceção das amostras PUE 1 e do compósito preparado com nanotubos de carbono modificado por tratamento ácido na concentração de 0,26% (em massa), o comportamento das amostras indica que a dureza, avaliada na superfície, não é afeta pela adição da carga.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

No presente trabalho foram preparados e caracterizados nanocompósitos poliméricos baseados em poliuretano termorrígido e nanotubos de carbono de paredes múltiplas sintetizados no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG. Os compósitos foram aditivados com nanotubos não modificados e modificados quimicamente pela inserção de grupos oxigenados e isocianato à matriz polimérica.

Os nanotubos de carbono foram modificados quimicamente visando a maior interação carga/matriz nos compósitos. A funcionalização foi feita por tratamento ácido, utilizando metodologia desenvolvida pelo nosso grupo, onde o tempo de reação, quantidades de ácido nítrico e sulfúrico e temperatura foram variados, sendo obtido materiais com grau de funcionalização de 7%. A inserção de grupos isocianato foi feita aos grupos hidroxílicos nas paredes dos tubos oxidados, utilizando um método desenvolvido pelo nosso grupo, obtendo o percentual de 36% de funcionalização. Os materiais carbonosos, foram caracterizado e não apresentaram mudanças drásticas na conTABELAção e razão de aspecto dos nanotubos com a inserção dos grupos funcionais.

A matriz polimérica foi produzida sem adição de carga, para servir de base de comparação com os nanocompósitos. A matriz apresentou ótima estabilidade térmica e uma excelente combinação de rigidez e elasticidade, que faz com que possa ser usada nas mais diversas aplicações em diversos setores industriais.

A dispersão dos nanotubos de carbono em polioliol, foi realizada empregando metodologia desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa, e se mostrou eficiente na incorporação de nanotubos de carbono não modificados e modificados na matriz polimérica mesmo em grande escala.

Antes da preparação dos nanocompósitos foi feito um estudo das proporções de reagentes utilizada para a manutenção do percentual de grupos NCO livre no pré-polímero na faixa 7,2-7,8 %. Os nanocompósitos foram produzidos, curados e caracterizados por diversas técnicas. As análises de infravermelho e termogravimetria não apresentam diferenças significativa entre os compósitos e a matriz, devido às baixas concentrações utilizadas. Já a análise das imagens de MO, MEV e MET mostraram a boa dispersão da nanocarga na matriz que é fundamental para a obtenção de ganhos mecânicos. Os resultados de ensaios mecânicos e de nanoindentação apontaram ganhos mecânicos significativos pela inserção de nanotubos de carbono modificados à matriz polimérica, principalmente para os compósitos produzidos a partir de nanotubos

contendo grupos isocianato. Os melhores resultados foram obtidos para o nanocompósito preparado com 0,26% (em massa) dessa carga.

Os resultados obtidos neste trabalho apontam um caminho promissor no desenvolvimento de materiais de alto desempenho. Como perspectiva para trabalho futuros pode-se citar o estudo das propriedades de nanocompósitos contendo nanotubos de carbono modificados pela inserção dos grupos citados acima, mas com variação do percentual de grupos NCO livre no pré-polímero utilizado na preparação desses compósitos. Como foi mostrado no presente trabalho, esses grupos exercem grande influência nas propriedades finais dos compósitos produzidos a partir de poliuretano termorrígido elastomérico.

CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAYAN, P. M.; TOUR, J. M. Nanotube composites. **Nature**, v. 447, n. June, p. 1066–1069, 2007.

AWASTHI, K.; SRIVASTAVA, A.; SRIVASTAVA, O. N. Synthesis of carbon nanotubes. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 6, n. 10, p. 1616–1636, 2006.

BADAMSHINA, E.; ESTRIN, Y.; GAFUROVA, M. Nanocomposites based on polyurethanes and carbon nanoparticles: preparation, properties and application. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 22, p. 6609, 2013.

BARICK, A. K.; TRIPATHY, D. K. Effect of nanofiber on material properties of vapor-grown carbon nanofiber reinforced thermoplastic polyurethane (TPU/CNF) nanocomposites prepared by melt compounding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1471–1482, 2010.

BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon nanotubes--the route toward applications. **Science**, v. 297, n. 6682, p. 787–792, 2002.

BERBER, S.; KWON, Y.; TOMANEK, D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. **Physical review letters**, v. 84, n. 20, p. 4613–6, 2000.

BETHUNE, D. S. et al. Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes. **Nature**, v. 366, n. 6461, p. 123–128, 11 nov. 1993.

BISTRČIĆ, L. et al. Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 10, p. 1976–1987, 2010.

CALLISTER, W. . **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. 6°. ed. São Paulo: 2002.

CALLISTER, JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7° ed. São Paulo: 2008.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas De Caracterização De Polímeros**. 1°. ed. São Paulo: 2004.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2°. ed. São Paulo: 2006.

CHATTOPADHYAY, D. K. et al. The phase mixing of moisture cured polyurethane-urea during cure. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 4, p. 296–304, 2006.

CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 3, p. 362–418, 2007.

CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 10, p. 1068–1133, 2009.

CHEN, W.; TAO, X. Production and characterization of polymer nanocomposite with aligned single wall carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 262, n. 10, p. 3647–3662, mar. 2006.

CHEN, W.; TAO, X.; LIU, Y. Carbon nanotube-reinforced polyurethane composite fibers. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 16, p. 3029–3034, 2006.

DATSYUK, V. et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 6, p. 833–840, 2008.

DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B. Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-urea)s: Influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. **Polymer Testing**, v. 19, n. 8, p. 939–962, 2000.

DIETERICH, D. et al. **Principles of polyurethane chemistry and special applications**. 2. ed. Munich: Germany: Hanser, 1993.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, n. 2, p. 47–99, 2006.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. N a n o t e c h n o l o g y in Carbon Materials Introduction to Carbon Materials Fullerenes as Nanostructures. **Acta Metallurgica**, v. 9, n. 97, p. 33–42, 1997.

DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; SAITO, R. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 1, n. 1, p. 89–108, 2010.

DRESSELHAUS, MILDRED S. DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications**. 1. ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.

- ENGELS, H.-W. et al. Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 62, n. 36, p. 9422–9441, 2013.
- ESTEVEZ, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. v. 27, n. 6, p. 798–806, 2004.
- FERRARI, P. E.; REZENDE, M. C. Carbono polimérico: processamento e aplicação. **Polímeros**, v. 8, n. 4, p. 22–30, 1998.
- FERRY; JACOBSSON, P. Raman , infra-red and d . s . c . studies of lithium coordination in a thermoplastic polyurethane. v. 3, n. 6, p. 737–744, 1996.
- FRICK, A.; ROCHMAN, A. Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). **Polymer Testing**, v. 23, n. 4, p. 413–417, 2004.
- FUEST, B. R. W. Polyurethane Elastomers. In: **Rubber Technology-Compounding and Testing for Performance**. Hanser Gardner p. 238–263, 2001.
- GAO, X. et al. Synthesis and characterization of well-dispersed polyurethane/CaCO₃ nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 371, n. 1-3, p. 1–7, nov. 2010.
- GORNA, K.; GOGOLEWSKI, S. In vitro degradation of novel medical biodegradable aliphatic polyurethanes based on E-caprolactone and Pluronics with various hydrophilicities. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, n. 1, p. 113–122, 2002.
- GROBERT, N. Carbon nanotubes - becoming clean. **Materials Today**, v. 10, n. 1-2, p. 28–36, 2007.
- GUO, T. et al. Catalytic growth of single -walled nanotubes by laser vaporization. **Chem. Phys. Lett**, v. 243, n. September, p. 49–64, 1996.
- HAMMEL, E. et al. Carbon nanofibers for composite applications. **Carbon**, v. 42, n. 6-6, p. 1163–1168, 2004.
- HEPBURN, C. **Polyurethane Elastomers**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1992.
- HERBST, M. H. Tecnologia dos nanotubos de carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. v. 27, n. 6, p. 986–992, 2004.

HOU, P. X.; LIU, C.; CHENG, H. M. Purification of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 16, p. 2003–2026, 2008.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon - Nature.pdf. p. 66–68, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603–606, 1993.

JORIO, A. et al. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. v. 6, n. 1, p. 1–11, 2003.

JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Carbon nanotubes: Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. **Materials Today**, v. 11, n. 3, p. 760, 2008.

JOSÉ, N. M. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico:Preparação e algumas Aplicações. v. 28, n. 2, p. 281–288, 2006.

JUNG, Y. C. et al. Electroactive shape memory performance of polyurethane composite having homogeneously dispersed and covalently crosslinked carbon nanotubes. **Carbon**, v. 48, n. 6, p. 1698–1603, 2010.

KAM, N. W. S. et al. Nanotube molecular transporters: Internalization of carbon nanotube-protein conjugates into mammalian cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 22, p. 6860–6861, 2004.

KARABANOVA, L. V. et al. Microstructure changes of polyurethane by inclusion of chemically modified carbon nanotubes at low filler contents. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 8, p. 866–872, 2012.

KARABANOVA, L. V. 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**, v. 291, n. 3, p. 673–683, 2013.

KAUSAR, A. et al. Studies on novel thermally stable segmented polyurethanes based on thiourea-derivative diols. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 12, p. 2281–2288, 2010.

KHAN, U.; BLIGHE, F. M.; COLEMAN, J. N. Selective mechanical reinforcement of thermoplastic polyurethane by targeted insertion of functionalized SWCNTs. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 26, p. 11401–11408, 2010.

- KIERAN MACKENZIE, OSCAR DUNENS, A. T. H. A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion. **Separation and Purification Technology**, v. 66, n. 2, p. 209–222, 2009.
- KIM, S. W. et al. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. **Carbon**, v. 60, n. 1, p. 3–33, 2012.
- KIM, Y. J. et al. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. **Carbon**, v. 43, n. 1, p. 23–30, 2006.
- KOCH, C. C. Structural nanocrystalline materials: An overview. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 6, p. 1403–1414, 2007.
- KOERNER, H. et al. Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube - Thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Polymer**, v. 46, n. 12, p. 4406–4420, 2006.
- KRUGER, A. **Carbon Materials and Nanotechnology**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- KUMAR, M.; ANDO, Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 10, n. 6, p. 3739–3768, 2010.
- KUZMANY, H. et al. Functionalization of carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 141, n. 1-2, p. 113–122, 2004.
- LAVALL, R. L. et al. *Química Nova*. v. 33, n. 1, p. 133–140, 2010.
- LEDRU, Y. et al. Coupled visco-mechanical and diffusion void growth modelling during composite curing. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 16, p. 2139–2146, 2010.
- LEE, S.; PENG, J.-W.; LIU, C.-H. Raman study of carbon nanotube purification using atmospheric pressure plasma. **Carbon**, v. 46, n. 16, p. 2124–2132, 2008.
- LONG, D. A. **The Raman Effect**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
- LOPES, M. C. et al. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE DISPERSÕES DE NANOTUBOS DE CARBONO EM POLIURETANOS TERMORRÍGIDOS ELASTOMÉRICOS, PRODUTOS E USOS**. Brasil, 2013.

- LOPES, M. C. et al. Thermosetting polyurethane-multiwalled carbon nanotube composites: Thermomechanical properties and nanoindentation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 23, 2014.
- LOPES, M. C. **Preparação , Estudo da Estrutura e Propriedades Físico- Químicas de Compósitos Baseados em Poliuretanos Termorrígidos e Nanotubos de Carbon**. Tese de Doutorado. Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte-MG, 2016.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros - Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001.
- MARTINS, A. F. et al. Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo. **Polímeros**, v. 12, n. 3, p. 147–162, 2002.
- MCCLORY, C. et al. Thermosetting Polyurethane Multiwalled Carbon Nanotube Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 1003–1011, 2007.
- MILLER, J. A et al. Properties of polyether-polyurethane block copolymers: effects of hard segment length distribution. **Macromolecules**, v. 18, n. 1, p. 32–44, 1986.
- MISHRA, A. K. et al. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 66, n. 3, p. 231–243, 2006.
- MISHRA, A. K. et al. Effect of nano ZnO on the phase mixing of polyurethane hybrid dispersions. **Progress in Organic Coatings**, v. 67, n. 4, p. 406–413, 2010.
- MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, n. 16, p. 6194–6206, 2006.
- MONTEAVARO, L. L. et al. Thermal Stability of Soy-based Polyurethanes. v. 16, p. 161–166, 2006.
- NASEH, M. V. et al. Functionalization of carbon nanotubes using nitric acid oxidation and DBD plasma. **Int. J. Chem. Biomol. Eng**, v. 2, n. 1, p. 2–2, 2009.
- NGUYEN, T. et al. Polyurethane Nanocomposites Containing NCO-Functionalized Carbon Nanotubes and NCO-Functionalized Nanoclays.pdf. p. 848 – 861, 2008.
- NORM, D. E. Din iso 34-1. n. July, 2004.

- OLIVEIRA, M. M. et al. Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 2, p. 429–436, 2006.
- OLIVEIRA, M. M. et al. A simple two-phase route to silver nanoparticles/polyaniline structures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 34, p. 17063–17069, 2006.
- OLIVEIRA, P. K. et al. Análise da composição bioquímica da pele por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Engenharia Biomedica**, v. 28, n. 3, p. 278–287, 2012.
- OLIVER, W. C.; PHARRA, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 06, p. 1664–1683, 1992.
- OSORIO, A. G. et al. H₂SO₄/HNO₃/HCl-Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. **Applied Surface Science**, v. 266, n. 6 PART 1, p. 2486–2489, 2008.
- OTTS, D. B.; URBAN, M. W. Heterogeneous crosslinking of waterborne two-component polyurethanes (WB 2K-PUR); stratification processes and the role of water. **Polymer**, v. 46, n. 8, p. 2699–2709, 2006.
- PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia -Microestrutura e Propriedades**. 1°. ed. Curitiba: [s.n.].
- PAN, X.; BAO, X. Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes. **Chemical communications (Cambridge, England)**, n. 47, p. 6271–6281, 2008.
- PARNELL, S.; MIN, K.; CAKMAK, M. Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy. **Polymer**, v. 44, n. 18, p. 6137–6144, 2003.
- PATEL, V. **Global carbon nanotubes market - industry beckons**. Disponível em: <<http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23118.php>>. Acesso em: 28 abr. 2016.
- PATTANAYAK, A.; JANA, S. C. Thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive silicate clays: Effects of soft segments on properties. **Polymer**, v. 46, n. 14, p. 6183–6193, 2006.
- PÉREZ-LIMIÑANA, M. A. et al. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 26, n. 6, p. 607–617, 2006.
- PITKETHY, M. J. Nanoparticles as building blocks? **Materials Today**, v. 6, n. 12 SUPPL., p. 36–42, 2003.

- PRABHURAM, J. et al. A simple method for the synthesis of PtRu nanoparticles on the multi-walled carbon nanotube for the anode of a DMFC. **Electrochimica Acta**, v. 62, n. 7, p. 2649–2666, 2007.
- ROSCA, I. D. et al. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. **Carbon**, v. 43, n. 16, p. 3124–3131, 2006.
- SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S. et al. Relevance of polyurethane conTABELation on adhesion properties. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 14, n. 3, p. 193–200, 1994.
- SARIER, N.; ONDER, E. Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials. **Thermochemica Acta**, v. 464, n. 2, p. 90–98, 2007.
- SATISHKUMAR, B. C. et al. Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalizing nanotubes. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 29, n. 21, p. 4926–4934, 14 nov. 1996.
- SATISHKUMAR, B. C. et al. Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalizing nanotubes. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 29, n. 21, p. 4926–4934, 1999.
- ŠEBENIK, U.; KRAJNC, M. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 27, n. 7, p. 627–636, 2007.
- SEYMOUR, R. W.; ESTES, G. X. Infrared Studies of Segmented Polyurethane Elastomers . I . Hydrogen Bonding. v. 3, n. October, p. 679–683, 1970.
- SHIEH, Y. T. et al. Thermal degradation of MDI-based segmented polyurethanes. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, n. 22, p. 4126–4134, 1999.
- SILVERSTEIN, R. M.; DAVID, K. J.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. [s.l.] LTC, 2006.
- 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**, v. 43, n. 10, p. 4092–4102, out. 2007.
- SONG, H.-J.; ZHANG, Z.-Z.; MEN, X.-H. Tribological behavior of polyurethane-based composite coating reinforced with TiO₂ nanotubes. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 4, p. 1012–1022, abr. 2008.

SONG, Y. S.; YOUN, J. R. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. **Carbon**, v. 43, n. 7, p. 1378–1386, jun. 2006.

STANFORD, J. Effects of soft segment prepolymer functionality on structure development in RIM copolymers. **Polymer**, v. 36, n. 18, p. 3666–3664, 1996.

SUGANO, K.; KURATA, M.; KAWADA, H. Evaluation of mechanical properties of untwisted carbon nanotube yarn for application to composite materials. **Carbon**, v. 78, p. 366–366, 2014.

TABOR, D. **The hardness of metals**. Clarendon Press ; New York: 2000.

TERRONES, M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. **International Materials Reviews**, v. 49, n. 6, p. 326–377, 2004.

THESS, A. et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. **Science**, v. 273, n. 6274, p. 483–487, 1996.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001.

TRIGUEIRO, J. P. C. et al. Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 7, n. 10, p. 3477–3486, 2007.

VICENTINI, D. S. et al. Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: Preparation and evaluation of electrical conductivity. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 10, p. 4666–4672, 2007.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos poliuretanos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Vilar Poliuretanos Ltda, 2006.

WANG, S.-F. et al. Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 6, p. 3067–3072, 2006.

WANG, X. et al. Multi-Walled Carbon Nanotubes Encapsulated with Polyurethane and Its Nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, v. 46, n. 3, p. 830–843, 2008.

WORK, W. J. et al. Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004). **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 11, p. 1986–2007, 2004.

- XIA, H.; SONG, M. Preparation and characterization of polyurethane–carbon nanotube composites. **Soft Matter**, v. 1, n. 6, p. 386, 2006.
- XIONG, J. et al. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite. **Carbon**, v. 44, n. 13, p. 2701–2707, 2006.
- XIONG, J. et al. Microstructure and properties of polyurethane nanocomposites reinforced with methylene-bis-ortho-chloroaniline-grafted multi-walled carbon nanotubes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 6, p. 904–910, 2008.
- YANG, D. J. et al. Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes. **Physics Letters A**, v. 329, n. 3, p. 207–213, 2004.
- YEHIA, H. N. et al. Single-walled carbon nanotube interactions with HeLa cells. v. 17, p. 1–17, 2007.
- YOON, Y.-G. et al. Structural Deformation and Intertube Conductance of Crossed Carbon Nanotube Junctions. **Physical Review Letters**, v. 86, n. 4, p. 688–691, 22 jan. 2001.
- YU, M. F. et al. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. **Science (New York, N.Y.)**, v. 287, n. 6463, p. 637–640, 2000.
- YU, R. et al. Platinum Deposition on Carbon Nanotubes via Chemical Modification. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 3, p. 718–722, mar. 1998.
- ZARBIN, A. J. G. Química de (Nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.
- ZHAO, C. et al. Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 117, p. 4394–4398, 2004.
- ZHENG, J.; OZISIK, R.; SIEGEL, R. W. Disruption of self-assembly and altered mechanical behavior in polyurethane/zinc oxide nanocomposites. **Polymer**, v. 46, n. 24, p. 10873–10882, 2006.

