



COPPE/UFRJ

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO E NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS

Monique Nonato da Silva Petersem

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Carlos Alberto Achete
Cecília Vilani

Rio de Janeiro
Maio de 2010

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS DE
POLIURETANO E NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚTIPLAS

Monique Nonato da Silva Petersem

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Carlos Alberto Achete, D.Sc.

Prof^a. Cecília Vilani, D.Sc.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.

Prof^a. Raigna Augusta da Silva Zadra Armond, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2010

Petersem, Monique Nonato da Silva

Preparação e caracterização de filmes nanocompósitos de poliuretano e nanotubos de carbono de paredes múltiplas / Monique Nonato da Silva Petersem – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XVII, 73 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Carlos Alberto Achete

Cecília Vilani

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 66-73.

1. Poliuretano. 2. Nanotubos de Carbono 3. Filmes nanocompósitos. 4. Caracterização. I. Achete, Carlos Alberto, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“Inclina o teu ouvido, e ouve as palavras dos sábios, e aplica o teu coração à ciência. Porque é *coisa*, se guardares no teu coração, se as aplicares todas aos teus lábios. Para que a tua confiança esteja no Senhor”.

Provérbios 22, 17 – 19.

Dedico este trabalho:

**Aos meus pais: Nicéia e Nonato, por
serem responsáveis pela formação
de homens de bem.**

**Ao meu esposo e amor desde os
meus dezoito anos: Anderson.**

AGRADECIMENTOS

Ao Deus eterno, Deus do impossível, eu agradeço pela minha existência;

Aos meus pais: José Nonato e Nicéia que foram responsáveis pela formação do meu caráter e crescimento profissional;

Aos meus irmãos Verônica e Hendrix, amigos eternos;

A minha pequenina sobrinha Júlia;

À minha co-orientadora e participante ativa: Cecília Vilani, por me ensinar com dedicação e paciência e por mostrar que a ciência é realizada a partir de muito esforço e persistência;

Ao Cristiano Legnani pelo apoio, incentivo, entusiasmo e suporte, fundamentais para desenvolvimento deste trabalho;

Aos pesquisadores: Indhira, Gabriela, Lídia, Clara, Madalena, Celso, Daniel e Bráulio pela colaboração científica durante a realização dessa pesquisa;

Aos meus recentes amigos da pós: Marta, Renata, Bianca, Elizandra, Érico, Anastácia e Amanda;

À professora Renata, pela amizade e apoio;

Aos meus colegas da DIMAT que sempre foram acolhedores e dispostos a me ensinar: Erlon, Isabele e Raigna;

Ao professor André Ferlauto, pelo fornecimento das amostras de nanotubos;

Ao professor Rodrigo Azevedo dos Reis, pela colaboração na produção dos filmes;

Ao Laboratório de Nanomateriais da Universidade Federal de Minas Gerais, que foram responsáveis pela síntese dos nanotubos;

Ao Laboratório de Biotecnologia, pela realização das imagens de Microscopia Confocal;

Ao professor Carlos Alberto Achete, por proporcionar a chance de realização de um sonho meu, o de me tornar Mestre;

À fundação Capes e ao programa Jovem Cientista CNPQ, pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO E NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS

Monique Nonato da Silva Petersem

Maio /2010

Orientadores: Carlos Alberto Achete
Cecília Vilani

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Filmes nanocompósitos de poliuretano (PU) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs) foram produzidos em diferentes concentrações e estudados por diversas técnicas para investigar a distribuição dos nanotubos na matriz polimérica e as interações entre as cadeias poliméricas do PU e os MWNTs. Na faixa de concentrações estudadas, de 0,08 a 1% de MWNTs, foi observada uma distribuição homogênea dos nanotubos na matriz polimérica. As propriedades químicas, térmicas e morfológicas da matriz polimérica de PU não apresentaram mudanças com a inclusão de MWNTs.

A dispersão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica foi explorada em função da espessura e concentração de MWNTs nos filmes.

Os filmes foram produzidos através da mistura de soluções de MWNTs dispersos em solvente de tetrahidrofurano (THF) e PU solubilizado em THF. A mistura foi espalhada sobre uma superfície para evaporação do solvente, e consequentemente, formação dos filmes compósitos. Os resultados mostraram uma interação física do polímero com os MWNTs. Não foi observada nenhuma interação química entre os MWNTs e as cadeias poliméricas do PU.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Master of Science (M. Sc.)

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE AND MULTI
WALLED CARBON NANOTUBES NANOCOMPOSITES FILMS

Monique Nonato da Silva Petersem

May /2010

Advisors: Carlos Alberto Achete
Cecília Vilani

Department: Metalurgical and Materials Engineering

Nanocomposite films of polyurethane (PU) and multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were produced in different concentrations and studied by several techniques to investigate the distribution of nanotubes in the polymer matrix and the interactions between the MWNTs and polymer chains of PU. In the concentration range studied from 0.08 to 1% of MWNTs, we observed a homogeneous distribution of nanotubes in the polymer matrix. The chemical, thermal and morphological properties of the matrix of PU did not change with the addition of MWNTs.

The dispersion of carbon nanotubes in the polymer matrix was explored according to the thickness and concentration of MWNTs in the films.

The films were produced by mixing solutions of MWNTs dispersed in solvent tetrahydrofuran (THF) and PU dissolved in THF. The mixture was spread on a surface for evaporation of the solvent, and hence formation of the composite films. The results showed a physical interaction of the polymer with MWNTs. There were no chemical interaction between the MWNTs and the polymer chain PU.

SUMÁRIO

	Página
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
Abreviaturas e Símbolos Utilizados	xv
Trabalhos Apresentados em Congressos com Resumos Publicados	xvii
I - Introdução	1
II – Revisão Bibliográfica	2
II. 1 - Poliuretanos	2
II. 2 – Nanotubos de carbono	7
II. 2. 1 – Estrutura	7
II. 2.2 - Síntese e purificação dos nanotubos de carbono	8
II. 2. 3 - Propriedades dos nanotubos de carbono	9
II. 3 - Metodologias de preparação dos nanocompósitos	10
II. 3.1 - Processamento por solução	10
II. 3.2 - Processamento por fundição	11
II. 3.3 - Processamento por polimerização in situ	12
II. 3.4 - Funcionalização covalente dos nanotubos para formação do nanocompósito	13
II. 4- Nanocompósitos formados de poliuretano com nanotubos de carbono	14
II. 4.1 - Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PU/CNTs	14
II. 4.2 - Propriedades térmicas dos nanocompósitos de PU/CNTs	15
II. 4.3- Propriedades elétricas dos nanocompósitos de PU/CNTs	15
II. 5 – Descrições das técnicas de caracterização	16
II. 5.1 – Análise termogravimétrica	16
II. 5. 2 - Calorimetria diferencial por varredura	18
a) Fusão	18
b) Cristalização	19
c) Temperatura de Transição Vítrea (T_g)	19
II. 5.3 – Microscopia de força Atômica, microscopia de força elétrica e modo de força digital pulsada	21
a) Microscópio de Força Atômica	21
b) Microscopia de Força Elétrica	24
c) Modo de Força Digital Pulsada	25

	Página
II. 5.4 - Microscopia eletrônica	25
a) Microscopia eletrônica de varredura	26
b) Microscopia eletrônica de transmissão	27
II. 5.5- Microscopia ótica	28
II. 5.6 – Microscopia confocal de varredura por laser	28
II. 5.7 – Espectroscopia do infravermelho	30
II. 5.8 – Espectroscopia Raman	31
III – Metodologia Experimental	32
III. 1 – Materiais Utilizados	32
III. 1.1 – Poliuretano	32
III. 1.2 – Nanotubos de Carbono	32
III. 1.3 – Solvente	33
III. 2 – Dispersão dos nanotubos no solvente de THF	33
III. 3 – Produção dos filmes	33
III. 3.1 – Produção dos filmes de poliuretano	34
III. 3.2 – Preparação dos filmes nanocompósitos de PU/MWNTs	34
III. 4 – Técnicas de caracterização	35
III. 4.1 - Medidas de espessura dos filmes de poliuretano e dos nanocompósitos (PU/MWNTs)	35
III. 4.2 – Análise termogravimétrica	35
III. 4.3 - Calorimetria diferencial por varredura	35
III. 4.4 - Microscopia de força atômica, microscopia de força elétrica e modo de força digital pulsada	36
III. 4.5 - Microscopia eletrônica de varredura	36
III. 4.6 - Microscopia eletrônica de transmissão	37
III. 4.7 – Microscopia ótica	37
III. 4.8 - Microscopia confocal de varredura por laser	37
III. 4.9 - Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier	38
III. 4.10 - Espectroscopia Raman	38
IV – Resultados e Discussão	38
IV. 1 – Caracterização da resina comercial de poliuretano	38
IV. 2 - Caracterizações dos nanotubos em pó e dispersos em THF	39
IV. 2.1 – Microscopia eletrônica de varredura	40

	Página
IV. 2.2 – Microscopia eletrônica de transmissão	40
IV. 2.3 – Espectroscopia Raman	42
IV. 3 – Caracterizações dos filmes de poliuretano e filmes nanocompostos de poliuretano com nanotubos de carbono de paredes múltiplas	43
IV. 3.1 – Análise termogravimétrica	44
IV. 3.2 - Calorimetria diferencial por varredura	47
IV. 3.3 - Microscopia de força atômica, microscopia de força elétrica e modo de força digital pulsada	49
IV. 3.4 – Microscopia eletrônica de varredura	52
IV. 3.5 – Microscopia ótica	56
IV.3.6– Microscopia confocal de varredura por laser	58
IV. 3.7 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	60
IV. 3.8 – Espectroscopia Raman	62
V – Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros	64
V.1 – Conclusões	64
V. 2 – Sugestões de Trabalhos Futuros	65
VI – Referências Bibliográficas	66

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Estrutura química da cadeia principal do poliuretano linear.	2
Figura 2 - Processo de síntese para a formação do poliuretano elastomérico.	3
Figura 3 - Representação teórica da estrutura do poliuretano segmentado.	4
Figura 4 - Estrutura do poliuretano utilizado.	5
Figura 5 – Morfologia das estruturas de domínios dos poliuretanos termoplásticos.	5
Figura 6 – Poliuretano elastomérico macio com alto alongamento.	6
Figura 7 – (a) Célula unitário do nanotubo (4,2). (b) Tipos de estruturas possíveis a partir do enrolamento da folha de grafeno.	7
Figura 8 - Representação esquemática de uma curva de decomposição de um material: (—) registro da decomposição térmica (TG); (- -) registro da derivada da curva de decomposição térmica (DTG).	17
Figura 9 – Comportamentos das misturas poliméricas A e B nas curvas de DSC.	20
Figura 10 – Representação esquemática de um microscópio de força atômica. (a) Visualização interna da cabeça do AFM. (b) Exemplificação do fenômeno de detecção.	22
Figura 11 – Esquema do Potencial de Lenard – Jones representando a dependência da força de interação sonda-amostra.	23
Figura 12 - Ilustração do princípio de aquisição de imagens por EFM.	24
Figura 13 - Curva de força versus tempo obtida por técnicas de AFM.	25
Figura 14 - Representação básica do funcionamento de um microscópio confocal.	29
Figura 15 - Curva de perda de massa (Massa%) e DTG (dm/dt) para resina polimérica de PU.	39
Figura 16 - Imagens de SEM: (a) antes e (b) após a dispersão dos nanotubos em THF.	40
Figura 17 – Imagens de TEM: (a, b, c e d) nanotubos individuais após a dispersão em etanol, (b' e c') defeitos na parede externa, (d') defeitos na parede interna do nanotubo.	41
Figura 18 – Espectros Raman: (a) nanotubos MWNTs em pó (a) e (b) dos nanotubos multicamadas dispersos em THF.	42
Figura 19 – DTG (dm/dt) e perda de massa (Massa%) do filme de PU puro.	44

	Página
Figura 20 – Curva de perda de massa (a) e DTG (b) das resinas comerciais de PU e do filme de PU puro de menor espessura (93 μm).	45
Figura 21 – (a) Curvas de perda de massa dos PU/MWNTs dos filmes de maior espessura para diferentes teores de MWNTs. (b) DTG referentes aos filmes de PU/MWNTs em diferentes concentrações.	46
Figura 22 – Curvas de fluxo de calor de DSC referente ao segundo ciclo de resfriamento e aquecimento do filme de PU puro (espessura de 458 μm).	47
Figura 23 – Imagens de AFM do filme de poliuretano puro: (a) topografia, (b) fase.	49
Figura 24 – Imagens de (a) AFM: topografia, (b) AFM: traço (fase) e (c) EFM: retraço (fase) de uma mesma região do filme de PU/MWNTs com concentração de 0,83% de MWNTs (p/p).	50
Figura 25 – Imagens de (a) AFM, (d) EFM e (g) DPFM da mesma região do filme de PU/MWNTs de concentração de 0,83% MWNTs. Ampliação das imagens de AFM (b), EFM (e), DPFM (h), com seus respectivos perfis (c) da topografia, (f) fase e (i) rigidez.	51
Figura 26 – Imagens de SEM: (a) superfície e (b) seção transversal do filme de PU puro. Imagens de SEM: (c) superfície e (d) seção transversal do filme nanocompósito de PU/MWNT com concentração de 0,08% MWNT (p/p).	53
Figura 27 – Imagens de SEM: (a) superfície e (b) seção transversal do filme de PU/MWNT com concentração de 0,47% MWNTs. Imagens de SEM: (c) superfície e (d) seção transversal do filme nanocompósito de PU/MWNT com concentração de 0,83% MWNT (p/p).	54
Figura 28 – Imagens de SEM: (a) superfície do filme nanocompósito de PU/MWNTs com concentração de 1,00% MWNT (p/p) e (b) seção transversal.	55
Figura 29 – Imagens de OM da superfície do filme de PU puro e impurezas.	56
Figura 30 - Imagens de OM: (a) superfície do filme nanocompósito de PU/MWNT com 0,08% de MWNTs, (b) do filme nanocompósito de PU/MWNT com 0,83% de MWNTs.	57
Figura 31 - Imagens de OM: (a) superfície dos filmes nanocompósitos com concentrações de nanotubos de carbono de 0,08%MWNTs, (b) 0,83% MWNTs. Destaques de MWNTs indicados em (a') e (b').	58
Figura 32 - Imagens de LSCM de uma seção plana dos filmes de maior espessura: PU puro (a), PU+0,08%MWNTs (b), PU+0,22 %MWNTs, (c) PU+0,47%MWNTs (d), PU+0,83%MWNTs (e), PU+1,00%MWNTs (f).	59
Figura 33 - Reconstrução de um perfil ótico de LSCM do filme de PU/MWNT com concentração de 0,22% de MWNTs e espessura de 498 μm .	60

	Página
Figura 34 – Espectros de FTIR do filmes de maiores espessuras para o PU puro e filmes nanocompósitos de PU/MWNTs com diferentes concentrações de nanotubos.	61
Figura 35 – Espectros Raman do filme de PU puro, dos MWNTs em pó e disperso em THF e para os filmes de PU/MWNT com concentrações de 0,08 % (p/p) e 1,00% (p/p) de MWNTs.	62
Figura 36 - (a) Espectros Raman do filme de PU puro e do filme nanocompósito de PU+1%MWNTs em 8mW. (b) Espectros Raman do filme nanocompósito de PU+1,00%MWNTs e do MWNTs em pó obtidos a 0,2 mW e espectro Raman do MWNT em pó a 8mW.	63

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Grandezas experimentais e teóricas dos nanotubos de carbono.	9
Tabela 2 – Relação das intensidades dos MWNTs em pó e dispersos em THF.	43
Tabela 3 - Espessura dos filmes poliméricos para cada teor de MWNTs na matriz polimérica em diferentes suportes.	44
Tabela 4 – Resultados de DSC dos filmes de PU e para diferentes concentrações de MWNTs nos filmes nanocompósitos de PU/MWNTs.	48

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

A	Àmpere
Å	Ångstron
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
cm	Centímetro
CNT	<i>Carbon Nanotube</i>
°C	Grau Celsius
d	Distância
DPFM	Digital Pulsed Force Microscopy
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTG	<i>Derivative Termogravimetry</i>
EFM	Electric Force Microscopy
e	Espessura
eV	Elétron-Volt
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
g	Grama
h	Hora
Hz	Hertz
K	Kelvin
L	Litro
LSCM	<i>Laser Scanning Confocal Microscope</i>
m	Metro
min	Minuto
MWNT	<i>Multi Walled Nanotube</i>
N	Newton
NT	<i>Nanotube</i>
ODT	<i>Order Disorder Transition</i>
OM	<i>Optical Microscopy</i>
p	Peso
π	Distância entre duas ligações duplas
Pa	Pascal
PU	Poliuretano
RS	<i>Raman Spectroscopy</i>
RRS	<i>Raman Resonance Spectroscopy</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>

SPM	<i>Scanning Probe Microscopy</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i>
T	Temperatura
TEM	<i>Transmission Electron Microscope</i>
TG	<i>Termogravimetry Analysis</i>
THF	Tetrahidrofurano
V	Volt
vol. %	Fração em volume
W	Watt

**TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS COM RESUMOS
PUBLICADOS**

11th International Conference on Advanced Materials

VIII Encontro da SBPMat

ICAM 2009

20-25 de Setembro de 2009, Rio de Janeiro, RJ.

**“POLYURETHANE/MULTIWALLED CARBON NANOTUBE (MWNT) COMPOSITE
MEMBRANE CHARACTERIZED BY AFM TECHNIQUES”**

Cecília Vilani, Monique Nonato da Silva Petersem, Clara Muniz Almeida, Lídia Ágata
Sena, Indhira Oliveira Maciel e Carlos Alberto Achete.

VIIth Ibero American Conference on Membrane Science and Technology

CITEM 2010

11-14 de Abril de 2010, Sintra, Portugal.

**“GAS PERMEATION THROUGH POLYURETHENE/MULTI WALL CARBON
NANOTUBE COMPOSITES”**

C. Vilani, M. N. S. Petersem, P. P. Bittencourt, C. A. Achete, R. dos Reis.

I - Introdução

Os poliuretanos (PUs), descobertos por Otto e Bayer *et al.* em 1937, abrangem uma extensa família de polímeros que possuem ligações com o grupamento uretânico [1]. As ligações do grupamento polar com o uretano diferenciam esse polímero das outras macromoléculas. Devido à enorme variedade de escolha de reagentes durante o processo de síntese do poliuretano, uma ampla variação de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas pode ser fabricada a partir desse polímero [2]. A demanda pelo consumo desse produto por diferentes segmentos industriais [3] mostra a versatilidade de aplicação desses materiais.

A estrutura molecular dos PUs pode variar desde polímeros rígidos reticulados aos elastômeros de cadeias lineares e flexíveis [3]. Os elastômeros termoplásticos à base de PU (usados como matriz polimérica nesse trabalho) possuem uma estrutura linear dividida em dois blocos segmentados que são compostos por segmentos rígidos e flexíveis. Devido a essa estrutura, o PU elastomérico possui uma boa resistência mecânica e química [4]. Contudo, o interesse pela indústria e comunidade científica na obtenção de um produto final com melhores propriedades físicas e químicas, tem levado as modificações estruturais do PU, variando a composição dos segmentos rígidos e flexíveis [5-7] ou introduzindo macro partículas ou micro partículas, como por exemplo, partículas de silicato [8-10].

Devido ao grande crescimento da nanotecnologia nas últimas três décadas e ao estudo em torno de materiais com estruturas de dimensões nanométricas, a utilização de partículas preenchedoras com essas dimensões tem levado a um crescente uso dos nanotubos de carbono (CNTs). Os CNTs funcionam como materiais que modificam as propriedades estruturais, físicas e químicas das cadeias macromoleculares do PU [11-13].

A modificação do filme de poliuretano com a adição de CNTs tem sido promissor em diferentes áreas de estudo com a finalidade de agregar as propriedades dos nanotubos de carbono aos nanocompósitos produzidos [11-15]. Quando os nanotubos de carbono são inseridos na matriz polimérica formam um novo material com características diferentes da de seus componentes primários, formando um nanocompósito avançado [11-13]. Dependendo da metodologia de preparo, mudanças estruturais, químicas e físicas ou somente físicas podem ocorrer no filme polimérico através da inserção dos CNTs. Por isso torna-se importante conhecer como um todo esse novo material.

Um estudo comparativo entre o filme de poliuretano e cinco filmes nanocompósitos de poliuretanos com nanotubos de carbono de paredes múltiplas

(MWNTs) com concentrações de 0,08%, 0,22%, 0,47%, 0,83% e 1,00% de MWNT (p/p) em relação ao polímero puro, foi realizado com o objetivo de estudar o efeito de diferentes concentrações de nanotubo na matriz polimérica dos filmes produzidos.

Para que houvesse a certificação de que um filme nanocompósito foi produzido também foram avaliadas a dispersão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica do PU e as propriedades químicas e térmicas dos filmes de PU e dos filmes de PU/MWNTs.

As técnicas de microscopia de força atômica (AFM), microscopia de força elétrica (EFM) e modo digital de força pulsada (DPFM) foram usadas na caracterização dos filmes de PU e filme nanocompósito de PU/MWNT com concentração de 0,83% MWNT (p/p).

As interações entre a matriz polimérica do PU e os MWNTs foram analisadas pelas técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC), Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman (RS).

A dispersão dos MWNTs na matriz polimérica dos filmes nanocompósitos produzidos foram estudados através das técnicas de Espectroscopia Raman Ressonante (RRS), Microscopia Ótica (OM) e Microscopia Confocal de Varredura por Laser (LSCM).

II - Revisão Bibliográfica

II. 1 – Poliuretanos

Os poliuretanos (PUs) foram descobertos por Otto e Bayer em 1937 [1]. Eles são produzidos pela reação de poliadição de isocianatos (di ou polifuncional), de um polioliol ou outros reagentes contendo dois ou mais grupos de hidrogênio reativos. Os compostos contendo hidroxilas podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade. Os polímeros que contém o grupo uretano (Figura 1) também são classificados como poliuretano, independente da quantidade de estruturas presentes no composto. Esse grupo forma a maioria dos poliuretanos conhecidos [Citado em 16].

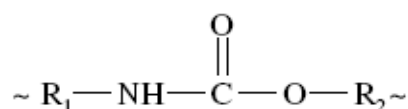


Figura 1 - Estrutura química da cadeia principal do poliuretano linear [4].

A estrutura da cadeia principal do poliuretano linear (Figura 1) é composta de seções aromáticas ou alifáticas (R_1 e R_2) fixadas com o grupamento polar do uretano. R_1 é o radical proveniente do monômero do isocianato que pode ser um radical alifático, aromático ou alicíclico e o radical R_2 de um grupo mais complexo derivado de um polioliol (poliéter ou poliéster) [4].

Os PUs são formados em dois estágios (Figura 2). No primeiro estágio, o diisocianato reage com o polioliol (poliéter ou poliéster) formando um pré-polímero. No segundo estágio, o pré-polímero reage com um extensor de cadeia (diol ou diamina) formando o poliuretano que contém ligações com o uretano ou com a uréia.

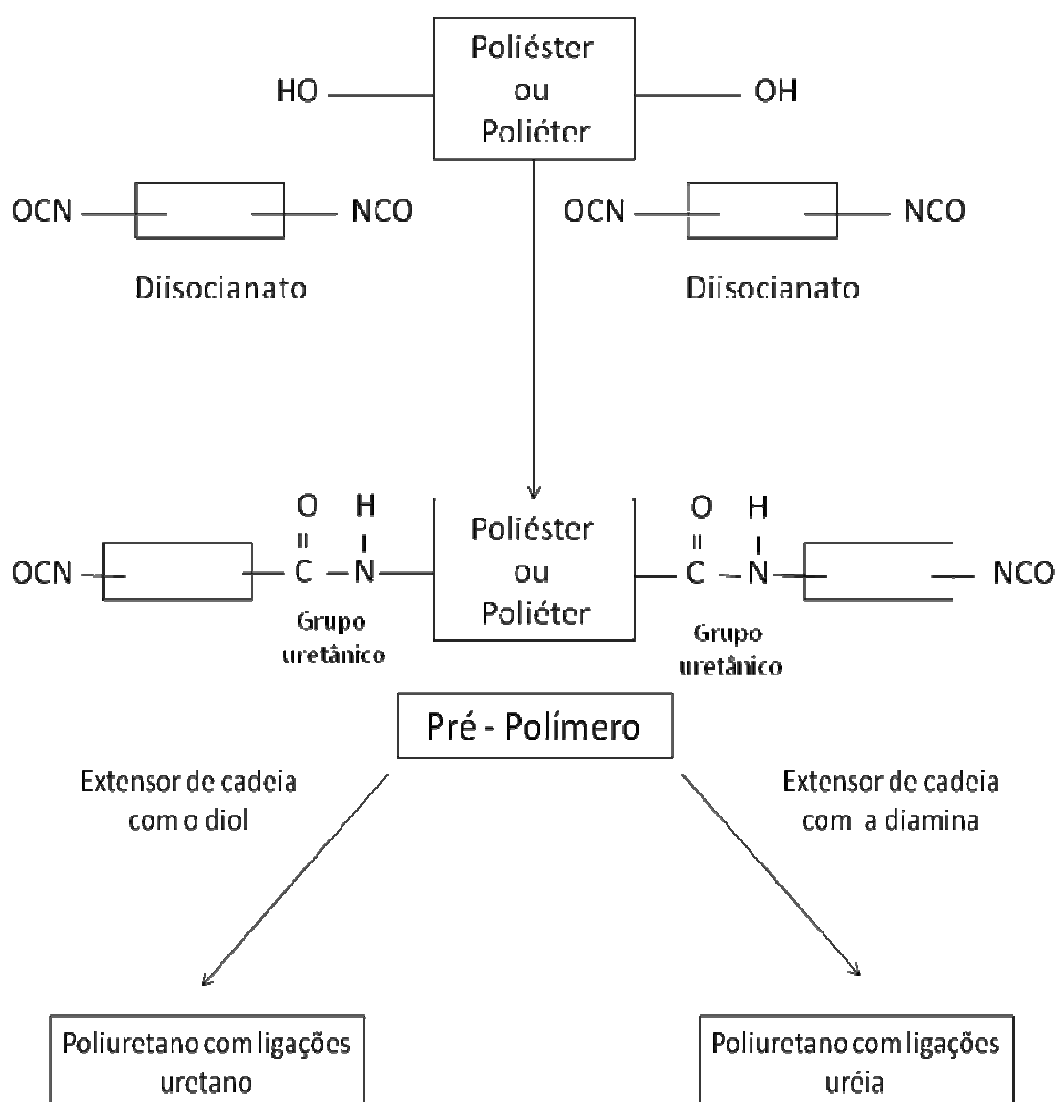


Figura 2 – Processo de síntese para a formação do poliuretano elastomérico [Adaptação de 1].

Os poliuretanos elastoméricos possuem uma estrutura macromolecular segmentada (blocos poliméricos) e morfologia de duas fases. Essas estruturas são constituídas de longas cadeias flexíveis (formadas a partir dos polióis) unidas por segmentos aromáticos rígidos, formando elastômeros macios com alto alongamento [3]. A Figura 3 representa essa estrutura que forma a maioria dos PUs.

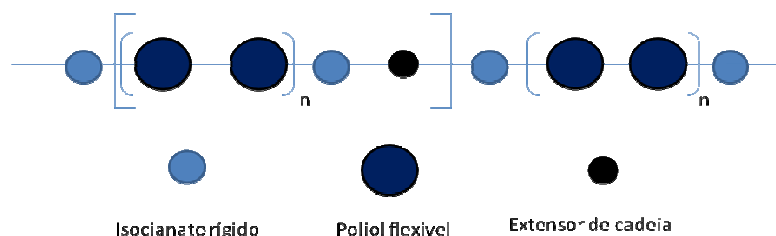


Figura 3 – Representação teórica da estrutura do poliuretano segmentado [16].

Uma grande variedade de polióis pode ser utilizada na fabricação dos poliuretanos. Os produtos que possuem peso molecular (PM) entre 1000 e 6000, funcionalidade entre dois e três dão origem às espumas flexíveis e aos elastômeros. Os polióis de cadeia curta ($250 < PM < 1000$) e alta funcionalidade (3 a 12) produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas.

Os isocianatos que compõem os PUs podem ser aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos ou policíclicos.

Os extensores de cadeias geralmente são formados por polióis ou poliamidas de baixo peso molecular, também conhecidos como agentes de cura. Os extensores de cadeia são substâncias difuncionais, geralmente formadas por glicóis, diaminas ou hidroxiaminas. Durante o processo de síntese os extensores de cadeia reagem com o diisocianato e formam segmentos rígidos dos poliuretanos (álcoois) ou das poliuréias (aminas).

Esta flexibilidade de escolha de reagentes que podem ser usados durante o processo de síntese que permite obter uma enorme variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, conferindo aos PUs alto desempenho [16].

A estrutura final da cadeia polimérica pode ser extremamente diversificada durante o processo de poliadição. Se um dos componentes estiver em maior quantidade quando o pré-polímero é formado [diisocianato (B) ou poliálcool (A)], o componente em maior proporção molar formará a estrutura do copolímero e essa repetição da cadeia será encontrada em toda a estrutura polimérica [4]. Por exemplo, se o diisocianato estiver em mesma proporção molar, pode ser encontrada a estrutura

BA formada no processo de poliadição, se esse estiver com proporção molar em dobro teremos BAB, se estiver em triplo teremos uma repetição BABAB.

A estrutura monomérica do polímero utilizado na fabricação dos filmes nanocompósitos é mostrada na Figura 4. Essa estrutura segmentada constitui de blocos com unidades rígidas e flexíveis repetitivas do tipo (A-B)_n.

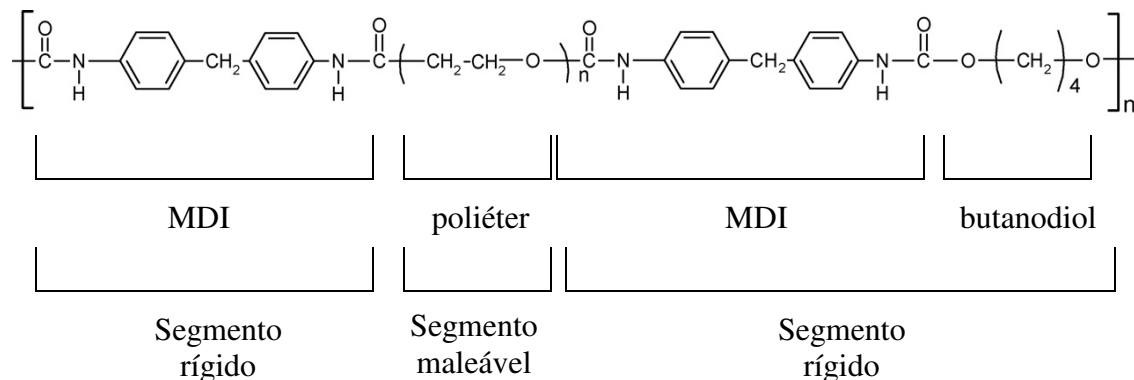


Figura 4 - Estrutura do poliuretano utilizado [Adaptação de 17].

No poliuretano termoplástico representado na Figura 4, o segmento rígido é formado pelo diisocianato (MDI) com diol de baixa massa molar (butanodiol) e o segmento maleável é formado pelo poliéter (poli-tetrahidrofurano).

Segundo CHU *et al.* [18] os segmentos rígidos (polares) e flexíveis (apolares) são incompatíveis devido à separação de fase. As fases podem ou não formar micro fases unidas por ligações covalentes. A Figura 5 representa um exemplo de morfologia de um PU. Nessa Figura as micro-fases (segmentos rígidos ou flexíveis) estão agrupadas através de interações físicas entre os segmentos rígidos (linhas lineares) e flexíveis que se encontram enovelados (linhas aleatórias).

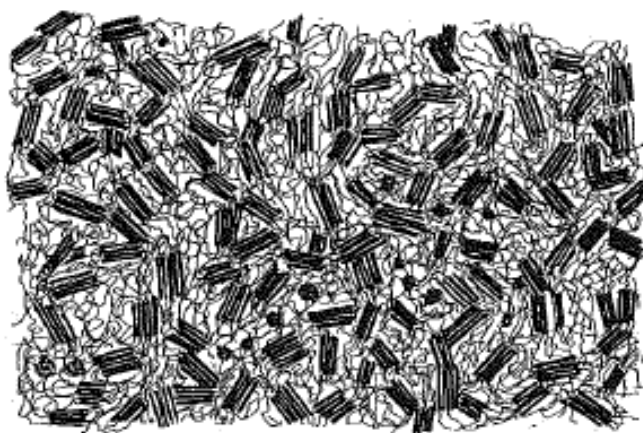


Figura 5 – Morfologia das estruturas de domínios dos poliuretanos termoplásticos [Adaptação de 2].

Os segmentos rígidos na matriz polimérica formam sítios de ligações cruzadas que atuam como reforço mecânico para os segmentos flexíveis da matriz polimérica [5]. Forças mecânicas e aumento de temperatura aplicada à matriz podem modificar a orientação e mobilidade das estruturas dentro dos domínios dos segmentos rígidos, rompendo as pontes de hidrogênio iniciais e formando pontes de hidrogênio energeticamente mais favoráveis, ocorrendo uma mudança da estrutura do PU na direção da tensão aplicada [3].

Os segmentos flexíveis formam a fase amorfa do material e determinam o grau de mobilidade entre as estruturas de domínios dos poliuretanos elastoméricos. Esses segmentos influenciam na natureza elástica do poliuretano. Dependendo da polaridade dos segmentos flexíveis, pode ocorrer um aumento ou diminuição da separação de fases [3]. Devido à separação de fases existente no PU linear e segmentado, diferentes estruturas podem ser formadas. Os segmentos rígidos podem interagir entre eles através de pontes de hidrogênio formando regiões lamelares compactas que possuem uma ordenação.

Nos poliuretanos, os segmentos rígidos são responsáveis pelas propriedades em temperaturas elevadas, e os segmentos flexíveis pelas propriedades em temperaturas baixas [3]. Em temperaturas elevadas os segmentos rígidos indicam a cristalinidade do material e em temperaturas baixas os segmentos flexíveis indicam a flexibilidade do material.

Segundo VILAR [3] a estrutura do poliuretano elastomérico é formada de longas cadeias flexíveis de polióis unidas por segmentos aromáticos rígidos de poliuretano com ligações uretânicas ou ligações com a uréia. A Figura 6 ilustra como pode ser a estrutura do PU. Nela observa-se que o segmento rígido (a) é muito menor que o segmento flexível formado pela cadeia de polioliol (b).

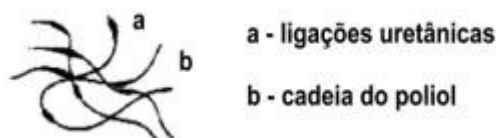


Figura 6 – Poliuretano elastomérico macio com alto alongamento [3].

O modo em que o filme foi preparado também influencia nas propriedades estruturais das cadeias poliméricas de PU. Segundo CHEN e TAO [19], o solvente (THF), penetra dentro das cadeias poliméricas e afeta as ligações de hidrogênio de terceira dimensão (ligações cis-trans) dos segmentos rígidos quebrando as microfases rígidas.

II. 2 – Nanotubos de carbono

II. 2. 1 – Estrutura

Os CNTs possuem uma estrutura com hibridização do tipo sp^2 do átomo de carbono [20]. Os nanotubos de carbono de parede única (SWNTs) são formados a partir de uma folha de grafeno enrolada e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs) são formados por várias folhas de grafeno enroladas concêntricamente [21].

Nesta seção será descrito a estrutura dos SWNTs, porque a partir dela, podemos compreender como é formada a estrutura dos MWNTs [22].

Uma folha de grafeno enrolada em forma de um tubo, com um átomo de espessura (Figura 7a), determina a forma geométrica como esse nanotubo é construído. Usando a estrutura da rede hexagonal bidimensional do grafeno (Figura 6a) pode-se descrever a estrutura do SWNT.

Na Figura 7a definimos dois tipos de vetores, a partir dos vetores de base $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, conhecidos como vetores quiral ($\vec{C}_h$) e translação ($\vec{T}$). A partir desses vetores é construída a célula unitária do nanotubo no espaço real [23].

O vetor quiral define a forma como a folha de grafeno é enrolada e pode ser escrito da forma:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (n, m \text{ inteiros}, 0 \leq |m| \leq n) \quad (1).$$

Dependendo da forma como a folha de grafeno é enrolada, três tipos de estruturas são possíveis (Figura 7b). Para o nanotubo de carbono de geometria em forma de ziguezague, $m=0$ e $\theta = 0$. Quando $m=n$ e $\theta = 30^\circ$ o nanotubo possuirá a geometria ‘armchair’. Os outros casos correspondem aos CNTs em forma quiral. Como os MWNTs possuem vários tubos de SWNTs enrolados concêntricamente, cada parede que forma o MWNT terá uma quiralidade específica.

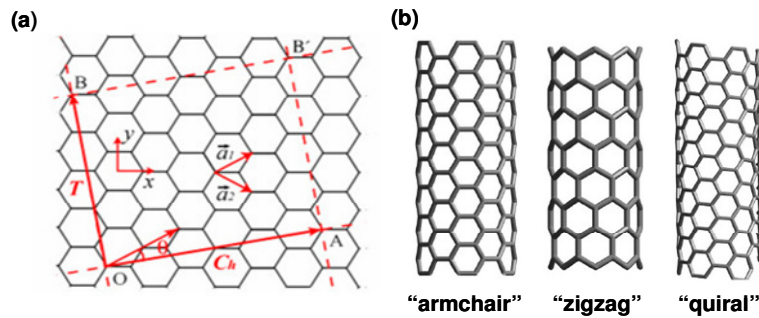


Figura 7 – (a) Célula unitária do nanotubo (4,2). (b) Tipos de estruturas possíveis a partir do enrolamento da folha de grafeno.

O vetor translação é perpendicular ao vetor quiral e paralelo ao eixo do nanotubo. Esse vetor conecta o átomo de origem ao primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele e pode ser definido como:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (t_1 \text{ e } t_2 \text{ inteiros}) \quad (2).$$

t_1 e t_2 podem ser definidos a partir de n e m (usando $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$).

II. 2.2 - Síntese e purificação dos nanotubos de carbono

Geralmente os CNTs são produzidos por três principais técnicas: descarga por arco elétrico, deposição química na fase vapor, conhecida pela sigla CVD (do inglês, *Chemical Vapour Deposition*) (CVD) e ablação por laser.

O processo de descarga por arco é um dos métodos mais utilizados para obter os CNTs. Correntes de alta intensidade aquecem dois eletrodos de grafite que vaporizam entre 3000 e 4000 °C (temperatura de fusão do grafite) que se condensa em forma de fuligem, depositada na parede do reator. Essa fuligem contém os CNTs [24]. Após essa etapa é realizado um processo de purificação complexo que envolve oxidação seletiva, centrifugação e filtração com o objetivo de separar a fuligem do carbono de outros compostos não desejáveis. Os SWNTs obtidos por esse processo possuem um diâmetro que varia de 0,6 a 1,4 nm e os MWNTs possuem um diâmetro interno de 1 a 3 nm e diâmetro externo de 10 nm [25]. Esse processo produz MWNTs com poucos defeitos em suas paredes.

A síntese dos CNTs por CVD se inicia a partir da decomposição térmica dos gases de hidrocarbonetos (metano, acetileno, etc.) a altas temperaturas. Nessa etapa, um catalisador metálico (ferro, níquel, e outros metais) é depositado sobre uma lâmina que forma um filme fino. Durante o processo, devido a temperaturas que chegam à 1000°C, o metal do catalisador forma nanopartículas que acabam aderindo no topo ou na base dos CNTs, que também pode aderir átomos de carbono. O diâmetro da partícula aderida define o tamanho do tubo formado [24]. Impurezas (átomos de outro elemento químico) podem ser introduzidas de forma proposital e controladas, no processo de CVD, com o objetivo de mudar as propriedades físicas e químicas dos CNTs.

Segundo DRESSELHAUS *et al.* [24], uma grande quantidade CNTs de paredes múltiplas e poucos CNTs de paredes simples são produzidos por CVD. Os CNTs fabricados nesse processo apresentam defeitos, diferente do modelo descrito na seção II.2.1.

Os CNTs obtidos por CVD apresentam propriedades estruturais inferiores quando comparados aos CNTs formados por descarga de arco elétrico [24]. Mesmo apresentando defeitos de rede, os CNTs formados por CVD são mais baratos e podem ser produzidos em maiores quantidades do que os formados por descarga de arco elétrico.

O método de ablação a laser vaporiza a grafite utilizando um laser pulsado na presença de um gás de hélio. Nessa técnica utiliza-se do laser pulsado para bombardear o alvo (grafite misturado a alguns metais) que se encontra no meio do tubo de quartzo. O tubo e a amostra são mantidos a uma temperatura acima de 1000 °C. Os CNTs produzidos ficam depositados em um coletor cônico de cobre resfriado que se encontra em uma das extremidades do tubo de quartzo [26]. Essa técnica produz CNTs em feixes e com poucos defeitos. Os diâmetros dos tubos produzidos por essa técnica variam de 1-2nm [25].

Todos os três métodos de fabricação citados anteriormente produzem CNTs com alguma impureza. Dependendo do estudo desenvolvido, algumas impurezas podem interferir nas propriedades dos nanotubos. Os dois principais métodos de purificação mais empregados (aquecimento dos CNTs à altas temperaturas [11] e refluxo em solução ácida por um período de tempo [27]) retiram o carbono amorfo, folhas de grafite e metais que possam estar aderidos às paredes dos tubos.

II. 2. 3 - Propriedades dos nanotubos de carbono

As propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos nanotubos de carbono podem ser determinadas segundo seu tamanho e morfologia [21]. Na Tabela 1 [13] são descritas algumas grandezas experimentais e teóricas dos SWNTs e MWNTs.

Tabela 1 - Grandezas experimentais e teóricas dos nanotubos de carbono [13].

	CNTs
Densidade específica	0,8 g/cm ³ (SWNT) 1,8 g/cm ³ (MWNT – teórico)
Elasticidade	~1 TPa (SWNT) 0,3 – 1 TPa (MWNT)
Rigidez	50 – 500 GPa (SWNT) 10 – 60 GPa (MWNT)
Resistividade	5 – 50 μ Ω cm
Estabilidade térmica	Acima de 700 °C (no ar) 2800 °C (no vácuo)

II. 3 - Metodologias de preparação dos nanocompósitos

Recentemente, várias técnicas para o preparo de compósitos formados de polímeros com nanotubos de carbono têm sido usadas: alinhamento dos CNTs na matriz polimérica [13], processo de sol-gel [28], tratamento ácido e funcionalização dos CNTs [29], processamento por solução [19, 30], polimerização in situ [31, 32, 33, 34], termo cura [11], processamento por fundição [35], entre outros processos [11, 13].

A dispersão dos CNTs na matriz polimérica é um desafio, devido à dimensão nanométrica do tubo de carbono. Um dos princípios básicos na formação de um nanocompósito está na formação de um material com uma dispersão homogênea dos CNTs na matriz polimérica, sendo que os nanotubos não podem formar agregados, devem estar bem dispersos, preferencialmente separados em pequenos feixes ou individualmente [13]. Várias técnicas para melhorar a dispersão dos CNTs na matriz polimérica podem ser empregadas na produção de filmes nanocompósitos, mas apenas as três metodologias de preparo de nanocompostos à base de PU/CNTs mais empregadas na fabricação desses filmes serão relatadas nos itens seguintes.

II. 3.1 - Processamento por solução

Este é um dos métodos de preparo mais utilizados na formação do nanocompósito, sendo a técnica mais prática na inserção de nano-estruturas em polímeros [13]. Essa metodologia mistura os CNTs juntamente com os polímeros em um solvente apropriado, evaporando o solvente e assim formando um filme de compósito. Um dos benefícios desse método é que a agitação energética dos CNTs em pó em um solvente facilita a desagregação e dispersão. Quase todos os processos que envolvam essa metodologia utilizam esses três principais pontos [11]:

- Dispersa os CNTs em um solvente ou em uma solução polimérica por agitação energética;
- Mistura o nanotubo e o polímero em solução através da agitação energética;
- Um meio controlado da evaporação do solvente para que ocorra a formação do filme.

A agitação energética da solução nanocompósita, da solução de CNTs ou polimérica pode ser feita por três principais métodos [11, 34]: mistura cisalhante, refluxo da solução ou ultrassonicação. Existem duas formas de se fazer a ultrassonicação: através do banho ultrassônico ou por ultrassom de ponta de prova (sonda), ambos utilizam o mecanismo de colapso ou nucleação de bolhas de ar no meio líquido ou viscoso.

A escolha do solvente é essencial para se obter uma boa dispersão. Geralmente, o solvente é escolhido baseado na solubilidade do polímero no solvente [13]. Contudo, o mesmo solvente que dispersa o polímero não necessariamente dispersa os CNTs. Surfactantes como agentes dispersantes são usados para dispersar os nanotubos de carbono antes de misturar nos polímeros. O surfactante mais usado que dispersa os CNTs é o SDS (sódio dodecilsulfato). Solventes orgânicos polares como o N, N, dimetilformamida (DMF) e tetrahidrofurano (THF) são os mais usados na dispersão dos CNTs e na solubilização dos PUs [19, 29, 30, 32, 33, 38]. Apesar de não se obter uma dispersão estável dos CNTs nesses solventes depois de certo tempo, a desagregação dos CNTs é obtida na matriz polimérica do filme nanocompósito [19].

CHEN e TAO [19] dissolveram resinas comerciais de poliuretano termoplástico em uma solução de tetrahidrofurano e dispersaram SWNTs no THF através do agitador ultrassônico de ponta de prova. Depois disso, as duas soluções foram misturadas formando uma solução nanocompósita. Após a formação do filme, um alinhamento preferencial dos CNTs na cadeia polimérica foi observado.

SAHOO *et al.* [38] dispersaram primeiramente MWNTs na solução de DMF por 1h. Depois o PU foi aderido a essa solução e agitado energeticamente por mais 1h. Essa mistura foi sonicada novamente por 1h. Os filmes foram distribuídos num disco de Placa de Petri e secados num forno.

No trabalho de KOERNER *et al.* [37] uma pequena quantidade de poliuretano termoplástico comercial, junto com os MWNTs foram “triturados” e compactados no pilão, formando um pó que foi diluído em THF por várias horas. A mistura foi aderida à solução polimérica do mesmo solvente, agitada magneticamente por cerca de 3h e espalhadas em moldes que foram secados no vácuo à uma temperatura próxima de 50 °C, onde ocorreu a evaporação lenta do solvente e o filme foi formado. O nanocompósito produzido apresentou alta condutividade elétrica ($\sigma \sim 1\text{-}10 \text{ S/cm}$) e baixa percolação elétrica ($\phi \sim 0,005$).

II. 3. 2 - Processamento por fundição

Nessa técnica as resinas comerciais de polímeros são fundidas e formam um líquido viscoso. Os CNTs são misturados juntamente com o líquido por cisalhamento. Uma quantidade em volume da amostra pode ser fabricada por técnicas como moldagem por compressão, moldagem por injeção ou extrusão [3]. O processamento por fundição é uma técnica de rápida fabricação dos nanocompósitos, sendo altamente compatíveis com padrões industriais, podendo ser usada para os polímeros

termoplásticos que são insolúveis em solventes orgânicos comuns [11]. Segundo COLEMAN *et al.* [11], a fabricação de fibras nanocompósitas é um meio mais viável para o alinhamento dos CNTs dentro da matriz polimérica da fibra nanocompósita.

A inserção dos CNTs por essa técnica pode modificar a fusão e viscosidade do polímero, ocorrendo à degradação da matriz polimérica antes da formação do nanocompósito [11].

No trabalho de CHEN *et al.* [35] pastilhas poliméricas de PU com MWNTs funcionalizados (em pó) foram extrusados por 15 minutos e uma fibra nanocompósita foi produzida.

II. 3. 3 - Processamento por polimerização *in situ*

No processamento por polimerização *in situ* os CNTs são dispersos com algum monômero ou precursor, seguido da síntese do compósito via polimerização *in situ* [11]. Segundo COLEMAN *et al.* [11], o objetivo desse processamento está em produzir compósitos de melhores propriedades mecânicas, elétricas e óticas quando comparada às outras metodologias de preparo. Essa técnica permite a adesão das macromoléculas nas paredes dos CNTs, produzindo compósitos que suportam altos carregamentos [39] e boa miscibilidade em quase todos os tipos de polímeros [13]. Essa técnica é importante no preparo de polímeros insolúveis e termicamente instáveis, que não podem ser preparados por processamento por solução ou fundição [11].

A polimerização *in situ* pode ser aplicada à quase todos os tipos de polímeros e os CNTs podem ter ligações covalentes ou não com a matriz polimérica [11]. Ligações não covalentes dos CNTs com as cadeias poliméricas envolvem adsorção física, onde ocorre transferência de carga entre o nanotubo e o sistema adsorvido [21]. O enrolamento das macromoléculas no polímero ocorre a partir de forças de Van der Waals e interações $\pi - \pi$ entre polímero e as paredes dos CNTs [39, 40]. Se os CNTs estão bem dispersos por todo o conteúdo da matriz polimérica, ocorre o reforço mecânico e o melhoramento das propriedades do polímero, mesmo havendo apenas interação física entre os materiais [41].

XIA e SONG [42] prepararam filmes de SWNTs/PU e MWNTs/PU através da técnica de polimerização *in situ*. Primeiro dispersaram os CNTs no poliol junto com um agente dispersante, que foram misturados no moinho de bola por 72h. Depois essa solução foi misturada à 1,4 –butanodiol, MDI e um catalisador, onde se obteve o nanocompósito após uma semana. A caracterização desse material por diferentes técnicas mostrou uma boa dispersão.

SAHOO *et al.* [38] também preparam filmes de MWNT – PPy (polypyrrole) – PU por polimerização *in situ* do pyrrole na superfície do filme de PU/MWNT, usando o processo de polimerização química oxidativa.

MENG *et al.* [43] dispersaram MWNTs em uma solução de ácido nítrico e sulfúrico. A solução nanofluída foi aquecida num cisalhador mecânico. Depois a solução foi agitada pelo ultrassom por 1h, lavada e secada, ficando apenas os MWNTs. Os nanotubos foram adicionados à solução de dimetilformamida e ao diisocianato isoforona, também conhecido por IPDI (do inglês, *isophorone dysocyanate*) (IPDI), durante o processo de polimerização *in situ* do filme nanocompósito de PU/MWNT.

II. 3. 4 - Funcionalização covalente dos nanotubos para formação do nanocompósito de PU/CNTs

A funcionalização química dos CNTs é realizada como objetivo de tornar a matriz polimérica e os CNTs quimicamente compatíveis [13]. Uma forte ligação química entre a matriz polimérica e o nanotubo, e uma dispersão homogênea por todo o material [13] são esperados quando se usa os CNTs funcionalizados na produção do compósito. Esse processo químico é muito usado no preparo que envolve o processamento por solução e por polimerização *in situ* [11].

Os CNTs possuem alta estabilidade química devido ao seu tipo de estrutura e são pouco reativos com outras estruturas químicas. Para que os CNTs se tornem quimicamente reativos com outro sistema é necessário criar algum tipo de defeito em suas pontas ou paredes, onde algum orbital π possa ficar livre para reagir com outro componente químico.

A funcionalização química dos CNTs ocorre em duas etapas: primeiro as impurezas existentes como folhas de grafeno nas paredes ou algum metal são removidas por alguma solução ácida. Depois os CNTs são lavados e secados. Por último, os CNTs são deixados em um refluxo ácido ou em algum reagente químico onde pode ocorrer ou não a funcionalização com o grupamento desejado [21].

No trabalho de SALIPIRA *et al.* [36] os CNTs foram funcionalizados em suas pontas e paredes com grupos carboxílicos, num refluxo quente de ácido nítrico e sulfúrico. A solução nanofluída foi aderida durante o processo de polimerização do PU.

LEE *et al.* [30] funcionalizaram MWNTs com o grupo carboxílico –COOH, misturando-os em uma mistura de ácido nítrico e sulfúrico, através do ultrassom. Depois de lavado em água destilada e secados no forno a vácuo, os CNTs foram

dissolvidos na solução de DMF, em seguida foram misturados na solução do PU dissolvido em DMF.

No trabalho de KUAN *et al.* [29] os CNTs foram modificados quimicamente a fim de compatibilizar o PU com os nanotubos. Após o tratamento ácido (níttrico e sulfúrico) os CNTs foram funcionalizados com o grupamento - COO em uma solução de DMF. Depois esse nanotubo funcionalizado foi também funcionalizado com o grupo amina numa solução nanofluída de etinelediamina (EDA)/diciclohexilcarboxidiamina/THF.

II. 4 - Nanocompósitos formados de poliuretano com nanotubos de carbono

Nas últimas décadas a comunidade científica tem estudado extensivamente as mudanças das propriedades mecânicas, térmicas e elétricas que a matriz polimérica de poliuretano pode sofrer com a inserção de nanopartículas ou nanofios de carbono [Citado em 34]. A produção e caracterização das propriedades do nanocompósito são essenciais para o conhecimento das interações físicas, químicas ou físico-químicas que ocorrem entre o polímero e o nanotubo de carbono (CNTs) [13].

Entre os materiais poliméricos, os filmes de poliuretano (PU) foram selecionados como a matriz do compósito devido às modificações que podem ser realizadas nessas estruturas. Segundo VILANI [16], esses filmes apresentam boa resistência mecânica e química.

Um levantamento bibliográfico sobre recentes artigos que descrevem as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos nanocompósitos formados de poliuretanos com CNTs foi realizado com o objetivo de entender quais fenômenos podem estar acontecendo com os filmes que foram produzidos na pesquisa.

II. 4.1 - Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PU/CNTs

No trabalho de KUAN *et al.* [29] testes mecânicos mostraram que o aumento de concentração de MWNTs aumentaram em 370% a resistência à tensão quando comparado com o poliuretano puro.

A adição em pequenas concentrações em volume de MWNTs (0,5 – 10 vol.%) no poliuretano termoplástico aumentou a tensão, a tensão na quebra e o módulo em 1000% comparado ao poliuretano puro, sem perda de flexibilidade do poliuretano [37].

No trabalho de SAHOO *et al.* [38] o aumento de 200% no módulo de Young e 37% da resistência à tensão, quando foi inserido 2,5% MWNTs (peso/peso) no

poliuretano, foi atribuído à dispersão homogênea dos MWNTs na matriz polimérica e a forte interação existente entre os MWNTs e as cadeias de poliuretanos.

Testes de tensão e deformação feitos por LEE *et al.* [30] mostraram que quando foram inseridos 20wt% de A-MWNT no PU, a resistência à tensão e o módulo de Young dos nanocompósitos aumentaram 91% e 466%, respectivamente, quando comparados ao PU puro, após 24 h. Segundo os autores, esse aumento de rigidez do material ocorreu devido à estrutura rígida dos A-MWNT e ao aumento das ligações de hidrogênio em torno dos compósitos.

Segundo XIA e SONG [42], em geral, a inclusão dos CNTs na matriz polimérica aumenta a resistência à deformação e ao impacto sofrido pela matriz e aumenta mais ainda se os CNTs estiverem orientados.

II. 4.2 - Propriedades térmicas dos nanocompósitos de PU/CNTs

Os trabalhos de XIA e SONG [32] e SAHOO *et al.* [38] mostraram que a cristalinidade do poliuretano foi afetada com a inserção dos CNTs nos nanocompósitos produzidos por polimerização *in situ*. Esse efeito foi identificado através do aumento da temperatura de fusão e variação de entalpia.

Nos dois trabalhos de XIA e SONG [32, 42] os nanocompósitos de PU/CNTs produzidos por polimerização *in situ* a temperatura de degradação do PU diminuiu com o aumento de concentração de CNTs.

II. 4.3 - Propriedades elétricas dos nanocompósitos de PU/CNTs

Segundo BAUHOFFER e KOVACS [14] o alinhamento dos CNTs afeta as propriedades elétricas do nanocompósito de PU/CNTs. Esse artigo trata de padrões de medidas de percolação dos CNTs nas matrizes poliméricas de diferentes polímeros, incluindo nanocompósitos formados de poliuretano e nanotubos de carbono.

A percolação dos CNTs ocorre quando a concentração é suficiente na matriz polimérica e o material que era não-condutor (polímero) passa a ser condutor com a adição dos CNTs. A resistência elétrica do PU pode ser modificada com a incorporação de CNTs. Diferentes valores para a medida de resistência elétrica foram encontrados por KI *et al.* [44] para o filme de poliuretano-uréia (PUU) com CNTs formados por dois diferentes modos de preparo dos filmes nanocompostos. Conforme o artigo, os valores de uma folha de resistência elétrica de encontrados para os filmes

de CNTs/PUU foram relativamente maiores que o vidro de Óxido de Índio e Titânio comercial.

II. 5 – Descrições das técnicas de caracterização

Nessa seção foram realizadas as revisões das principais técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho. Através da consulta de textos especializados, temas principais relacionados ao interesse dessa pesquisa serão apresentados nas próximas seções.

II. 5.1 – Análise termogravimétrica ¹

A análise termogravimétrica (TGA) possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante; a temperatura em que começa a se decompor; acompanhar o andamento de reações de desidratação, decomposição, oxidação, etc.

O efeito do calor sobre a estabilidade de materiais poliméricos é o processo de maior interesse e mais estudados pelo ramo científico e industrial. Testes a temperaturas elevadas são realizados com plásticos e elastômeros pelas indústrias automobilísticas e de utensílios domésticos a fim de verificar a resistência térmica dos materiais poliméricos.

A TGA mede a variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico), sob uma atmosfera controlada. A amostra é aquecida a uma taxa de aquecimento pré-definida e dados da perda de massa são coletados ao longo do tempo por uma termo-balança.

O resultado da análise é dado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual de massa perdido ou ganho.

Na curva de T_g da Figura 8 são identificadas duas temperaturas importantes: T_i e T_f . A primeira temperatura, T_i , é a menor temperatura em que pode ser detectado o início de variação da massa, para um determinado conjunto de condições experimentais. A segunda temperatura, T_f , é a menor temperatura que indica que o processo de variação de massa foi concluído.

¹ A seção II. 5.1 é um resumo das referências 45 e 46.

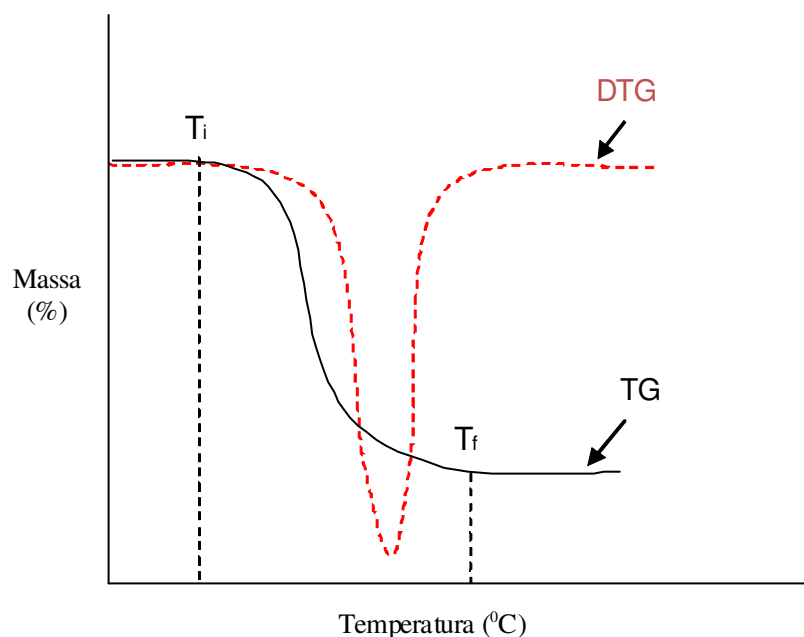


Figura 8 - Representação esquemática de uma curva de decomposição de um material: (—) registro da decomposição térmica (TG); (- -) registro da derivada da curva de decomposição térmica (DTG).

A termogravimetria derivativa (DTG) é representada através da velocidade de variação de massa em função da temperatura (dm/dT) ou do tempo (dm/dt). Na Figura 8 a linha pontilhada mostra a curva da derivada, onde o pico indica a temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima. Independente do caso, a curva resultante é a derivada primeira da curva TG. Essa curva pode ser obtida por métodos de diferenciação manual da curva TG ou por diferenciação eletrônica do sinal da TG.

As curvas de degradação de homopolímeros e copolímeros pode ser apresentar um único estágio ou mais. Alguns polímeros degradam num estágio único e outros em dois estágios, devido ao mecanismo de degradação da amostra. No caso de determinação da composição de copolímeros, a estabilidade térmica é intermediária a dois homopolímeros separadamente, e varia de acordo com a composição do polímero.

A análise termogravimétrica (TGA) foi usada para investigar a composição e estabilidade térmica da resina comercial polimérica de PU e as mudanças na temperatura de degradação do poliuretano com a inclusão de MWNTs na matriz polimérica.

Nessa seção foi descrito uma das técnicas mais importantes sob o ponto de vista de degradação em polímeros. Na próxima seção será descrita outra técnica de análise de degradação de amostras poliméricas essenciais desse trabalho.

II. 5. 2 - Calorimetria diferencial por varredura ²

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mede a absorção ou liberação de calor em função da temperatura em que ocorrem as mudanças químicas ou físicas no polímero.

As aplicações da técnica de DSC podem ser usadas para determinar as temperaturas de transições em polímeros, como por exemplo, temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g).

O DSC de fluxo de calor, empregado nas análises desse trabalho, mede a diferença do fluxo de calor entre uma referência e a amostra sob uma programação de temperatura por meio de termopares. Os ciclos de aquecimento ou resfriamento são iniciados por um sistema eletrônico, e um computador grava informações sobre tempo, temperatura e fluxo de calor. Através da curva de fluxo de calor com o tempo, podem-se avaliar as mudanças das temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_c) do material.

Eventos térmicos classificados como transições de primeira ordem e segunda ordem modificam a curva de DSC. As transições de primeira ordem apresentam variações na entalpia, que dão origem a picos endotérmicos e exotérmicos. Um dos exemplos de picos endotérmicos está relacionado à fusão do polímero. O pico exotérmico em amostras poliméricas é relacionado à sua cristalização. As transições do tipo segunda ordem caracterizam-se pela variação na capacidade calorífica do material, sem variação na entalpia. Essas transições não geram picos na curva de DSC, apresentam-se como um deslocamento na linha base em forma de S.

Algumas transições modificam as curvas de DSC. As três transições mais importantes para as análises dessa dissertação serão citadas nos itens seguintes.

a) Fusão

A fusão é uma transição de primeira ordem, característica dos polímeros semicristalinos. Devido à distribuição de tamanho das regiões cristalinas presentes

² Nessa seção foi realizado um resumo das referências 45 e 46.

nas macromoléculas, essa transição ocorre sempre em uma determinada faixa de temperatura.

O máximo pico de fusão na curva de DSC corresponde ao ponto de fusão da amostra polimérica. O calor de fusão pode ser determinado pela área contida sob o pico exotérmico, relacionando-a com a massa de amostra utilizada. O comportamento de fusão é de grande importância na processabilidade dos polímeros.

b) Cristalização

O processo de cristalização em polímeros auxilia no entendimento da morfologia dos polímeros. Esse processo afeta a densidade e a cristalinidade do polímero, conseqüentemente afetando as propriedades mecânicas, térmicas e óticas. A cristalização de um polímero é acompanhada a partir da liberação de calor latente, que gera um pico exotérmico bem definido na curva de DSC.

c) Temperatura de transição vítrea (T_g)

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura em que ocorrem as primeiras mudanças físicas do polímero. Essa temperatura indica o início da movimentação coordenada de pequenos segmentos das cadeias poliméricas. Os terminais das cadeias poliméricas adquirem rotação e translação devido à energia térmica oferecida ao material, modificando o estado de conformação das cadeias poliméricas. A passagem do estado vítreo (estado sem movimento das cadeias poliméricas) para o estado elastomérico (movimento vibracionais e rotacionais das cadeias poliméricas) é definida pela T_g . No gráfico de DSC a transição vítrea foi determinada pela variação da linha base da curva, através da variação da capacidade calorífica do material.

Devido à relaxação molecular das cadeias poliméricas, uma transição endotérmica aparece próxima ao final da transição vítrea. Tensões acumuladas na amostra como resultado de processamento, ou tratamento, ou história térmica são liberados quando o material é aquecido. Quanto maior o tempo de permanência na temperatura, maior o pico de relaxação. O fenômeno é irreversível e o pico desaparece na curva de DSC a partir do segundo ciclo de aquecimento. Por esse motivo, a temperatura de transição vítrea é determinada a partir do segundo aquecimento da mesma amostra.

A T_g permite a identificação de amostras desconhecidas e possibilita estimar a interação polímero-polímero em certas misturas. Como exemplo, pode-se considerar

uma mistura polimérica que contém dois polímeros A e B, ilustrados na Figura 9. Quando se tem uma mistura completamente miscível desses dois polímeros, apenas uma T_g é identificada no gráfico de DSC. Essa T_g apresenta um valor intermediário entre as temperaturas de transições vítreas dos polímeros A e B. Para uma mistura imiscível dessas duas amostras, a curva de DSC apresenta duas transições vítreas com o mesmo valor das temperaturas de transições vítreas desses componentes isolados. Na mistura parcialmente miscível, duas temperaturas de transições vítreas com valores intermediários às temperaturas A e B são observados.

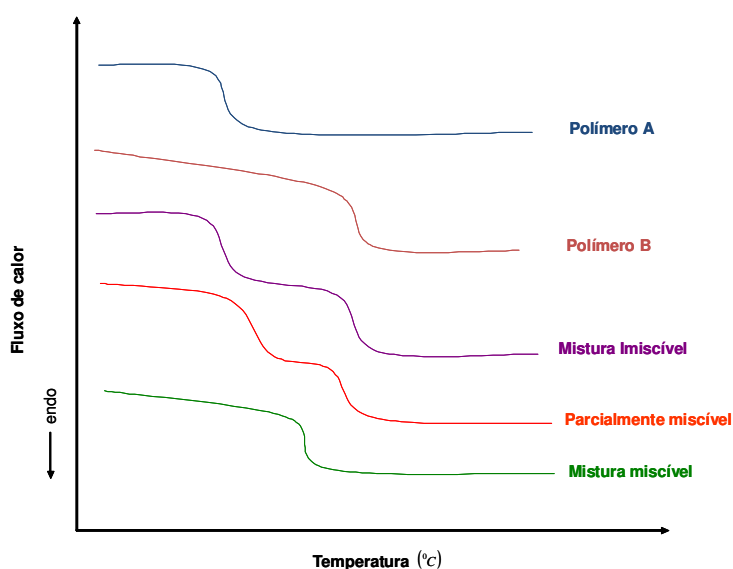


Figura 9 – Comportamentos das misturas poliméricas A e B nas curvas de DSC.

Os poliuretanos podem ou não apresentar uma, duas ou mais transições vítreas, dependendo da quantidade de monômeros existentes na cadeia polimérica ou do grau de miscibilidade entre as microfases [4]. Mudanças nas interações moleculares referentes às microfases rígidas e flexíveis nos PUs podem ser determinadas através da temperatura de transição vítrea [7]. Possíveis mudanças na estrutura do TPU devido a metodologia de fabricação empregada e a organização dos segmentos rígidos e flexíveis do PU com a inclusão de MWNTs foram examinadas a partir da T_g . Optou-se por estudar apenas a T_g dos filmes produzidos porque essa transição permite identificar a mobilidade e ordenação das cadeias poliméricas.

II. 5.3 – Microscopia de força Atômica, microscopia de força elétrica e modo de força digital pulsada ³

A microscopia de varredura por sonda (SPM) abrange uma família de microscópios que se baseiam em um mesmo princípio de operação: mapeamento de superfícies com resolução atômica.

A invenção do microscópio de varredura de tunelamento (STM) por BINNING e H. ROHER [48, 49] permitiu a varredura da superfície por uma fina ponteira metálica a uma distância sonda-amostra menor que 1nm, sendo à distância controlada por uma corrente de tunelamento. A partir desse trabalho, iniciaram-se os estudos de SPM. Todos os elementos do microscópio de varredura por sonda já haviam sido introduzidos nesse experimento.

Cada SPM é caracterizado conforme a interação sonda-amostra. O primeiro modelo de STM foi o microscópio de varredura por força (AFM) inventado em 1986 por BINNING, QUATE e GERBER [50]. Nesse instrumento a altura da sonda é controlada por uma cerâmica piezoelétrica que mantém a força constante entre a sonda e amostra, permitindo determinar a topografia de qualquer superfície, sendo condutoras ou não. Como as interações entre os átomos da superfície e a sonda determinam a resolução desse instrumento, é comum chamá-lo de microscópio de força atômica (AFM).

Nesse estudo a técnica de AFM foi usada para investigar a estrutura do PU e de um filme nanocompósito de PU/MWNT. A técnica de EFM foi utilizada para identificar qualitativamente na imagem realizada, variações no contraste elétrico na superfície do filme de PU/MWNTs e a técnica de DPFM investigou as variações de rigidez existentes no filme nanocompósito.

a) Microscópio de Força Atômica ⁴

O princípio de funcionamento do AFM é baseado na varredura da superfície da amostra por uma sonda extremamente fina ($\sim 100\text{\AA}$ de diâmetro na extremidade da sonda). A Figura 10 ilustra o princípio de funcionamento do AFM. Nesse sistema ilustrado, a sonda está montada sobre uma haste flexível (cantilever) que mede cerca de 100 a 200 μm de comprimento. À medida que a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação fazem a haste defletir. As diferenças de deflexão dessa

³ Introdução da seção II. 5.3 resumida da referência 47 (pp. 2, 3).

⁴ Adaptação da referência 51.

haste são captadas por um foto detector, armazenadas e processadas por um computador, que as transformam em imagens topográficas da superfície bi e tridimensionais.

Durante a varredura da sonda pela amostra, deflexões laterais no plano x, y e verticais no eixo z são monitoradas pela cerâmica piezoelétrica acoplada à haste. Essa cerâmica tem por finalidade manter a força constante (para obtenção de informações a respeito de altura) ou manter a altura constante (para obter informações sobre a força).

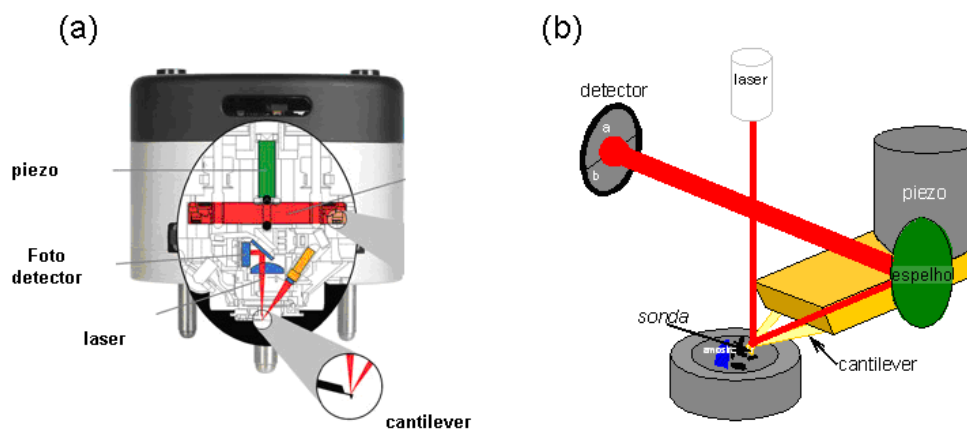


Figura 10 – Representação esquemática de um microscópio de força atômica. (a) Visualização interna da cabeça do AFM. (b) Exemplificação do fenômeno de detecção [Citado em 52].

Dependendo da distância sonda-amostra em que está sendo operado o AFM, as forças de interação entre a sonda e a superfície da amostra podem ser de caráter atrativo ou repulsivo. Um modelo que permite a identificação das forças de interação sonda-amostra utiliza o potencial de Lennard – Jones [53], conforme mostra a Figura 11. A curva esquemática mostra a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas e sua relação com os modos de operação do AFM. Nessa Figura, em distância de até 1 μm , praticamente não há interação entre a sonda e a amostra.

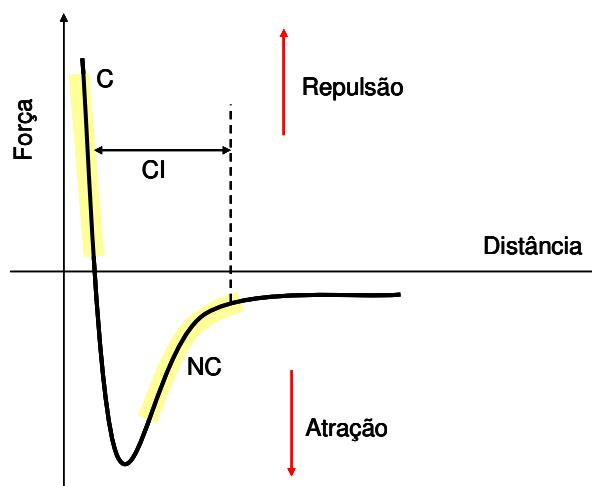


Figura 11 – Esquema do potencial de Lenard-Jones representando a dependência da força de interação sonda-amostra.

À medida que a sonda se aproxima da amostra ($d \leq 50$ nm), forças atrativas, tipicamente forças de Van der Waals, passam a atuar entre a sonda e a amostra. Conforme a sonda se aproxima cada vez mais da amostra, a força atrativa vai aumentando, até que a separação seja da ordem da separação inter-atômica. A partir desse ponto, a sonda entra em contato físico com a amostra e fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas da camada de valência da sonda e da amostra passam a atuar.

Em AFM geralmente são utilizados três modos distintos de operação, conforme o caráter de interação (atrativo ou repulsivo): Contato (**C**), Contato Intermitente (**CI**) e Não-Contato (**NC**). As regiões de operação destes modos podem ser identificadas na Figura 10. O modo contato é o mais simples, pois consiste no contacto permanente entre a sonda e a amostra permitindo medir forças interatômicas repulsivas, o que possibilita a obtenção de imagens de elevada resolução em superfícies lisas e suficientemente duras. No entanto, quando se pretende analisar materiais mais maleáveis e facilmente deformáveis pela ponta, como é o caso de materiais biológicos, poliméricos, amostras muito rugosa, utiliza-se freqüentemente o modo intermitente (CI). Neste caso a ponta oscila a uma dada freqüência (da ordem de KHz) com uma grande amplitude e contata a superfície da amostra ao fim de um ciclo de oscilação. Quando forças de interação ou gradientes de força se estabelecem entre a ponta e amostra a amplitude da oscilação é atenuada. A operação em modo não-contato (NC) envolve igualmente a oscilação da ponta, geralmente a baixa amplitude e a certa distância (dezenas de nanômetros) da amostra, idealmente sem haver contato. Ao longo das oscilações a ponta é sensível às forças de longo alcance, tais como interações de Van der Waals, magnéticas, elétricas. O efeito destas forças sobre a

alteração na amplitude, fase ou frequência da oscilação é utilizado para seguir a topografia da superfície.

Quando o AFM opera no modo CI a sonda oscila com um aspecto senoidal durante a varredura da superfície. Ao encontrar condições diferentes de interação sonda-amostra, a fase da oscilação muda e assim é estabelecida uma diferença de fase entre a fase inicialmente ajustada. Uma série de fatores pode modificar esta interação, como, por exemplo, mudanças no material, propriedades viscoelásticas, adesão, propriedades mecânicas e topográficas. Assim, a microscopia por contraste de fase é sensível aos exemplos citados acima, podendo ser usada em diversas situações.

b) Microscopia de Força Elétrica ⁵

As propriedades elétricas da superfície podem ser obtidas através da interação elétrica entre a sonda e a amostra. A microscopia de força elétrica (EFM) utiliza a técnica de duas passagens na aquisição de dados referentes à topografia e comportamento elétrico da superfície. Na primeira passagem, a haste oscila próximo à frequência de ressonância, no modo de contato intermitente, e uma imagem topográfica da amostra é obtida. A haste é levantada de uma altura (h) constante e uma voltagem é aplicada entre a sonda e a amostra, que oscila com uma frequência igual à sua frequência de ressonância, varrendo a mesma área em que foi produzida à imagem topográfica (Figura 12). As variações no gradiente de campo elétrico produzidos entre a sonda e a amostra são detectadas pelo sistema eletrônico do microscópio, produzindo uma imagem topográfica com informações sobre o caráter dielétrico do material.

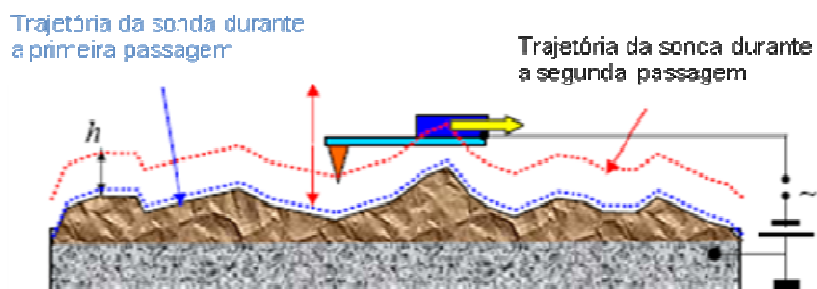


Figura 12 - Ilustração do princípio de aquisição de imagens por EFM.

⁵ Adaptado da referência 54.

b) Modo de Força Digital Pulsada ⁶

Propriedades mecânicas podem ser obtidas através de uma das variações da técnica de AFM, por exemplo, o modo de força digital pulsada (DPFM).

Informações locais sobre a topografia, rigidez e adesão de um material podem ser obtidas através da técnica de DPFM. A eletrônica do DPFM introduz uma modulação senoidal no Z de saída do tubo do piezo para uma amplitude entre 10-500 nm e frequência abaixo da frequência de ressonância do cantilever. No equipamento, é usada uma curva senoidal com uma frequência próximo de 1kHz. A amplitude do sinal é ajustada e a sonda entra em contato a amostra periodicamente produzindo uma imagem topográfica com informações sobre a rigidez do material. O modo como essas informações são obtidas está representado na Figura 13. A ponteira entra em contato com a amostra até um ponto máximo da endentação ($F_{m\acute{a}x}$). A ponta adere à amostra até o ponto em que ela solta (pico de adesão) e as informações sobre a adesão do material podem ser coletadas. Quando a sonda solta da amostra, a haste oscila livremente até diminuir e voltar a tocar a amostra novamente, repetindo o ciclo. A derivada da força que a ponta exerce sobre a amostra versus tempo fornece informações sobre a rigidez local do material.

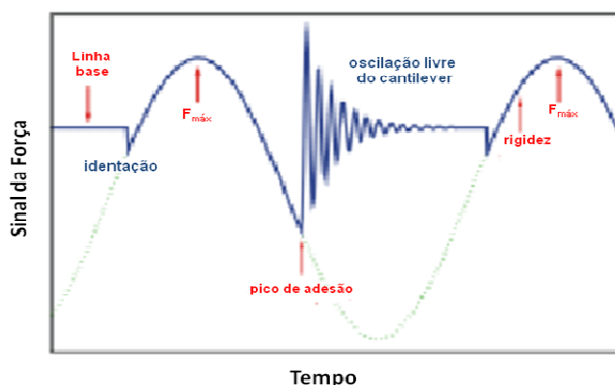


Figura 13 - Curva de força versus tempo obtida por técnicas de AFM.

II. 5.4 - Microscopia eletrônica ⁷

A microscopia eletrônica utiliza da interação de elétrons com a matéria para a caracterização de materiais. Os elétrons são emitidos por uma fonte, atingem a amostra e um sinal é coletado formando uma imagem. Esse sinal coletado é

⁶ Texto adaptado da referência 55.

⁷ Nessa seção foi utilizada a referência 46 (pp. 165- 170 e pp. 177 – 186).

proveniente dos elétrons que colidem elasticamente ou inelasticamente com a amostra.

O espalhamento elástico, ou espalhamento de Rutherford, é definido como um processo que pode alterar a direção de propagação do elétron sem a mudança da energia cinética. Esse tipo de espalhamento é caracterizado pelas interações eletrostáticas entre o feixe primário e o núcleo de um átomo da amostra. Na microscopia eletrônica esse efeito é responsável pelo fenômeno de retroespalhamento, que também é utilizado para formação de imagens em microscopia eletrônica de varredura. O contraste de imagens de campo claro e padrões de difração são formados na microscopia eletrônica de transmissão, principalmente, por esses elétrons espalhados elasticamente.

O espalhamento inelástico pode ser qualquer processo relacionado à mudança na direção de propagação do elétron que causa a perda na energia cinética dos elétrons incidente. Vários processos de interação ocorrem devido à perda de energia do elétron incidente que são transferidos para os elétrons do átomo da amostra. O processo de perda de energia produz vários efeitos secundários, como, por exemplo, elétrons Auger, fônons, elétrons secundários e plásmons.

a) Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) é muito usada no estudo de estruturas de superfícies no ramo de pesquisas relacionadas à ciência dos materiais.

No microscópio eletrônico de varredura, a imagem é formada coletando-se um sinal particular em função da posição do feixe sobre a amostra. O feixe de elétrons incide em uma pequena área da amostra, que é varrida ponto por ponto. A cada ponto varrido da amostra, um sinal elétrico é coletado e uma imagem é formada no tubo de raios catódicos.

Imagens de topografia e fase são formadas a partir do sinal detectado dos elétrons secundários. Esses elétrons são emitidos pela amostra e possuem baixa energia (< 100 eV).

Os elétrons que possuem alta energia são provenientes do processo de colisão elástica do feixe de elétrons com a amostra. Esses elétrons são classificados como elétrons retroespalhados e são responsáveis por imagens de composição e topografia obtidas por SEM.

A caracterização morfológica por SEM determina o diâmetro e morfologia externa dos nanotubos de carbono [56 – 58]. Essa técnica foi empregada nesse estudo para identificar aspectos morfológicos da amostra de nanotubos que foram

quebrados e purificados e verificar se ocorre alguma modificação estrutural dos nanotubos dispersos no solvente de THF.

Aspectos da morfologia das amostras nanocompósitas de PUs/CNTs [11-13, 19, 29, 35, 36, 43, 59] também são determinados por SEM. As imagens topográficas dos filmes de PU puro e dos filmes de PU/MWNT foram obtidas por SEM para determinar os tipos de interações que ocorrem entre os poliuretanos e nanotubos de carbono e a influência do aumento de concentração na dispersão dos nanotubos na matriz polimérica do PU.

b) Microscopia eletrônica de transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão (TEM) observa detalhes da amostra, utilizando um feixe de elétrons acelerado em alto vácuo. O feixe atravessa a amostra e reflete em lentes objetivas e intermediárias. Os sinais gerados pela interação do feixe de alta energia com os átomos constituintes da amostra, são detectados e analisados por microsondas acopladas à coluna do microscópio que fornecem informações microestruturais da amostra. A microscopia eletrônica de transmissão é uma importante ferramenta analítica no estudo da morfologia, composição e microestrutura dos materiais.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é amplamente empregada para melhorar o contraste de imagens, utilizando elétrons transmitidos (não-difratados) ou elétrons difratados a partir de uma dada família de planos cristalinos bem definidos.

As imagens formadas no TEM são as projeções de uma determinada espessura do material, ocorrendo uma diferença com relação ao observado na superfície, podendo haver uma sobreposição das linhas das áreas e volumes da microestrutura analisada. O primeiro nível de informação microestrutural é obtido por difração de elétrons de materiais extremamente finos (da ordem de 1 μm).

A caracterização morfológica dos nanotubos de carbono é geralmente realizada por TEM [56, 60]. Essa técnica foi empregada a fim de observar a estrutura, morfologia e possíveis danos que os MWNTs possam ter adquirido durante o processo de purificação e moagem.

II. 5.5 - Microscopia ótica ⁸

A interação de luz com os objetos é explorada por microscopia ótica (OM). A luz corresponde à radiação eletromagnética com a matéria. Essa radiação é composta por ondas elétricas e magnéticas, que são perpendiculares entre si e variam com o tempo. Quando o vetor elétrico (que representa a parte elétrica da luz) interage com a molécula, observa-se uma mudança na amplitude do vetor e uma onda senoidal é formada. A distância entre duas cristas ou vales na onda senoidal representa o comprimento de onda da luz. As ondas senoidais são caracterizadas pela sua amplitude, frequência ou pelo comprimento de onda e direção (ou plano) de polarização.

A luz produzida por lâmpadas incandescentes, incluindo as lâmpadas que são utilizadas em microscopia ótica, produz ondas não-polarizadas, ou seja, ondas que propagam em diversos planos de polarização.

Na interação de luz ocorrem diversos fenômenos, sendo os mais importantes para microscopia ótica os fenômenos de reflexão, refração, absorção, fluorescência e difração.

A microscopia ótica (OM) é uma técnica usada na análise quantitativa [59] e qualitativa [61] de imagens de nanocompósitos de CNTs. As imagens por OM foram realizadas com o objetivo de examinar qualitativamente a dispersão dos nanotubos de carbono (MWNTs) na matriz de PU. Os poliuretanos termoplásticos não absorvem significativamente a luz numa certa região do espectro, e em consequência disso são transparentes [61]. Quando são inseridos CNTs (que não é transparente) no PU, microscópios básicos, em modo de transmissão ou reflexão, sem acessórios, é capaz de gerar contraste. Esse modo de operação do microscópio ótico é chamado de microscopia de campo claro.

II. 5.6 - Microscopia confocal de varredura por laser ⁹

A técnica de microscopia confocal que utiliza o laser de varredura, formando o microscópio confocal de varredura por laser (LSCM) permite obter informações referentes à iluminação homogênea de um volume da amostra. Vale ressaltar que a energia de iluminação não varia em torno do eixo óptico, que é o mesmo no plano focal e nos planos que se localizam acima ou abaixo, independente da superfície.

⁸ Adaptação da referência 46 (pp. 147-154).

⁹ Essa seção é uma adaptação da referência 62.

Todas as moléculas dentro desse volume podem ser excitadas e fótons emitidos são coletados.

Como apenas um ponto da amostra é iluminado, a formação da imagem se dá através do processo de varredura. O campo visual é percorrido por um movimento físico da amostra, ou pelo movimento de iluminação do ponto.

O LSCM utiliza da iluminação ponto por ponto da amostra e da rejeição da luz que se encontra fora de foco.

A Figura 14 mostra o funcionamento interno de um microscópio óptico confocal. A luz azul emitida através da fonte (laser) incide a um determinado ângulo no espelho dicróico, é refletida no plano xy por dois espelhos rotativos, passa pela objetiva do microscópio, e excita a amostra fluorescente. A amostra irradiada pela luz azul emite uma luz fluorescente (verde), retorna pela objetiva, é refletida pelos espelhos rotatórios e atravessa perpendicularmente o espelho dicróico. (Os espelhos rotatórios escaneam a amostra pixel por pixel, sendo responsável pelo tempo de aquisição das imagens obtidas).

A luz fora de foco é rejeitada pelo anteparo e a luz emitida, que atravessa o aparato com um furo do tamanho da cabeça de alfinete (pinhole) é detectada por um tubo fotomultiplicador.

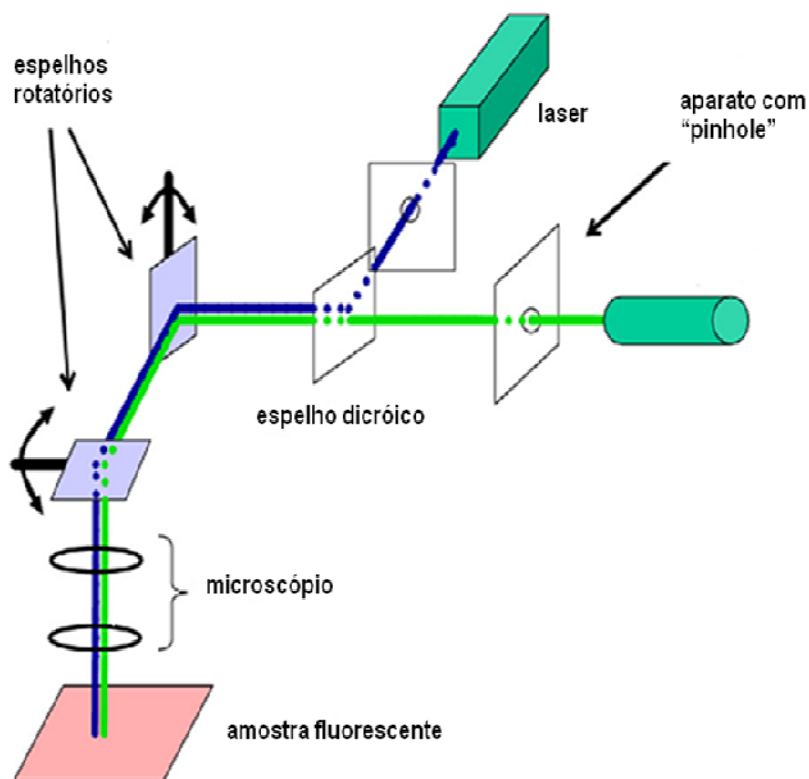


Figura 14 - Representação básica do funcionamento de um microscópio confocal [63].

A microscopia confocal de varredura por laser (LSCM) é uma técnica usada na caracterização de materiais que possuem alguma fluorescência quando suas moléculas são excitadas por um comprimento de onda específico [62]. Para as amostras que não possuem fluorescência, geralmente usam-se marcadores (corantes fluorescentes) para a visualização de elementos específicos do material. Essa técnica é utilizada em pesquisas científicas na caracterização de materiais orgânicos [62, 64].

O modo em que foi trabalhado o LSCM permitiu a aquisição de imagens sem o uso de corantes, porque se utilizou o laser no modo de reflexão, ou seja, o comprimento de luz excitada foi igual ao da luz emitida. A realização das imagens por LSCM foi possível porque o filme de PU é transparente e não refletiu a luz e os MWNTs refletiram a luz incidida sobre eles por serem materiais de características metálicas [24].

II. 5.7 - Espectroscopia do infravermelho ¹⁰

A espectroscopia do infravermelho estuda a interação da radiação infravermelha com a matéria. Filmes nanocompósitos de PU/CNTs [30, 32, 42] são caracterizados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) identificando os grupos funcionais do PU e ligações existentes entre o PU e os CNTs. A FTIR foi empregada nesse estudo para confirmar quais tipos de ligações existem entre as cadeias poliméricas do PU e os MWNTs.

Para cada grupo funcional existe um número de onda associado à vibração da molécula, o que permite identificar estruturas de moléculas desconhecidas através do espectro do infravermelho.

Devido ao número elevado de átomos existentes nas estruturas poliméricas, se torna inviável efetuar o cálculo de coordenadas normais das moléculas. Portanto, a interpretação dos espectros de infravermelho é realizada empiricamente comparando-se as frequências vibracionais observadas com as frequências fundamentais dos grupos funcionais característicos, com base na frequência do monômero, do oligômero e de substâncias homólogas. No caso de amostras desconhecidas, o procedimento padrão é comparar o espectro desconhecido com um conhecido. Se os dois espectros são similares, as moléculas nas duas amostras serão similares.

¹⁰ Extraído da referência 46 (pp. 17, 18, 37, 38).

II. 5.8 - Espectroscopia Raman ¹¹

A espectroscopia Raman (RS) é usada na caracterização química e estrutural de materiais à base de carbono [66, 67] e seus derivados, como filmes nanocompósitos [29]. A análise de materiais por essa técnica se baseia na interação de luz monocromática (laser) de frequência específica que incide em um pequeno volume da amostra.

A luz é formada por pequenos pacotes de onda, denominados por fótons. Se um fóton interage com uma molécula e é espalhado numa colisão elástica, observa-se uma luz espalhada perpendicular à fonte de luz. Se a luz espalhada tem a mesma frequência que a luz incidente, esse espalhamento é denominado Espalhamento Rayleigh. Se a luz espalhada possui uma frequência diferente da luz incidente, o fóton interagiu com a molécula por um processo inelástico, ocorrendo uma transferência de energia entre o fóton incidente e a molécula da amostra iluminada. Esse processo é nomeado por Espalhamento Raman.

Dois tipos de espalhamento Raman são possíveis quando uma única fonte de luz coerente é usada: de linhas cuja frequência está abaixo da frequência do laser (linhas Stokes) e de linhas com frequências que estão acima da frequência do laser (linhas anti-Stokes). A conjunção dessas linhas forma o espectro Raman.

O espectro Raman está relacionada com a diferença das energias incidente e espalhada, ou a energia de um fônon. Essa energia está relacionada com o processo onde um fônon foi criado (processo Stokes) ou a um processo onde um fônon foi destruído (processo anti-Stokes), que correspondem a modos vibracionais distintos de cada material.

Informações sobre estrutura, defeitos e composição química dos CNTs podem ser coletadas de um espectro Raman [68]. As três regiões características do espectro Raman dos MWNTs se encontram próximas de 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} e 2780 cm^{-1} . Essas regiões se referem aos picos de primeira ordem (bandas D e G) e segunda ordem (banda G'), respectivamente. A banda G é característica de todos os materiais com ligações sp^2 e se localiza no espectro por volta de 1580 cm^{-1} [68]. A banda D se refere ao modo induzido por defeitos existentes nas paredes do tubo [69] e a banda G' é sensível a interações químicas da rede estrutural dos nanotubos com o meio [23]. A intensidade da banda D (I_D) é altamente sensível a contribuições de defeitos e quando usada em conjunto com a intensidade da banda G (I_G) e a banda G' ($I_{G'}$) fornece informações acerca da qualidade e pureza da amostra [68].

¹¹ Baseado na referência 65.

A condução de calor entre os MWNTs e as cadeias poliméricas foi estudada por espectroscopia Raman ressonante (RRS) através do deslocamento das posições de picos característicos dos MWNTs e PU no espectro Raman [42], oferecendo algum tipo de informação entre as ligações existentes no filme nanocompósito.

III – Metodologia Experimental

Nesse capítulo são apresentados os materiais selecionados para a fabricação dos nanocompósitos, a dispersão dos CNTs no solvente apropriado e a metodologia de preparo dos filmes, baseados no que está registrado na literatura.

O trabalho experimental foi desenvolvido, principalmente, nos laboratórios pertencentes à Divisão de Materiais (DIMAT) nos setores de Microscopia (LABMI), de Difração e Espectroscopia (LADES), de Fenômenos e Superfície (LAFES) e no Laboratório de Análises Térmicas e Materiais Particulados (LATEP). A caracterização das amostras por Microscopia Confocal de Varredura foi realizada no setor de Microscopia do Laboratório de Biotecnologia (LABIO). Todos os laboratórios citados acima fazem parte do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade (INMETRO) – campus Xerém.

III. 1- Materiais utilizados

III. 1.1 - Poliuretano

Neste trabalho utilizou-se a resina comercial de poliuretano (PU) da série ELASTOLLAN 11 85 A 10 (base poliéter), fornecidas por BASF/S.A. Segundo dados do fabricante, o poliuretano (PU) termoplástico é composto de segmentos rígidos [4,4'-metileno-bis- diisocianato (MDI) e 1,4-butanodiol] e flexíveis [poli (tetrahidrofurano)].

III. 1.2 - Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs) foram cedidos pelo Laboratório de Nanomateriais da Universidade Federal de Minas Gerais. As amostras de MWNTs foram sintetizadas via CVD, num forno à 850 °C, usando o ferroceno como catalisador. Os CNTs foram quebrados em um moinho de bola e purificados num refluxo de ácido nítrico por 72h. Depois disso, foram ultra-filtrados com a membrana porosa de politetrafluoroetileno (PTFE) e lavados com água destilada.

III. 1.3 - Solvente

Para a dispersão dos MWNTs, a solubilização da resina comercial de poliuretano e a produção dos filmes nanocompósitos utilizaram-se o tetrahidrofurano (THF - Vetec®) como solvente. Sua composição possui aproximadamente 99 % de tetrahidrofurano (C_4H_8O), 0,05% de água (H_2O) e 0,95% de resíduos.

III. 2 - Dispersão dos nanotubos no solvente de THF

A primeira preocupação desse trabalho foi dispersar MWNTs em um solvente que dissolvesse o polímero juntamente com os MWNTs. Uma rota simples e viável foi escolhida para dispersar os CNTs no solvente.

Com o objetivo de compreender o que aconteceria com os CNTs antes que fossem misturados aos poliuretanos, os MWNTs foram dispersos no solvente de THF.

Seguindo a proposta de CHEN e TAO [19], abaixo é descrito como a dispersão de CNTs em THF foi realizada:

Uma fração de 0,02% em peso de MWNTs foi dispersa em 99,98% (peso) de THF por 15 minutos no ultrassom de ponta de prova (modelo CPX 950 – Coler Parme), operando a uma potência de 750 W e frequência de 20 kHz. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, a solução foi gotejada sobre uma placa de silício e também na lamínula de vidro.

III. 3 - Produção dos filmes

Para estudo da metodologia de preparo dos nanocompósitos, uma série de filmes foi produzida usando as técnicas de evaporação total do solvente [16] e processamento por solução (conhecido também como *solution processing*). Com o objetivo de se isolar apenas o efeito da variação de concentração de CNTs, foi produzido filmes nanocompósitos numa faixa de variação de peso (em porcentagem relacionada ao polímero puro) de 0,08% MWNTs a 1,00% MWNTs. Com a finalidade de comparação com os filmes nanocompósitos, os filmes de PU foram produzidos. Nas seções seguintes são relatadas a preparação e produção de todos os filmes (polimérico puro e nanocompósitos).

III. 3.1 - Produção dos filmes de poliuretano

12 % (peso) de resina comercial de poliuretano foram solubilizadas em THF por 24h em agitação magnética. Utilizou-se erlenmeyer de tampa esmerilhada para evitar evaporação do solvente. Essa solução foi espalhada na placa de Petri e na placa de vidro, de formato retangular, com o auxílio de uma faca de espalhamento de aço inoxidável, obtendo filmes com diferentes espessuras. Os filmes foram condicionados em uma atmosfera saturada de solvente de THF e gás nitrogênio por 48h, onde ocorreu a formação do filme denso. Após a evaporação total do solvente, os filmes foram desprendidos da placa de vidro e da placa de Petri com o auxílio de uma pinça, e foram deixados secando na estufa à 60°C por oito dias para evaporação do solvente residual.

III. 3.2 - Preparação dos filmes nanocompósitos de PU/ MWNTs

Para cada filme, 12g de resina comercial de poliuretano foram solubilizadas em ½ do volume de THF no agitador magnético, até a formação de uma solução-viscosa. Em seguida, foram preparadas cinco soluções de MWNTs/THF para serem usadas na fabricação dos filmes nanocompósitos: 0,08% MWNTs (peso/peso), 0,22% MWNTs (p/p), 0,47% MWNTs (p/p), 0,83% MWNTs (p/p), 1,00% MWNTs (p/p), lembrando-se que faixa de variação de peso em porcentagem está relacionada ao polímero puro, conforme descrito no item III.3.

Em béqueres, cada amostra de MWNT foi dispersa em 45 mililitros de THF (1/4 do volume usado na preparação do filme de PU/MWNTs) no ultrassom de ponta de prova por 15 minutos.

A solução de MWNTs/THF para cada uma das concentrações estabelecidas foi adicionada à solução viscosa de PU/THF. Além disso, foi acrescentado ¼ de volume de THF à solução de PU/MWNTs/THF com a finalidade de evitar a perda de massa de CNTs, retirando os MWNTs aderidos na parede do béquer. Essa solução permaneceu por mais 24h em agitação magnética.

O espalhamento das soluções e o condicionamento, até a formação dos filmes de PU/MWNTs, seguem o mesmo procedimento que foi adotado para a fabricação dos filmes de poliuretano puro.

III. 4 - Técnicas de caracterização

III. 4. 1 - Medidas de espessura dos filmes de poliuretano e dos nanocompósitos (PU/MWNTs)

A fim de se observar se existe alguma influência na quantidade de volume na caracterização das amostras, várias medidas de espessura foram realizadas para os filmes espalhados na placa de Petri e os filmes espalhados por faca.

As medidas de espessura dos filmes de poliuretano puro, dos filmes nanocompósitos de PU/MWNTs foram realizadas utilizando-se o micrômetro da marca MITUTOYO (0,10 – 10 mm).

III. 4. 2 – Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) da resina polimérica de PU, do filme de poliuretano e dos filmes nanocompósitos de PU/MWNTs foi executada usando o equipamento de TGA/DSC1 (Mettler Toledo). Cada amostra foi aquecida de 30°C a 800°C a uma taxa de 10°C/min em um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. A derivada termogravimétrica (DTG) foi calculada a partir da curva de massa versus tempo no programa ORIGIN. O experimento foi realizado em tréplica para cada amostra.

III. 4. 3 - Calorimetria diferencial por varredura

As medidas de calorimetria diferencial por varredura (DSC) dos filmes de poliuretano e dos filmes nanocompósitos de PU/MWNTs foram realizadas no equipamento DSC Q2000 (TA Instrument). O experimento foi baseado na norma ASTM D 3418.

As amostras foram resfriadas até -90°C em uma atmosfera purgada de nitrogênio (fluxo de 50 mL/min), durante 10 minutos e mantida nessa temperatura por 10 min. Em seguida, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min até 250°C, durante 10 min e mantidas nessa temperatura por mais 10 min. A partir dessa temperatura as amostras foram resfriadas de 250°C à -90°C a uma taxa de 10°C/min, isoterma de 10 min. No último ciclo, as amostras foram reaquecidas de -90°C a 250°C a uma taxa de 10°C/min.

III. 4. 4 - Microscopia de força atômica, microscopia de força elétrica e modo de força digital pulsada

Nesse trabalho as técnicas de microscopia de força atômica (AFM), microscopia de força elétrica (EFM) e modo digital de força pulsada (DPFM) foram utilizadas para caracterizar o filme de nanocompósito com concentração de 0,83% MWNTs em relação ao filme de PU puro. A técnica de AFM caracterizou a superfície do PU puro e do filme de PU/MWNTs. A técnica de EFM foi utilizada para investigar as propriedades elétricas locais dos MWNTs comparando com a propriedade isolante do polímero, e as informações sobre a rigidez local do filme nanocompósito foram obtidas pela técnica de DPFM.

Para a aquisição das imagens, foi empregado o AFM Nanowizard JPK, e acoplado ao sistema eletrônico do aparelho, o controlador do DPFM (Witec), ambos operado no modo contato intermitente. Esse modo de operação foi escolhido por ser o ideal no mapeamento de superfícies poliméricas [46].

Foram utilizadas sondas Veeco (tipo RFESPW), com frequência de ressonância $\omega_0 \sim 85,95$ kHz e constante de mola nominal $\kappa \sim 3$ N/m.

A sonda foi colocada para varrer uma pequena área da amostra, tocando periodicamente a superfície e uma imagem topográfica em três dimensões foi obtida para o filme de PU puro e o filme nanocompósito de PU/MWNTs. Para aquisição das imagens de EFM do filme de PU/MWNTs, a haste da primeira imagem foi distanciada da amostra em 50 nm, mantendo constante a altura durante toda a varredura. Uma tensão de 10V foi aplicada entre sonda e a amostra durante um tempo e o mapeamento da superfície por EFM (retraço) foi realizado. Na segunda imagem de EFM de outra região da superfície do filme de PU/MWNT a altura foi de 80 nm e a voltagem aplicada de 8 V. Quando a voltagem foi retirada da segunda imagem de EFM, uma amplitude de modulação em Z do piezo foi aplicada pelo controlador do DPFM e um mapa de rigidez da superfície do filme nanocompósito foi obtido em forma de imagem.

III. 4. 5 - Microscopia eletrônica de varredura

Imagens por microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos CNTs em pó e dos CNTs dispersos em THF foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 a uma voltagem de aceleração de 30 KeV, distância de trabalho de 10 nm (alto vácuo). Os CNTs em pó foram espalhados manualmente na placa de silício e os CNTs

dispersos em THF foram preparados conforme a seção III.1.2. Após a evaporação do solvente, os CNTs foram recobertos com uma camada de ouro da ordem de 100 nm.

A seção transversal dos filmes de poliuretano e nanocompósitos foram obtidas através do processo de crio-fratura onde uma pequena amostra dos filmes foi deixada por alguns minutos no nitrogênio líquido.

Imagens da superfície e da seção transversal crio-fraturada dos filmes de poliuretano puro e nanocompósitos foram adquiridas no equipamento de microscopia eletrônica de varredura Nova Nanolab 600 dual beam, plataforma da FEI Company, a uma voltagem de aceleração de 10 keV e corrente de 0.12 nA. Foi depositada uma fina camada de ouro na ordem de 100 nm sobre os filmes para análise de SEM.

III. 4.6 - Microscopia eletrônica de transmissão

Imagens de alta resolução por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos MWNTs foram coletadas no microscópio eletrônico de transmissão FEI Tecnai operado a 120 keV e FEI TITAN operada a 80 KeV.

Uma pequena quantidade dos CNTs em pó (< 1mg) foi dispersa em 20mL de etanol por 15 min no ultrassom de ponta de prova. Duas gotas do sobrenadante foram transferidas para a grade de cobre em forma de filme com buracos circulares com diâmetro de 200 μm (marca *MESH*), do microscópio eletrônico de transmissão. Após a evaporação total do solvente, as imagens foram realizadas.

III. 4.7 – Microscopia ótica

Imagens da superfície e do bulk do filme de PU puro e dos filmes nanocompósitos de 0,08% MWNTs e 0,83% MWNTs (concentração em peso em relação ao PU puro) foram realizadas no microscópio ótico, modelo Olympus BX51M.

III. 4.8 - Microscopia confocal de varredura por laser

A morfologia de um determinado volume dos filmes de poliuretano puro e nanocompósitos foram observadas no microscópio invertido confocal de varredura por laser modelo Leica TCS SP5, a uma potência de 30 mW e com uma linha de excitação de 488 nm do laser de argônio.

III. 4.9 - Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier dos filmes de poliuretano e nanocompósitos foram coletados no espectrômetro Spectrum GX da Perkin Elmer. Foi utilizado o acessório de reflexão total atenuada (RTA) onde os filmes foram colocados em contato físico com o cristal de ZnSe para a obtenção dos espectros de infravermelho. As amostras foram escaneadas 30 vezes com uma resolução de 4 cm^{-1} .

III. 4.10 - Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos CNTs em pó, dos CNTs dispersos em THF, dos filmes de poliuretano e filmes de PU/MWNT com concentrações de 0,08% MWNT (p/p) e 1,00% MWNT (p/p) que foram espalhados na Placa de Petri foram coletados em temperatura ambiente no espectrômetro Jobin Yvon T64000, na configuração retroespalhada, usando um laser de Argônio (514 nm). Duas potências para excitação do laser foram trabalhadas: 0,2 mW e 8 mW, a fim de verificar variações no espectro devido a efeitos de temperatura.

IV – Resultados e Discussão

IV. 1 – Caracterização da resina comercial de poliuretano

O termograma da resina polimérica se refere à derivada termogravimétrica: DTG (dm/dt) e à perda de massa do material (Massa %), conforme mostrado na Figura 15.

Através do gráfico da DTG (dm/dt), duas etapas de decomposição para a resina polimérica foram identificadas em dois pontos de inflexão. O primeiro ponto de inflexão ocorreu por volta de $358\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando a dissociação das estruturas menos estáveis (ligações uretânicas e hidrogênio) e em aproximadamente $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorreu a decomposição das estruturas mais estáveis, como por exemplo, alcanos e anéis aromáticos [4].

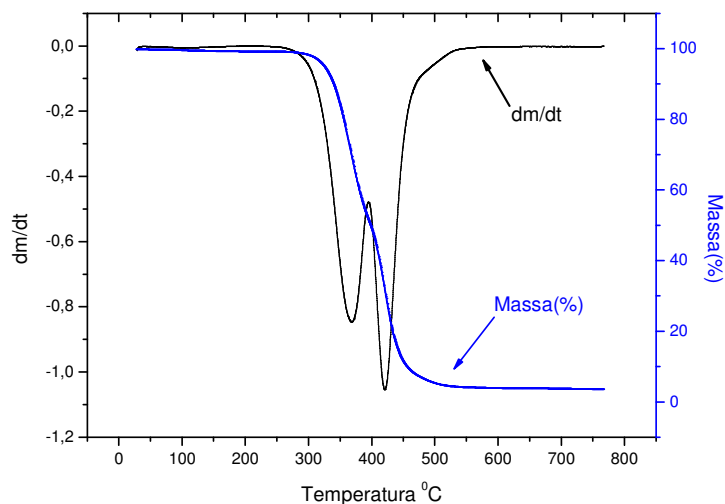


Figura 15 - Curva de perda de massa (Massa%) e DTG (dm/dt) para a resina polimérica de PU.

Outro gráfico identificado no termograma é a perda de massa da resina (Massa %) que avalia a estabilidade térmica do material. A perda de massa inicial para resina de PU foi registrada em 270 °C. A primeira etapa de degradação térmica ocorreu entre 288 °C e 383 °C. Segundo XIA e SONG [42], este primeiro estágio está relacionado à dissociação das ligações uretânicas (-NCO) para o polioli original e isocianato, formando aminas primárias, alcenos e dióxidos de carbono. O segundo estágio de degradação aconteceu entre 400 °C e 500 °C e, nesse estágio, o segmento flexível é afetado pela decomposição do polioli, que perdeu grupamentos carboxílicos. Nesta etapa houve a dissociação dos anéis aromáticos presentes no MDI [4, 42]. A partir do termograma de perda de massa, pode-se estimar a presença de 45% de segmentos rígidos e 55 % de segmentos flexíveis.

IV. 2 - Caracterizações dos nanotubos em pó e dispersos em THF

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs) foram examinados por microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e Espectroscopia Raman (RS). Essas técnicas tiveram como objetivo identificar a qualidade dos nanotubos de carbono MWNTs crescidos por CVD.

IV 2. 1 - Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 16a mostra a micrografia das amostras de MWNTs quebrados e purificados antes da utilização dos MWNT na preparação dos filmes nanocompósitos. Feixes de nanotubos e algumas estruturas compactas foram observados nessa imagem. MAURIN *et al.* [56] apresentaram imagens com estruturas similares para o mesmo tipo de MWNT.

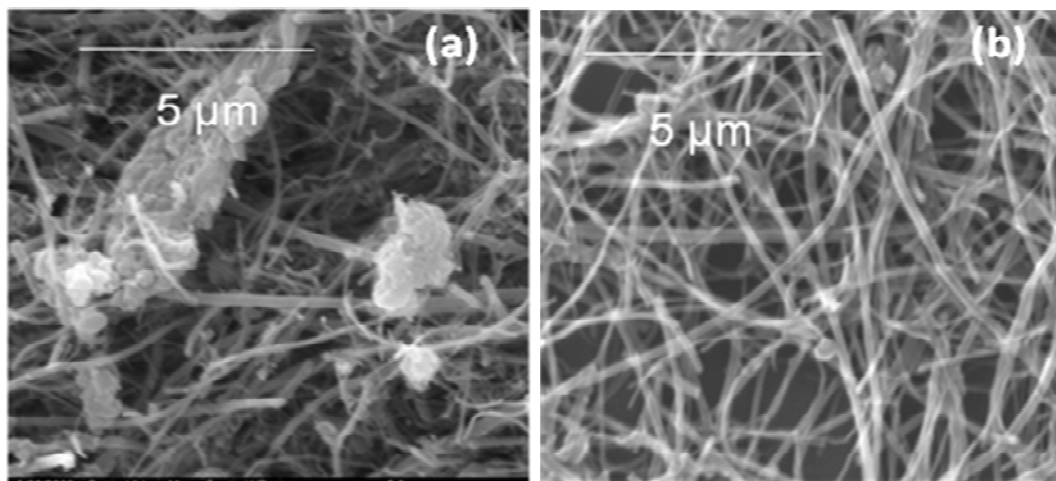


Figura 16 - Imagens de SEM: (a) antes e (b) após a dispersão dos nanotubos em THF.

Após a dispersão de MWNT em THF (Figura 16b), notou-se a presença de nanotubos de vários tamanhos, sem a presença das estruturas compactas, verificadas na Figura 16a, significando que o tempo escolhido (15 min) foi suficiente para a desagregação das estruturas compactas.

Pelas imagens obtidas por SEM os MWNTs não sofreram modificações em sua superfície após serem dispersos em THF.

IV. 2. 2 - Microscopia eletrônica de transmissão

Devido aos processos de quebra, purificação e dispersão, os nanotubos de vários comprimentos e diâmetros foram encontrados. Nas Figuras 17 a, 17 c e 17 d, os diâmetros externos dos tubos foram de 55 nm, 110 nm e 90 nm, respectivamente, condizente com as medidas teóricas apresentadas no trabalho de COLEMAN *et al.* [11]. Segundo o autor, os nanotubos multicamadas pode apresentar de 2 à 100 nm do diâmetro externo e comprimento na ordem de dezenas de microns.

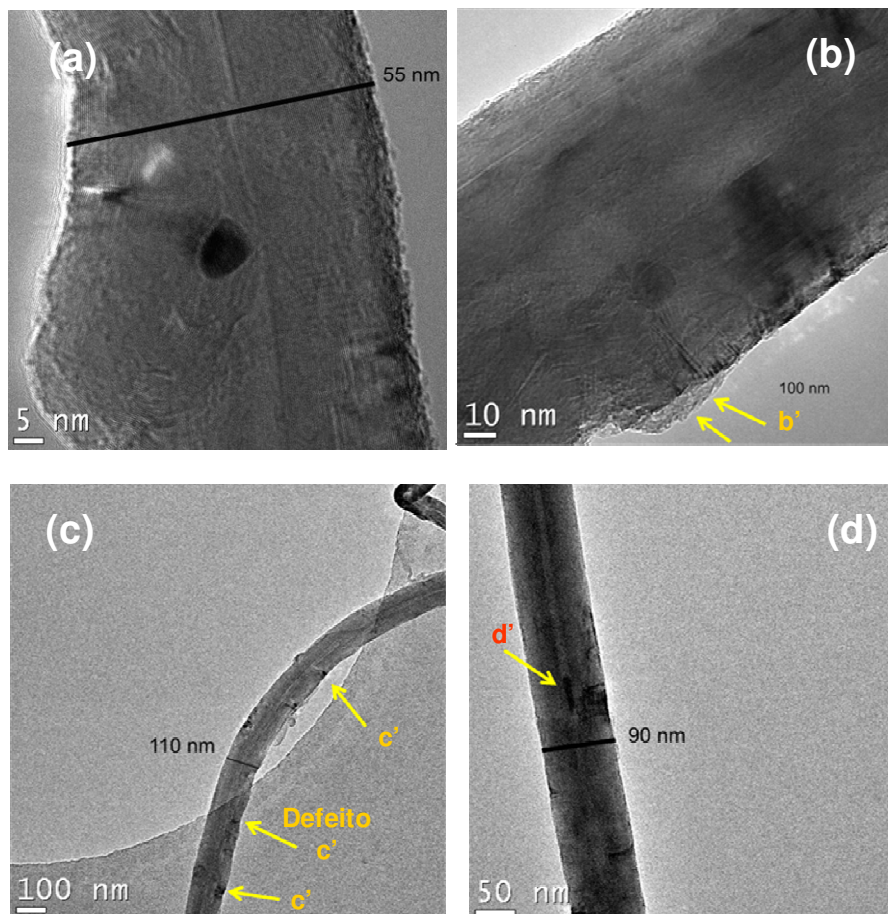


Figura 17 - Imagens de TEM: (a, b, c e d) de nanotubos individuais após a dispersão em etanol; (b' e c') defeitos na parede externa, (d') defeitos na parede interna do nanotubo.

As imagens de TEM mostraram que os nanotubos quebrados e purificados possuem poucos defeitos. A Figura 17(b') indicou a presença de defeitos na parede externa do nanotubo. Defeitos de origem diferente também foram encontrados na parede lateral do tubo (Figura 17 c') e em seu interior (Figura 17 d'). KUNADIAN *et al.* [70] mostraram imagens de TEM dos MWNTs crescidos por CVD e identificaram defeitos semelhantes ao mostrado neste trabalho.

IV. 2. 3 – Espectroscopia Raman

Os nanotubos de carbono MWNTs em pó apresentaram três bandas características em 1357 cm^{-1} , 1584 cm^{-1} e 2709 cm^{-1} que se referem às bandas D, G e G', respectivamente (Figura 18 a). Esses nanotubos apresentaram para essas medidas relações $I_D/I_G = 0,3$ e $I_{G'}/I_G = 0,9$.

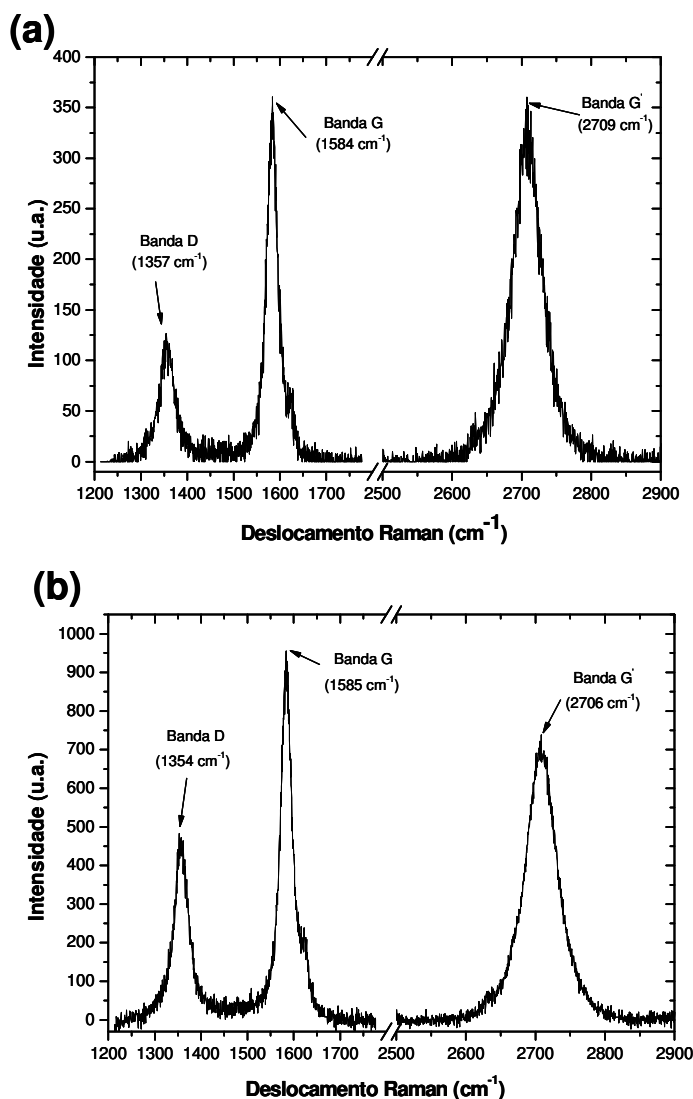


Figura 18 – Espectros Raman: (a) dos nanotubos MWNTs em pó e (b) dos nanotubos multicamadas dispersos em THF.

A relação entre as intensidades da banda D e G, como pode ser observar na Tabela 2, indicou que os nanotubos possuem poucos defeitos e a relação entre a banda G' e G demonstra que os nanotubos não sofreram danos significativos após o processo de moagem e purificação, resultados consistentes com as imagens de TEM.

Tabela 2 – Relação das intensidades dos MWNTs em pó e dispersos em THF.

Relação das intensidades			
MWNTs em pó	MWNTs em pó	MWNTs dispersos	MWNTs dispersos
I_D/I_G	I_G/I_G	I_D/I_G	I_G/I_G
0,3	0,9	0,5	0,7

Na Figura 18 b essas mesmas bandas no espectro Raman dos MWNTs dispersos em THF se localizaram em 1354 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} e em 2706 cm^{-1} . Com razões $I_D/I_G = 0,5$ e $I_G/I_G = 0,7$, mostrados na Tabela 2. O aumento de I_D/I_G representou um aumento da quantidade de defeitos após a dispersão em THF. Mas a diminuição de I_G/I_G indica que não houve uma destruição significativa dos nanotubos, confirmados com as imagens de SEM dos nanotubos dispersos em THF.

IV. 3 – Caracterizações dos filmes de poliuretano e filmes nanocompostos de poliuretano com nanotubos de carbono de paredes múltiplas

Filmes densos de poliuretano (PU) e filmes nanocompósitos de PU/MWNTs foram produzidos a fim de estudar as modificações que ocorre na matriz polimérica quando são adicionadas diferentes concentrações de nanotubos de carbono.

As soluções produzidas foram espalhadas em dois suportes diferentes: na placa de Petri e na placa de vidro, proporcionando espessuras diferentes, como se pode verificar na Tabela 3. Os filmes que foram formados na placa de Petri apresentaram uma espessura maior que os filmes espalhados na placa de vidro retangular. Por esse motivo, os filmes que foram espalhados na placa de Petri serão descritos como “filmes de maior espessura” e os filmes espalhados na placa de vidro como “filmes de menor espessura” no decorrer dessa seção.

Tabela 3 - Espessura dos filmes poliméricos para cada teor de MWNTs na matriz polimérica em diferentes suportes.

Concentração de MWNTs (%)	Filmes da placa de Petri (μm)	Filmes espalhados na placa de vidro retangular (μm)
0	458	93
0,08	474	112
0,22	498	124
0,47	401	85
0,83	515	100
1,00	261	49

IV. 3.1 – Análise termogravimétrica

A derivada termogravimétrica – DTG (dm/dt) e a perda de massa (Massa %) do filme de poliuretano puro (espessura= 93 μm) são mostradas na Figura 19. Duas etapas de decomposição são observadas através da derivada termogravimétrica (DTG). Essas duas fases são caracterizadas pelos dois pontos de inflexão da curva que ocorrem por volta de 320 $^{\circ}\text{C}$ e 410 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

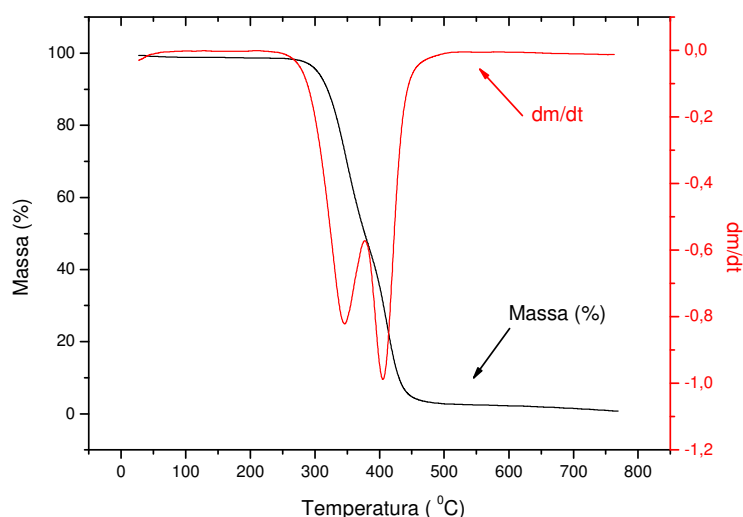


Figura 19 – DTG (dm/dt) e perda de massa (Massa%) do filme de PU puro.

No gráfico referente à perda de massa do filme de PU puro foi avaliada a estabilidade térmica do filme. O primeiro estágio de decomposição ocorreu entre 290^oC e 386 ^oC onde as ligações uretânicas dissociaram para o poliol original e isocianato [42]. O segundo estágio de degradação aconteceu entre 400 ^oC e 490 ^oC, afetando as ligações contidas no poliol e no MDI [4, 42]. A partir do termograma de perda de massa, pode-se estimar a presença de 52% de segmentos rígidos e 48% de segmentos flexíveis.

A figura 20 se refere a uma comparação dos estágios de degradação da resina polimérica de PU e do filme de PU de menor espessura (93 µm). Os estágios de decomposição dos dois materiais observados nos termogramas da perda de massa (Massa %) e da DTG (dm/dt) ocorreram na mesma faixa de temperatura.

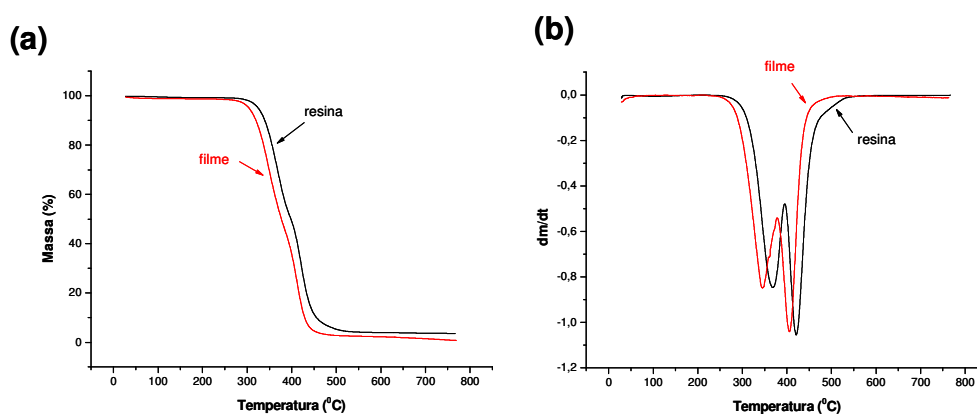


Figura 20 – Curva de perda de massa (a) e DTG (b) das resinas comerciais de PU e do filme de PU puro de menor espessura (93 µm).

A degradação térmica do filme de PU puro de menor espessura (93 µm) iniciou-se antes que a resina polimérica devido à diferença de densidade volumétrica de cada amostra.

Na Figura 21 são mostrados os termogramas referentes à perda de massa (Massa %) e à DTG (dm/dt) da resina polimérica de PU e dos filmes nanocompósitos de PU/MWNTs de maior espessura (261 - 515 µm). Em todas as amostras as duas fases de decomposição foram observadas por volta de 340 ^oC e 410 ^oC, respectivamente.

A primeira perda de massa (Massa%) significativa em todas as amostras foi observada por volta de 290 ^oC (Figura 21 a). Na Figura 21 b o primeiro estágio de decomposição ocorreu entre 290 ^oC e 380 ^oC. O segundo estágio de degradação aconteceu entre 400 ^oC e 490 ^oC.

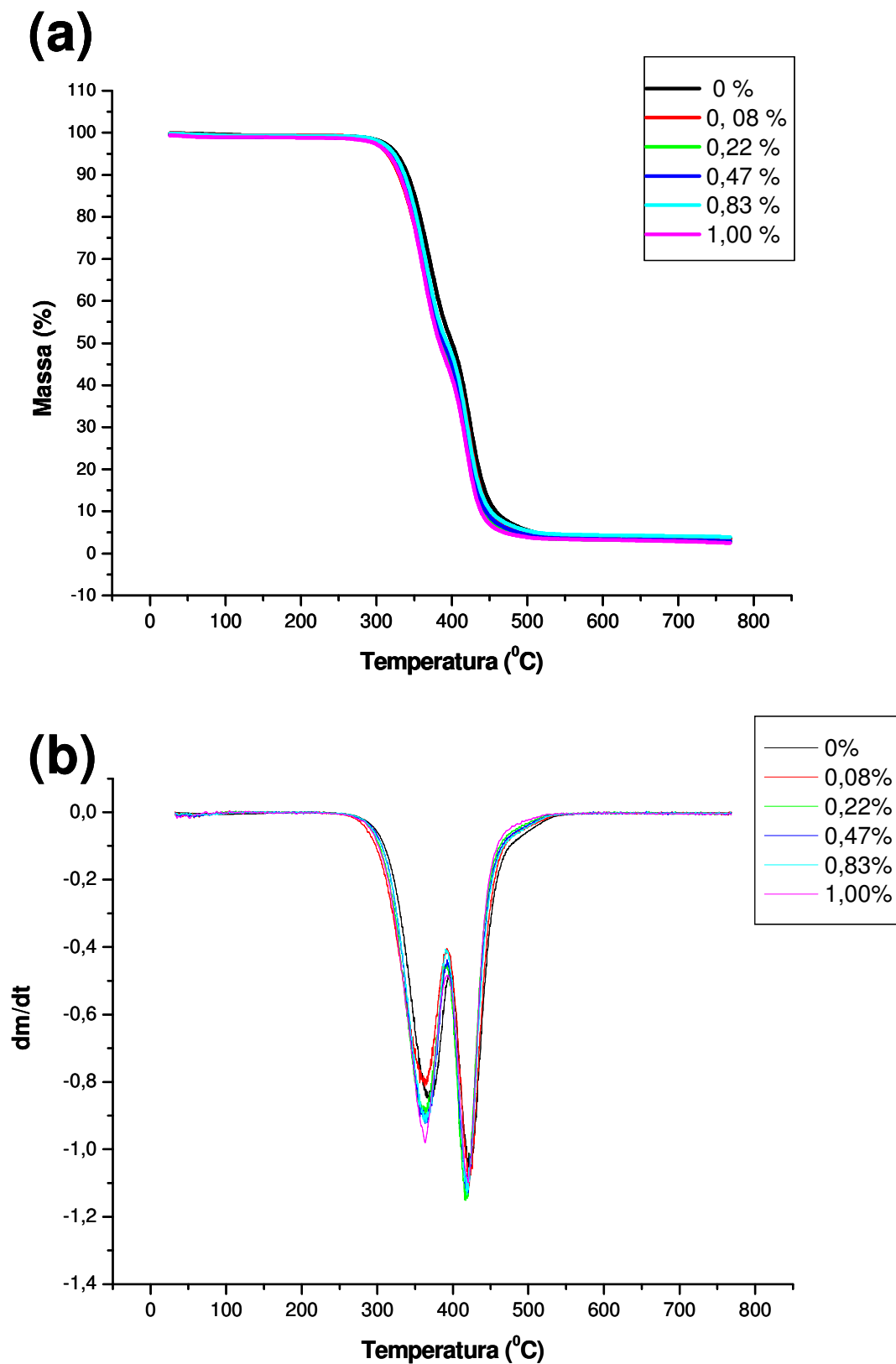


Figura 21 – (a) Curvas de perda de massa dos PU/MWNTs dos filmes de maior espessura para diferentes teores de MWNTs. (b) DTG referentes aos filmes de PU/MWNTs em diferentes concentrações.

O mesmo comportamento de degradação térmica nos dois estágios de decomposição das amostras foi observado para todos os filmes de PU puro e filmes nanocompósitos de PU/MWNT de menor espessura (49 - 124 μm). Esses resultados mostraram que a inclusão em até 1% de MWNT não modificou a estabilidade térmica da matriz polimérica de PU e nem afetou sua estrutura química.

IV. 3.2 - Calorimetria diferencial por varredura

A Figura 22 ilustra um termograma do filme de poliuretano puro de maior espessura (458 μm). Quando a amostra foi resfriada de 250 $^{\circ}\text{C}$ à -90 $^{\circ}\text{C}$ dois eventos térmicos foram observados em -31,74 $^{\circ}\text{C}$ e 170,14 $^{\circ}\text{C}$. A temperatura de -31,74 $^{\circ}\text{C}$ se refere à temperatura de transição vítrea do segmento flexível (T_g^s), também apresentada nos trabalhos de RYAN *et al.* [71] e YU *et al.* [72]. Não foi observada a transição vítrea do segmento rígido, provavelmente devido à ausência de ordenação de microfases rígidas onde se encontraria a transição vítrea do segmento rígido, como sugerido por KRÓL [4].

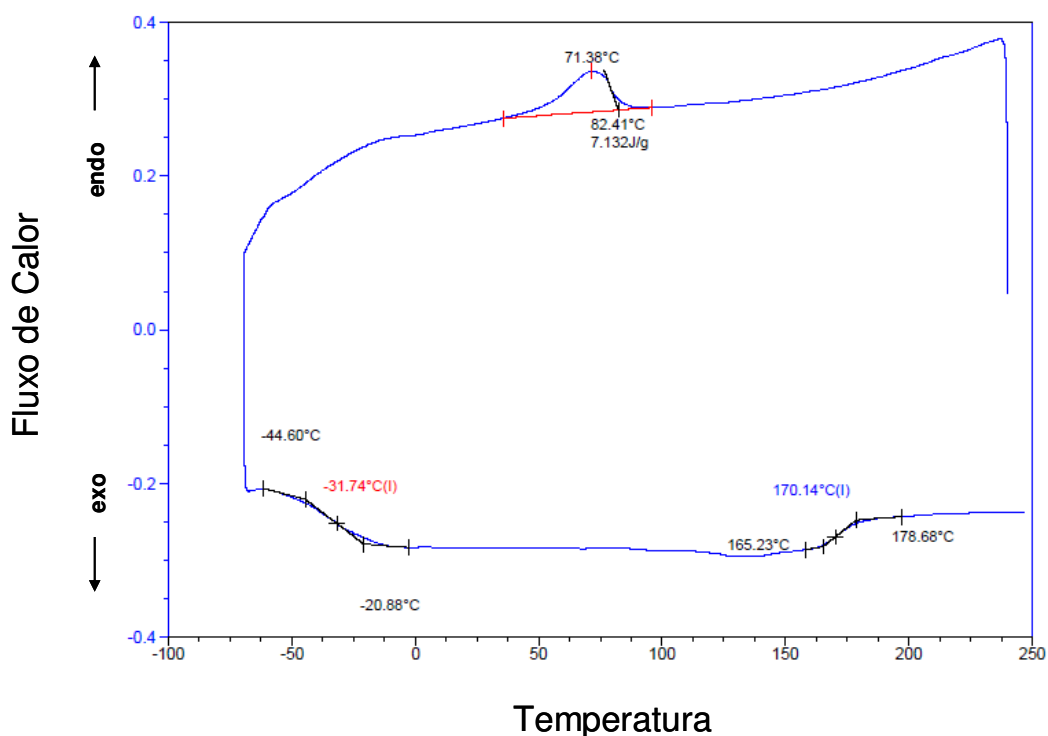


Figura 22 – Curvas de fluxo de calor de DSC referente ao segundo ciclo de resfriamento e aquecimento do filme de PU puro (espessura de 458 μm).

Outra temperatura de transição foi notada em 170,14 °C. Essa transição é chamada de transição de ordem e desordem conhecida pela sigla ODT (do inglês, *Order Disorder Transition*) (ODT). Segundo RYAN *et al.* [71] esse evento é caracterizado pela completa miscibilidade do estado líquido e sólido das cadeias do copolímero em bloco, formando uma região bifásica ligada por líquidos e linhas sólidas. A presença da ODT sugere que os segmentos rígidos são muito curtos [4, 7] e também que ocorre a fusão da fase cristalina do poliuretano [4, 73].

Quando a amostra foi reaquecida, um evento térmico relacionado a um pequeno pico de cristalização em 71,38 °C foi observado. Esse pico indica que a amostra é semicristalina, devido à presença do segmento rígido [32].

Para cada filme foram construídos três termogramas e a partir deles, dados referentes às transições foram coletados.

Nesse trabalho, preocupou-se em estudar possíveis mudanças na temperatura de transição vítrea (T_g) dos segmentos rígidos e flexíveis e a ODT dos filmes de PU e filmes nanocompósitos de PU/MWNTs em todas as variações de espessura e compará-las com o filme de PU puro. Os valores médios de T_g^s e ODT encontrados para todos os filmes de maior espessura estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados de DSC dos filmes de PU e para diferentes concentrações de MWNTs nos filmes nanocompósitos de PU/MWNTs.

Espessura dos filmes (μm)	Concentração de MWNTs	T_g (flexível) (°C)	ODT (°C)
458	0 %	- 33,67	172,38
474	0,08%	- 34,34	171,59
498	0,22%	- 33,26	173,47
401	0,47%	- 33,84	173,44
515	0,83%	- 32,40	173,68
261	1,00%	- 33,87	172,28

Para os filmes de maiores espessuras (261 - 515 μm) as temperaturas de transição vítreas dos segmentos flexíveis foram observadas entre -34,34 °C e -32,40°C. Não foram encontradas mudanças significativas para a T_g desses filmes. A adição de MWNTs não teve efeito na ordenação dos segmentos rígidos e flexíveis do PU, sugerindo que não foram encontradas nos filmes nanocompósitos de PU/MWNTs

diferenças relevantes na mobilidade das cadeias poliméricas do PU com a adição de CNTs.

As ODTs dos filmes de maior espessura (261 - 515 μm) foram encontradas entre 171,59 $^{\circ}\text{C}$ e 173,68 $^{\circ}\text{C}$, sem variação significativa de temperatura para todas as amostras.

Os resultados de DSC apontaram para os mesmos resultados que foram concluídos da técnica de TGA: a adição de MWNTs em até 1% não afetou as propriedades térmicas da matriz polimérica de PU.

O mesmo comportamento térmico foi observado para os filmes de PU puro e filmes nanocompósitos de PU/MWNT de menor espessura (49 - 124 μm).

IV. 3.3 - Microscopia de força atômica, microscopia de força elétrica e modo de força digital pulsada

A topografia e a fase do filme de poliuretano puro, obtidas por AFM no modo de contato intermitente podem ser observadas nas Figuras 23a e 23b, respectivamente. Nas regiões mais altas da topografia (partes mais claras) é possível identificar estruturas lineares. Essas estruturas longas são mais evidentes na imagem de fase (Figura 23b) e se parecem com a representação teórica do PU elastomérico, mostrado na Figura 6.

A Figura 23b sugere a presença de estruturas da cadeia polimérica do PU relacionadas aos segmentos flexíveis longos sem a presença de ordenação da microfases dos segmentos rígidos, o que também foi confirmado pela técnica de DSC.

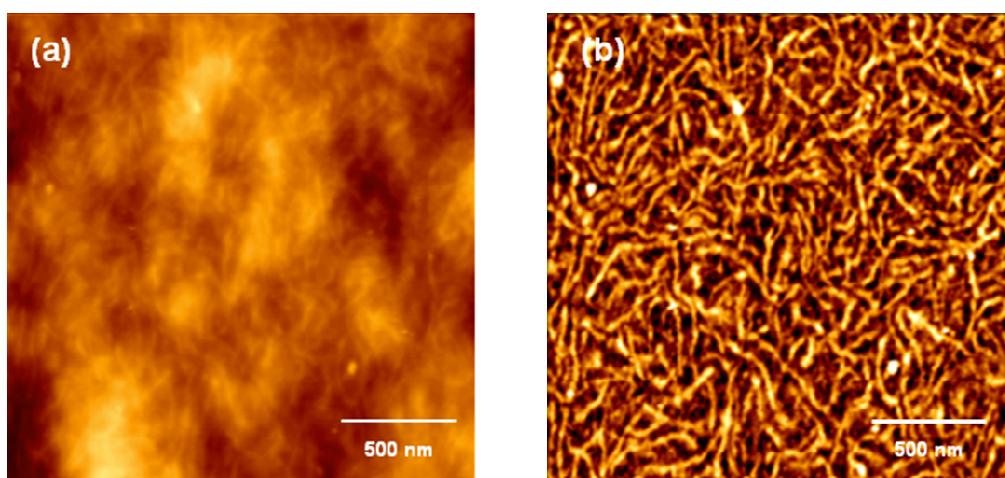


Figura 23 – Imagens de AFM do filme de poliuretano puro: (a) topografia, (b) fase.

O aspecto topográfico do filme de PU puro (Figura 23 a) é identificado na topografia do filme nanocompósito de PU/MWNT com 0,83% MWNTs (p/p) na Figura 24 a. Nessa imagem topográfica do filme nanocompósito pode se observar a presença do MWNT na região destacada da Fig.24a.

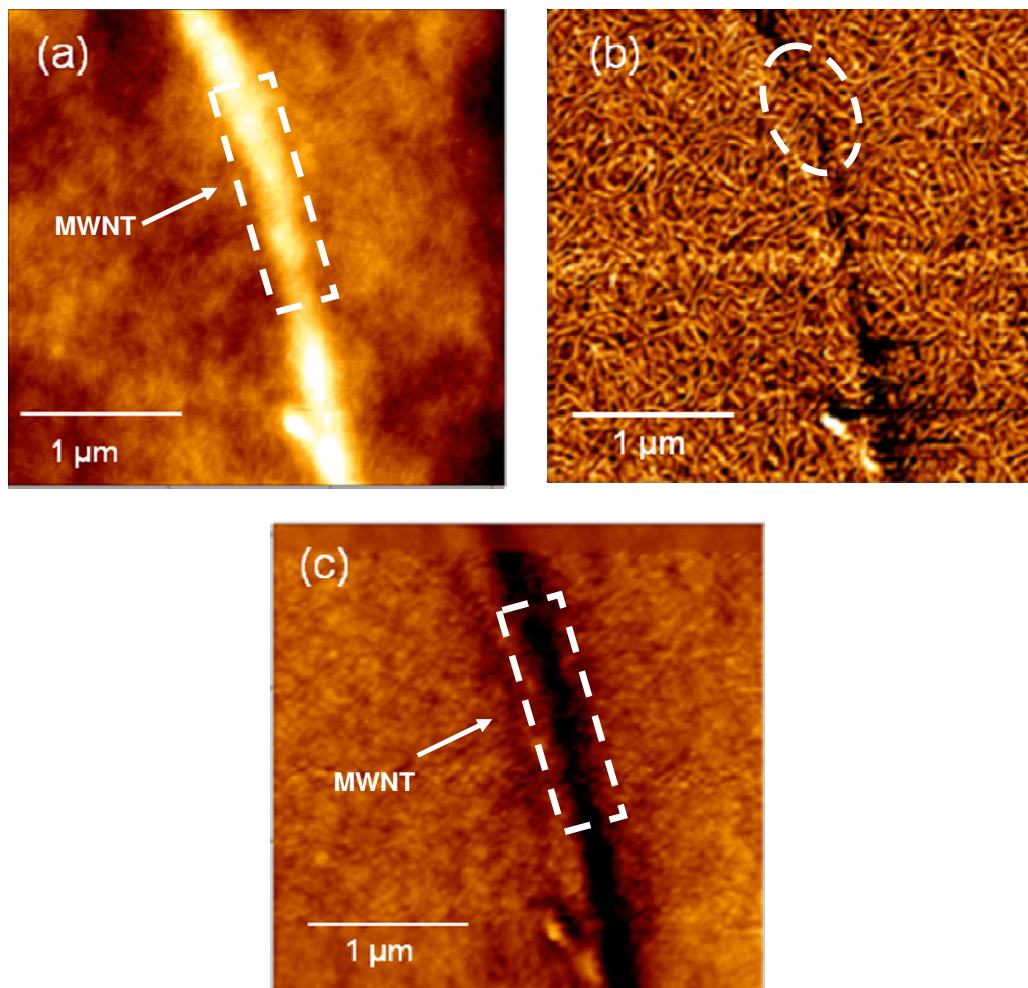


Figura 24 – Imagens de a) AFM: topografia, b) AFM: traço (fase) e c) EFM: retração (fase) de uma mesma região do filme de PU/MWNTs com concentração de 0,83% de MWNTs (p/p).

Na região destacada da Figura 24b (imagem de fase) do filme nanocompósito, estruturas lineares do PU cobrem a estrutura tubular que foi identificada na imagem topográfica do filme de PU/MWNTs na Figura 24a.

Após a aquisição das imagens de AFM do filme nanocompósito de PU/MWNTs, a sonda varreu a mesma região da superfície da amostra a uma distância fixa de 50 nm do filme nanocompósito. Um potencial de 10 V foi aplicado entre a sonda e a amostra ao longo da varredura, criando uma distribuição de campo elétrico nessa região. A diferença de condutividade elétrica entre a matriz do PU e o MWNT gerou

um contraste na imagem de fase mostrada na Figura 24c. O contraste claro na Figura 24c é atribuído a regiões isolantes da matriz polimérica de PU e o contraste escuro à região condutora onde se encontra o MWNT, destacado na imagem.

A Figura 25 compara os diferentes modos de aquisição de imagem baseados na técnica de AFM de uma mesma região da superfície filme de PU/MWNT com concentração de 0,83 % MWNTs.

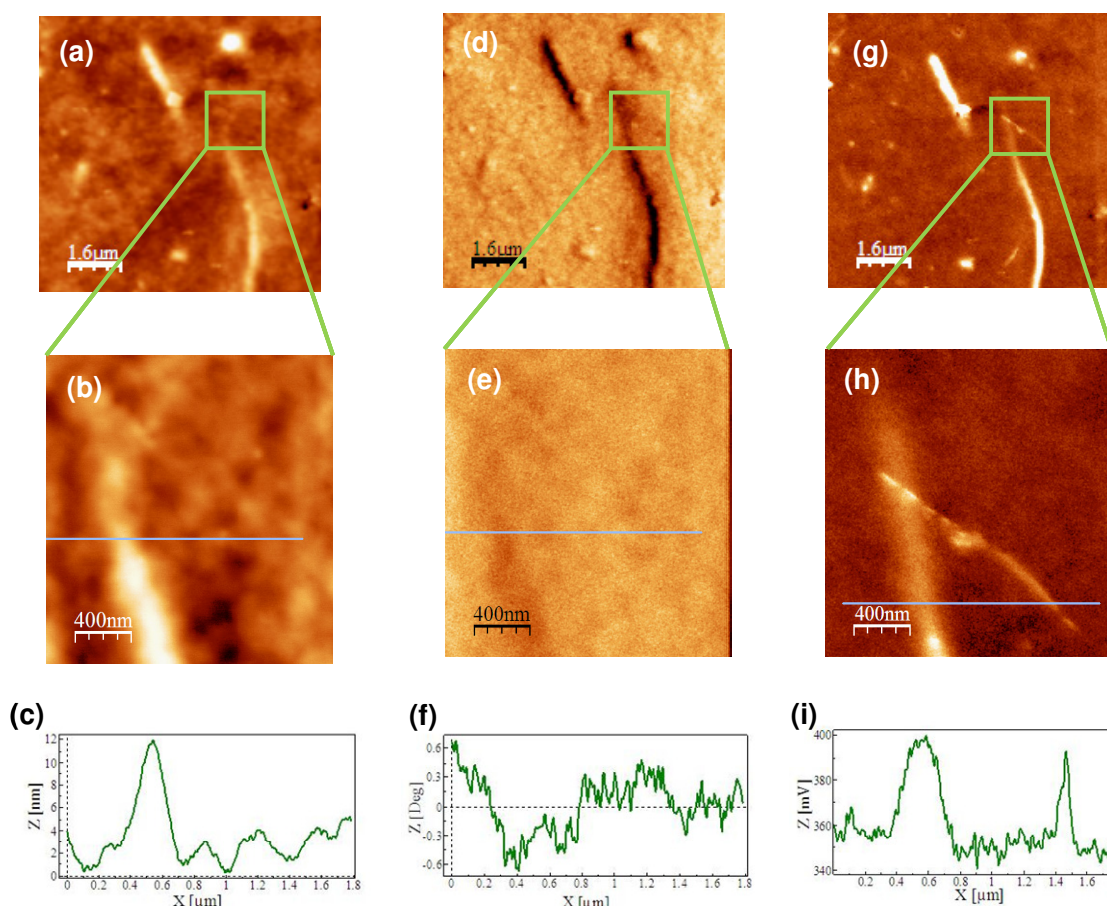


Figura 25 – Imagens de (a) AFM, (d) EFM e (g) DPFM da mesma região do filme de PU/MWNTs de concentração de 0,83% MWNTs. Ampliação das imagens de AFM (b), EFM (e), DPFM (h), com seus respectivos perfis (c) da topografia, (f) fase e (i) rigidez.

A Figura 25a mostra a topografia do filme nanocompósito. Na imagem ampliada do filme (Fig. 25b) um perfil topográfico foi traçado e a região mais alta mostrada na Figura 25c mostra exatamente onde se encontra o MWNT. A imagem da fase obtida pela técnica de EFM da mesma região do filme (Figura 25d) pode-se verificar no contraste escuro da imagem a presença de MWNTs no filme nanocompósito e no perfil traçado na Figura 25e ampliada a partir da imagem da

Figura 25 d mostra a variação de fase negativa indicando a presença de um material condutor (MWNT) (Figura 25f).

Depois da obtenção da imagem de EFM, retirou-se a voltagem e uma modulação em Z do piezo foi aplicada pelo controlador do DPFM e um mapa de rigidez da mesma superfície foi obtido em forma de imagem apresentada na Figura 25g. Nessa imagem é possível ver CNTs nas regiões mais claras, com MWNTs na superfície e outros no bulk da matriz de PU. Segundo ZEISER *et al.* [74] as regiões mais claras representam as regiões mais rígidas no material compósito. A ampliação da região em que existem os CNTs é representada na Figura 25h. Nas ampliações dessa mesma região por AFM (Figura 25b) e EFM (Figura 25e) não aparecem o segundo nanotubo de tamanho menor que está acima do nanotubo maior identificado na Figura 25h. O perfil traçado da Figura 25h mostra que existem dois CNTs de diferentes diâmetros na Figura 25i. Esse fato é explicado devido às variações existentes em cada técnica [54]. A técnica de DPFM permite visualizar tubos que estão mais abaixo da superfície porque a sonda endenta periodicamente a amostra [55] e no EFM a sonda se aproxima da amostra, mas não a toca [54] e em AFM a sonda toca periodicamente sem apertar a superfície do filme [51].

Os resultados oferecidos pelas técnicas de AFM sugerem que as cadeias de PU enovelam os MWNTs e que essas cadeias não sofrem uma modificação estrutural com a incorporação de CNTs. A ausência de mudanças estruturais na cadeia polimérica do PU com a variação de concentração de MWNTs em até 1% (p/p) também foi verificada na técnica de DSC. A morfologia dos filmes de PU e filmes nanocompósitos também serão estudados por microscopia eletrônica de varredura para confirmar que tipo de interação existe entre as cadeias poliméricas do PU e a superfície dos MWNTs.

IV. 3.4 – Microscopia eletrônica de varredura

A superfície e a seção transversal do filme denso de PU puro foram observadas nas Figuras 26a e 26b, respectivamente. O filme de PU puro possui uma superfície uniforme e a seção transversal apresenta diferentes texturas, devido à quebra do filme. A superfície do filme nanocompósito com 0,08% MWNTs (Figura 26c) não é diferente da superfície do filme de PU puro. Um feixe de MWNT destacado na Figura 26d pode ser observado na seção transversal do filme nanocompósito (0,08%MWNTs).

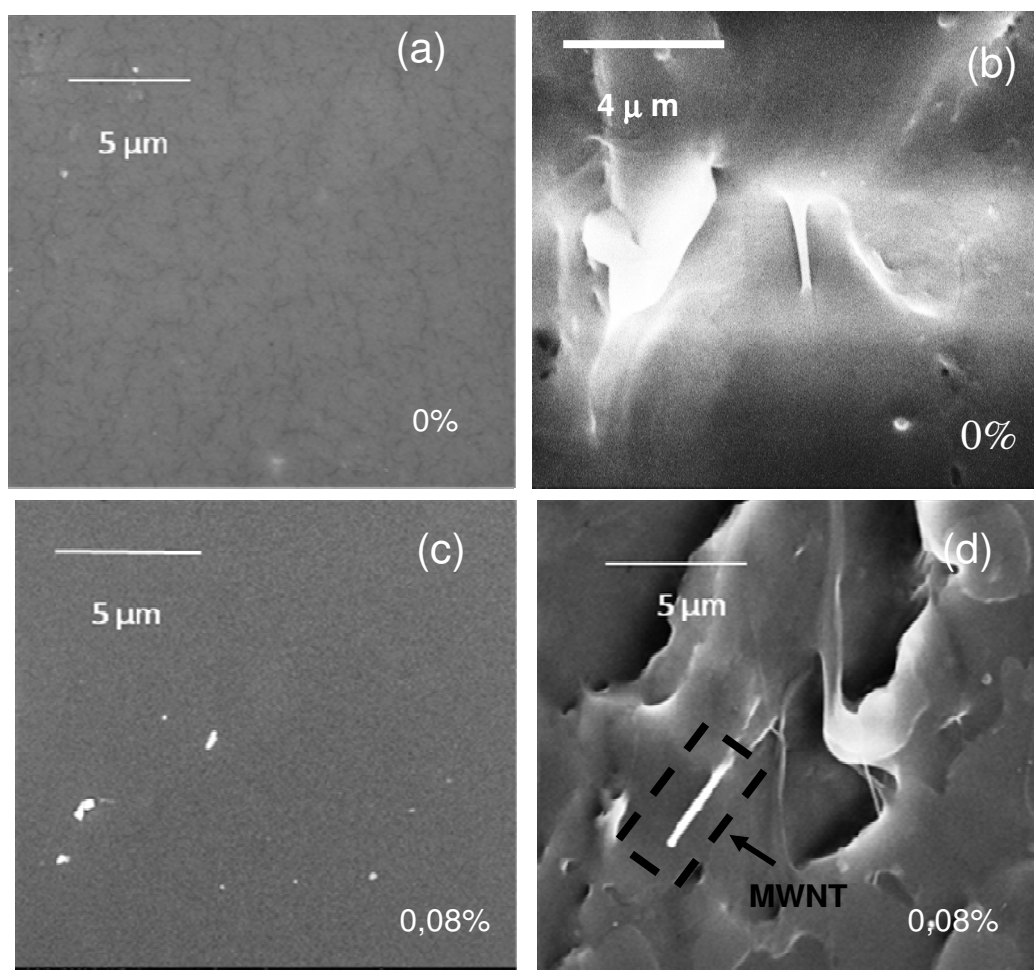


Figura 26 – Imagens de SEM: (a) superfície e (b) seção transversal do filme de PU puro. Imagens de SEM: (c) superfície e (d) seção transversal do filme nanocompósito de PU/MWNT com concentração de 0,08% MWNT (p/p).

No filme de PU/MWNT com concentração de 0,47% de MWNTs são visualizados MWNTs que descem e sobem até próximo à superfície da matriz polimérica na região destacada da Figura 27a. Nessa imagem é possível identificar nanotubos que estão abaixo da superfície (fios de cor mais escura) com terminações mais brilhantes. As regiões mais brilhantes dos MWNTs estão em camadas mais finas próximas à superfície. A seção transversal do filme apresenta MWNTs na matriz polimérica nas regiões em destaque da Figura 27b.

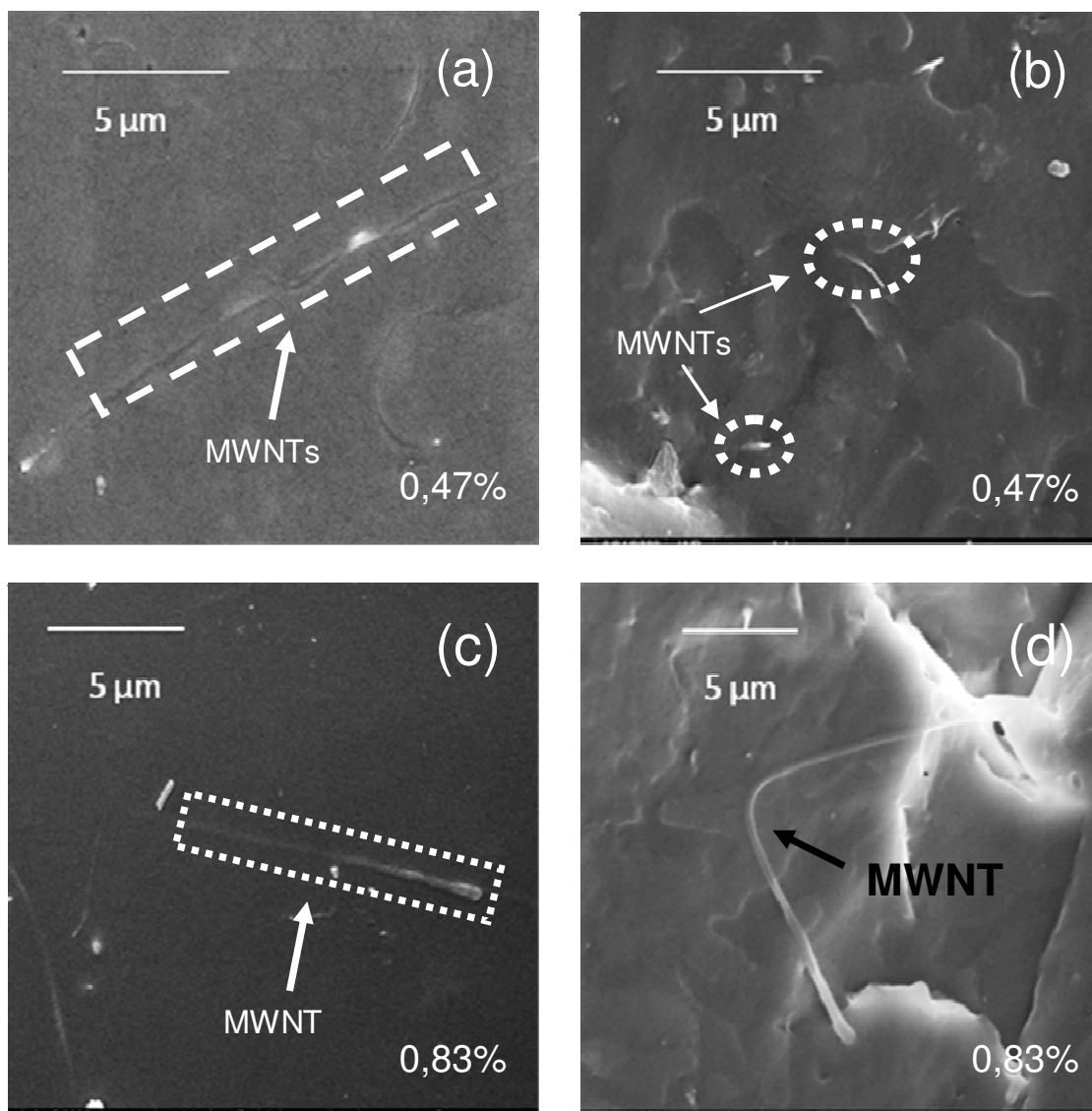


Figura 27 – Imagens de SEM: (a) superfície e (b) seção transversal do filme de PU/MWNT com concentração de 0,47% MWNTs. Imagens de SEM: (c) superfície e (d) seção transversal do filme nanocompósito de PU/MWNT com concentração de 0,83% MWNT (p/p).

Na imagem da superfície do filme de PU/MWNT com 0,83% (p/p) de MWNTs (Figura 27c) foram observados nanotubos de vários tamanhos de diâmetro e comprimento. Na região destacada da Figura 27c um MWNT encontra-se na superfície do filme. Devido à quebra irregular do filme, um nanotubo em formato de “L” coberto por uma fina camada de polímero pode ser visto na seção transversal do filme nanocompósito com 0,83% (p/p) de MWNTs (Figura 27d).

Nas regiões da superfície em destaque da Figura 28a do filme de PU/MWNT com concentração de 1,00% MWNTs foram identificados nanotubos abaixo da

superfície. A seção transversal do filme nanocompósito (Figura 28b) possui vários MWNTs saindo da matriz polimérica, dois desses nanotubos foram destacados na Figura 28b.

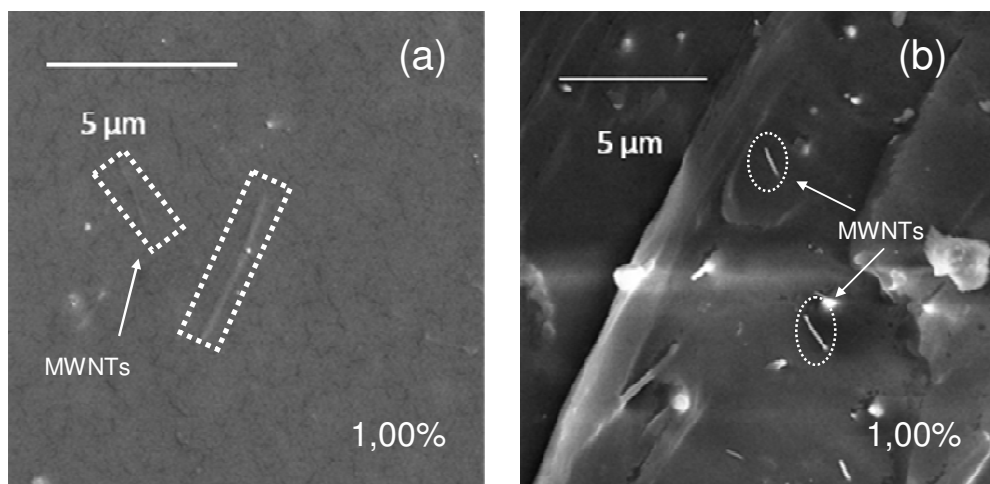


Figura 28 – Imagens de SEM: (a) superfície do filme nanocompósito de PU/MWNTs com concentração de 1,00% MWNT (p/p) e (b) seção transversal.

KOVACS *et al.* [75] também identificou pela técnica de SEM os nanotubos na superfície e abaixo da superfície dos filmes nanocompósitos. Segundo esse trabalho as estruturas menos brilhantes se referem aos MWNTs que estão dentro da matriz polimérica e as mais brilhantes aos MWNTs que estão cobertos por uma fina camada de polímero.

As superfícies do filme de PU puro e do filme de 0,08% MWNTs são similares, não sendo possível afirmar que exista nanotubos na superfície do filme nanocompósito de baixa concentração. A partir das concentrações maiores (0,47% MWNTs, 0,83% MWNTs e 1,00% MWNTs) as estruturas que foram identificadas como nanotubos MWNTs na matriz polimérica de PU são similares às estruturas identificadas como MWNTs nos trabalhos de GUO *et al.* [33] e KOERNER *et al.* [37], sendo possível encontrar MWNTs distribuídos aleatoriamente na superfície e seção transversal dos filmes nanocompósitos de PU/MWNTs.

As imagens de SEM dos filmes nanocompósitos mostraram que os MWNTs estão em uma camada fina abaixo da superfície e na seção transversal dos filmes nanocompósito, distribuídos de forma aleatória.

Nas imagens dos filmes nanocompósitos obtidas por SEM foi possível confirmar que os MWNTs estão incorporados às cadeias poliméricas do PU e que na superfície os MWNTs estão cobertos pelas cadeias poliméricas do PU, fatos também confirmados pelas imagens de microscopia de ponta de prova.

Não foi possível nas imagens de SEM identificar uma dispersão dos MWNTs na matriz polimérica de PU para todos os filmes nanocompósitos. Por esse motivo, a reprodução da técnica para os filmes de menor espessura não foi realizado. Qualitativamente, a dispersão dos MWNTs na matriz polimérica de PU foram estudados por microscopia ótica e microscopia confocal de varredura por laser que serão mostradas nas próximas seções desse capítulo.

IV. 3.5 – Microscopia ótica

A Figura 29 representa a superfície do filme de PU puro. O filme possui uma superfície uniforme, transparente e com presença de impurezas ou bolhas de ar que se formaram durante o processo de secagem do filme, indicados pela letra “a” na Figura 29.

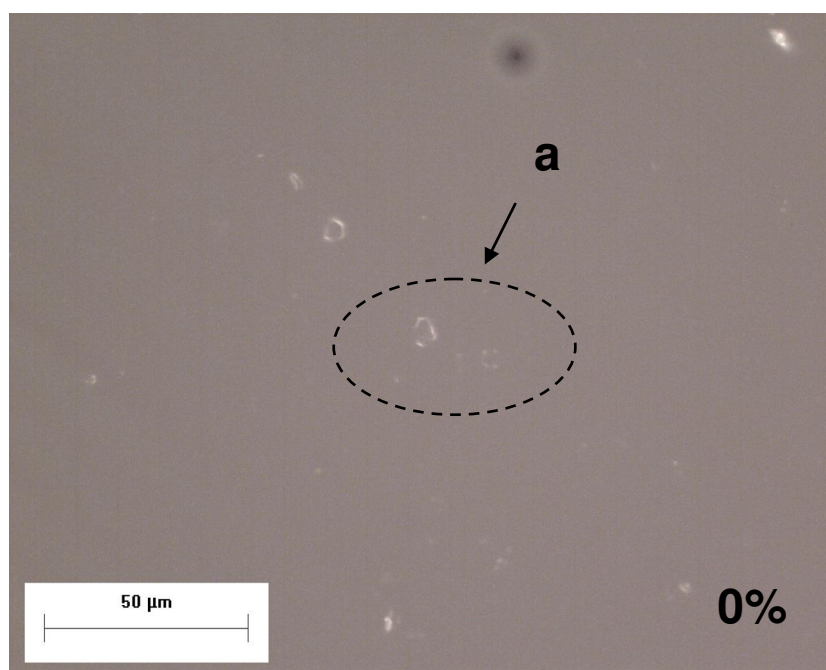


Figura 29 – Imagens de OM da superfície do filme de PU puro e impurezas.

Os MWNTs foram identificados nas Figuras 30a e 30b como estruturas brilhantes em forma de fios. As regiões destacadas na Figura 30 representam alguns MWNTs na superfície dos dois filmes nanocompósitos.

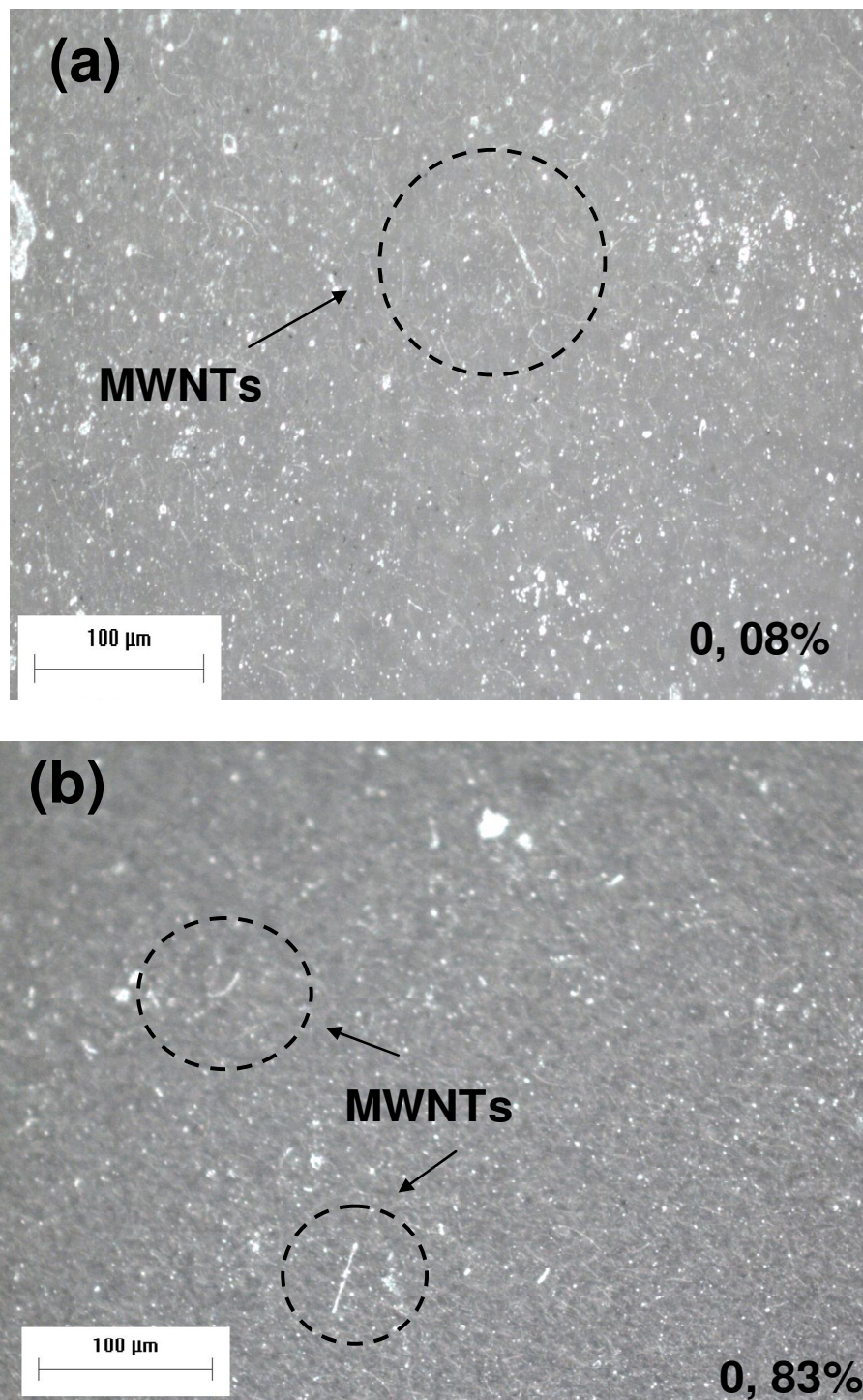


Figura 30 – Imagens de OM: (a) superfície do filme nanocompósito de PU/MWNT com 0,08% de MWNTs, (b) filme nanocompósito de PU/MWNT com 0,83% de MWNTs.

As regiões internas dos filmes nanocompósitos com concentrações de 0,08% MWNT e 0,83% MWNT, foram registradas ao mudar a distância focal do OM, conforme mostradas nas Figuras 31a e 31b, respectivamente. As Figuras 31a' e 31b' indicam nanotubos de vários tamanhos e comprimentos. Por essa técnica não foi possível afirmar exatamente a distância em que cada plano focal foi obtido, por esse motivo imagens de LSCM foram realizadas.

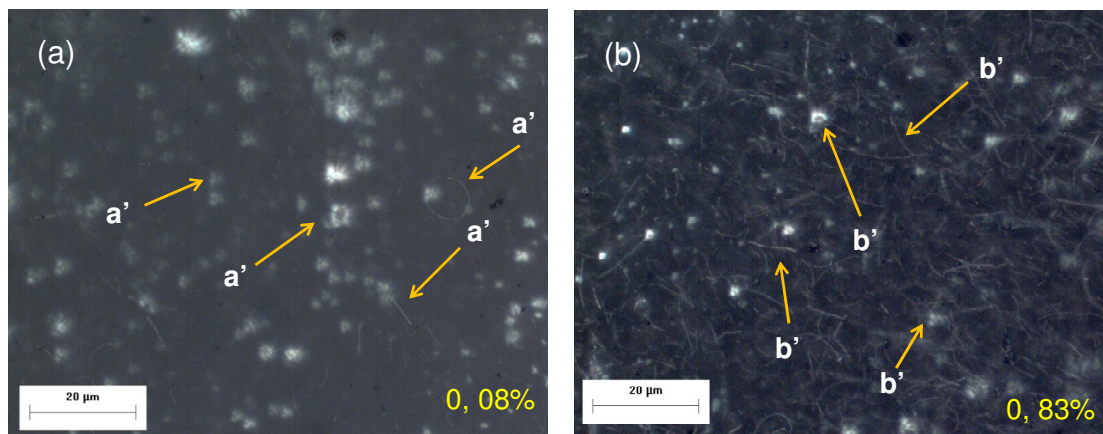


Figura 31 - Imagens de OM: (a) superfície dos filmes nanocompósitos com concentrações de nanotubos de carbono de 0,08% MWNTs, (b) 0,83% MWNTs. Destaques dos MWNTs indicados em (a') e (b').

IV. 3.6 – Microscopia confocal de varredura por laser

As seções planas de todos os filmes de PU puro e filmes nanocompósitos de PU/MWNTs ($x = 256 \mu\text{m}$ e $y = 256 \mu\text{m}$) foram obtidas e reconstruídas com certa espessura para o eixo z, formando uma imagem em três dimensões para cada filme. A técnica de LSCM permitiu estudar qualitativamente a dispersão de certo volume das amostras analisadas.

As seções planas do filme de PU puro ($458 \mu\text{m}$) e filmes nanocompósitos de PUMWNT com concentrações de MWNTs de 0,08%, 0,22%, 0,47%, 0,83% e 1,00% com espessuras entre 261 e $515 \mu\text{m}$, respectivamente foram mostradas na Figura 32.(a-f) .

Conforme foi aumentando a concentração de nanotubos na matriz polimérica, mais MWNTs foram visualizados na Figura 32. Esse aspecto de distribuição também foi encontrado nos filmes de menores espessuras ($49 - 124 \mu\text{m}$).

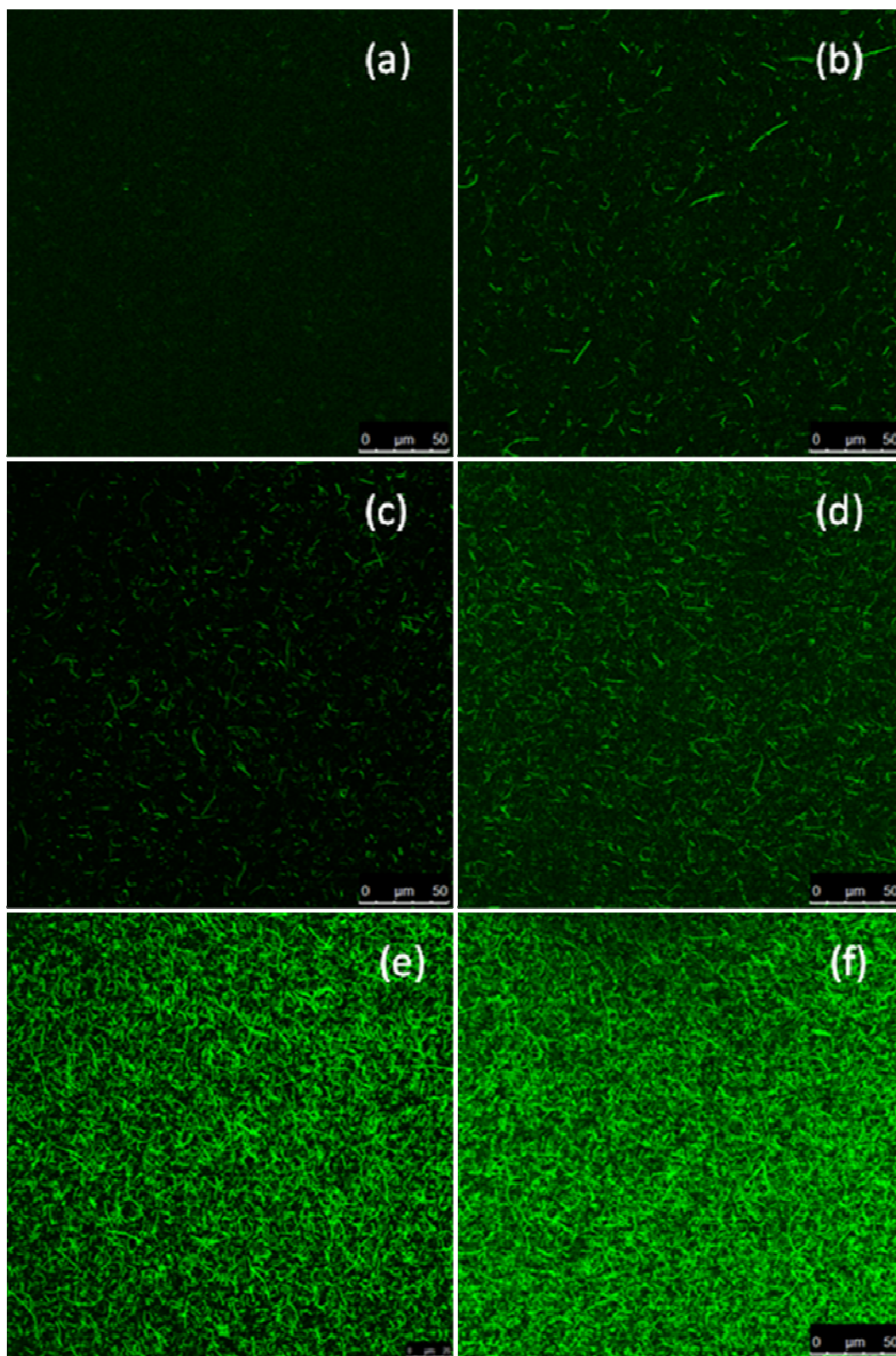


Figura 32 – Imagens de LSCM de uma seção plana dos filmes de maior espessura: PU puro (a), PU+0,08%MWNTs (b), PU+0,22 %MWNTs (c), PU+0,47%MWNTs (d), PU+0,83%MWNTs (e), PU+1,00%MWNTs (f).

A Figura 33 representa um exemplo de distribuição dos MWNTs no filme de PU/MWNT. Essa imagem representa a soma de todos os perfis em Z das imagens que foram obtidas em XY. O filme nanocompósito com concentração de 0,22% de MWNTs (p/p) e espessura de 498 μm apresentou MWNTs distribuídos por todo o conteúdo na matriz polimérica de PU. Esse mesmo comportamento foi observado em todos os filmes nanocompósitos produzidos.

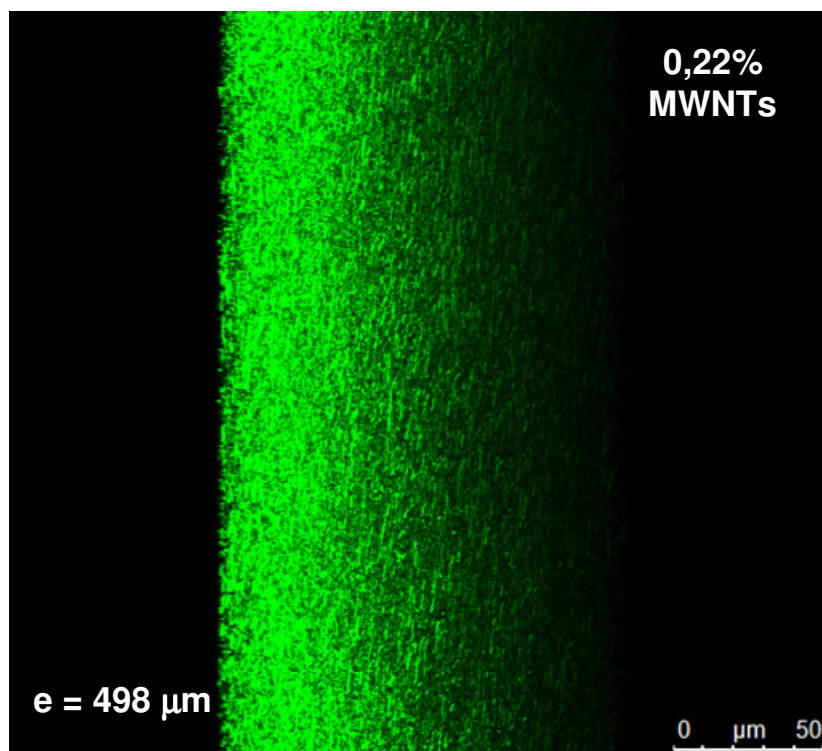


Figura 33 – Reconstrução de um perfil óptico de LSCM do filme de PU/MWNT com concentração de 0,22% de MWNTs e espessura de 498 μm .

IV. 3.7 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier dos filmes de maior espessura do PU e dos filmes nanocompósitos de PU/MWNTs foram examinados na Figura 34.

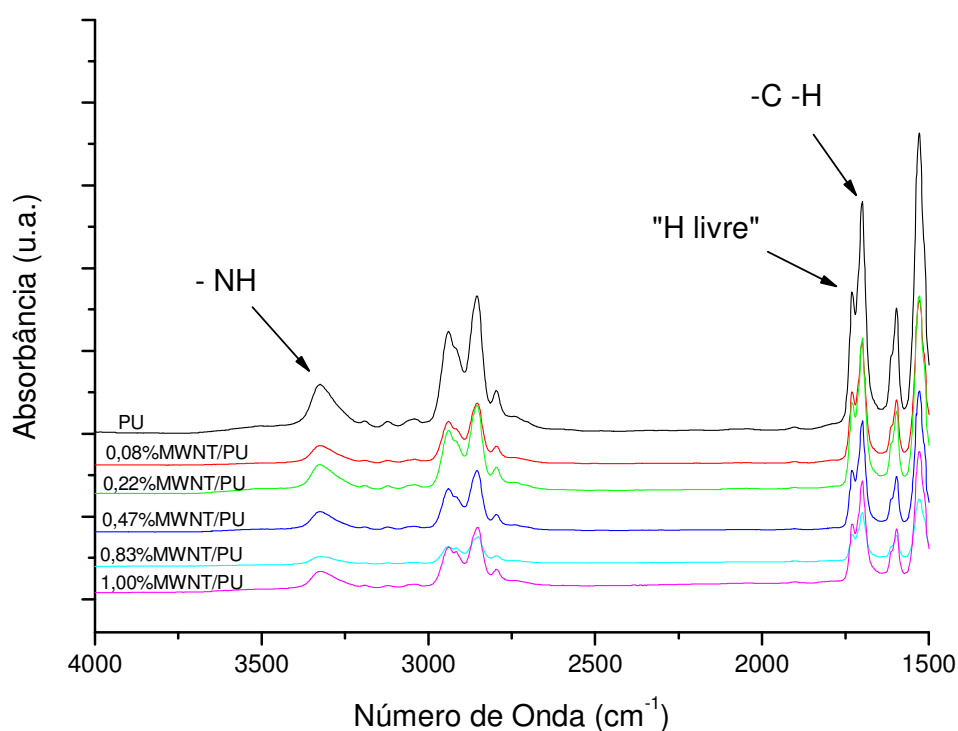


Figura 34 - Espectros de FTIR do filmes de maiores espessuras para o PU puro e filmes nanocompósitos de PU/MWNTs com diferentes concentrações de nanotubos.

Na Figura 34 foram identificadas regiões relativas aos grupos funcionais no hidrogênio ligado ao carbono pertencente aos segmentos rígidos ($1699 - 1706 \text{ cm}^{-1}$) [40-42], nas moléculas de hidrogênio com ligações com o carbono do PU e com ligação livre ($1730 - 1733 \text{ cm}^{-1}$) [30, 32, 42] e no hidrogênio ligado ao grupamento -NH ($3300 - 3263 \text{ cm}^{-1}$) [30, 32, 42]. Em todos os espectros foram encontrados vários picos de absorção. Nesse trabalho, os picos de absorção foram observados especialmente para as regiões referentes aos grupos contendo vibrações das moléculas -NH ($3300 - 3263 \text{ cm}^{-1}$), -C-H ($1699 - 1706 \text{ cm}^{-1}$) e H parcialmente ligados ($1730 - 1733 \text{ cm}^{-1}$), onde pode ser possível determinar variações nas ligações de hidrogênio do PU. Quando existem ligações químicas entre as cadeias poliméricas do PU com os CNTs as ligações de hidrogênio existentes nas aminas, nas ligações com os carbonos dos segmentos rígidos e as moléculas de hidrogênio que estão parcialmente ligadas no PU, essas três regiões espectrais analisadas mudam de posição e intensidade no espectro de FTIR [30, 32, 42]. Ao se comparar as três bandas do PU com as três regiões espectrais relacionadas aos filmes de PU/MWNTs não foi notado o deslocamento das bandas examinadas. O fato de não haver deslocamento espectral sugere a ausência de ligações químicas entre as cadeias

poliméricas do PU e os MWNTs. Os espectros dos filmes de menores espessuras (49 – 124 μm) também apresentaram as mesmas características espectrais que os filmes de maiores espessuras (261 – 515 μm).

IV. 3.8 - Espectroscopia Raman

A Figura 35 mostra o espectro Raman dos MWNTs em pó, dos MWNTs dispersos em THF, do filme de PU puro e dos filmes nanocompósitos de maior espessura com concentração de 0,08% (p/p) e 1,00% (p/p) de nanotubos de carbono (MWNTs) obtidos para a potência de 0,2 mW.

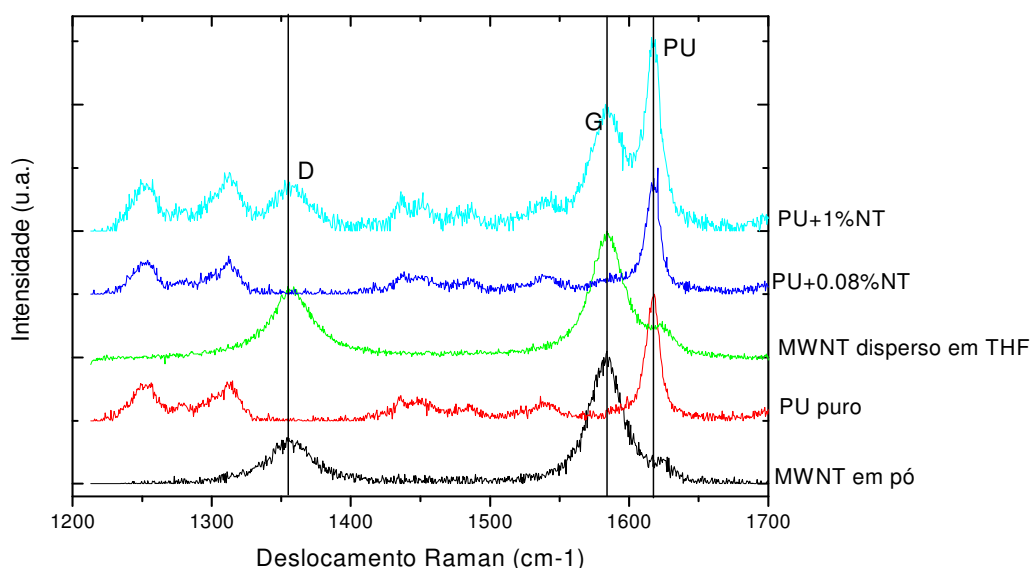


Figura 35 – Espectros Raman do filme de PU puro, dos MWNTs em pó e disperso em THF e para os filmes de PU/MWNT com concentrações de 0,08 % (p/p) e 1,00% (p/p) de MWNTs.

A banda G, característica de todos os materiais com ligações sp^2 e a banda D, relacionada ao modo induzido por defeitos estão presentes no espectro dos MWNTs em 1583 cm^{-1} e 1355 cm^{-1} , respectivamente. Vários picos aparecem no espectro Raman do PU nas regiões de 1250 a 1620 cm^{-1} . O pico de maior intensidade do PU puro pode ser observado em 1617 cm^{-1} . Esse mesmo pico foi observado por PARNER *et al* [76] e segundo o autor esses picos se referem ao grupamento fenílico existente na estrutura do PU segmentado.

Ao se comparar a banda em 1617 cm^{-1} do PU existentes nos filmes de PU puro e nos filmes de PU/MWNT com 0,08% de MWNTs e 1% de MWNTs não existe um deslocamento desse pico nos filmes nanocompósitos analisados. Quando foi comparada a banda D e G do MWNT presentes nos espectros dos MWNT em pó e do MWNT disperso em THF e nos filmes nanocompósitos de 0,08% e 1,00% de MWNTs nota-se que não existe um deslocamento nos picos correspondentes as bandas D e G do MWNTs nos espectros dos filmes nanocompósitos de PU/MWNTs. Esses resultados indicaram que não existe ligação química entre os nanotubos e as cadeias poliméricas de PU.

Na Figura 36 (a) são mostrados os espectros do PU puro e do filme nanocompósito de PU com 1,00% de MWNTs medidos na potência de 8 mW.

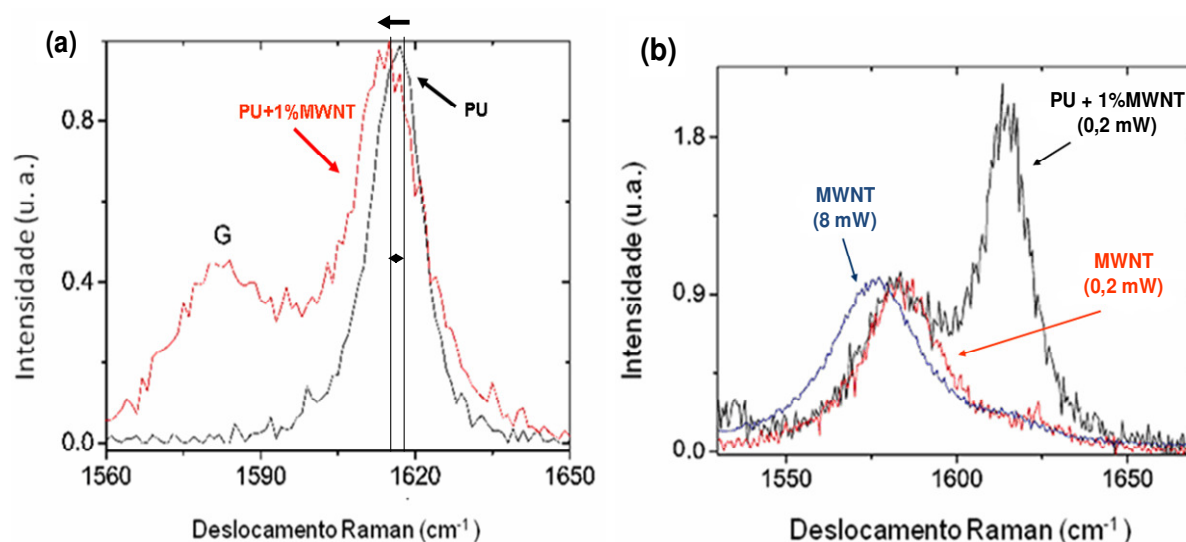


Figura 36 - (a) Espectros Raman do filme de PU puro e do filme nanocompósito de PU+1%MWNTs em 8 mW. (b) Espectros Raman do filme nanocompósito de PU+1,00%MWNTs e do MWNTs em pó obtidos a 0,2 mW e espectro Raman do MWNT em pó a 8mW.

Não houve transferência de calor entre o feixe do laser incidido no filme de PU puro, para a potência de 8 mW, como mostrado na Figura 36 (a). Mas no filme nanocompósito que tem 1,00% de MWNT, o pico que era em 1617 cm^{-1} no filme do PU puro (Figura 36a) sofreu um deslocamento para esquerda de 3 cm^{-1} no filme de PU/MWNT se localizando no espectro Raman em 1614 cm^{-1} . Esse resultado mostra que ocorreu uma condução de calor dos MWNTs para as cadeias poliméricas do PU, sugerindo que os MWNTs estão bem dispersos na matriz polimérica.

Oito medidas nas mesmas condições experimentais foram realizadas com o objetivo de confirmar esse deslocamento e estudar a transferência de calor do feixe de laser incidido nas amostras analisadas.

A Figura 36 (b) mostra a banda G da amostra de MWNT em pó a 0,2mW e em 8 mW. Também é apresentado na Figura 37b o espectro do filme nanocompósito de PU com 1,00% (p/p) de MWNTs realizado para a potência do laser em 0,2 mW. Ao se comparar na Figura 36b a banda G dos MWNTs em 8 mW e em 0,2 mW, um deslocamento de 8 cm^{-1} para esquerda foi observado. O deslocamento ocorreu porque a radiação térmica emitida pelo laser a 8 mW foi absorvida pelos MWNTs, aquecendo-os. Em 0,2 mW a banda G do MWNT e a banda G do MWNT inserido na matriz polimérica de PU não sofreram deslocamento. Na potência de 0,2 mW não ocorreu à condução de calor entre os MWNTs e as cadeias poliméricas porque os MWNTs estão incorporados às cadeias poliméricas do PU.

V – Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros

V. 1 – Conclusões

O presente trabalho objetivou a produção e caracterização de filmes nanocompósitos de poliuretano e nanotubos de carbono com a finalidade de estudar o efeito de diferentes concentrações de nanotubos de carbono de paredes múltiplas nos filmes produzidos.

Uma dispersão homogênea dos MWNTs por todo o conteúdo da matriz polimérica de PU foi obtida para todos os filmes nanocompósitos. Chegou-se a esse entendimento porque foram identificados MWNTs distribuídos homogeneamente na superfície dos filmes nanocompósitos produzidos e em certo volume de todos os filmes, desde o filme nanocompósito de menor concentração de MWNTs (0,08%) (p/p) até o filme de maior concentração (1,00% de MWNTs).

A matriz polimérica do PU não sofreu mudanças térmicas e químicas com a inclusão de MWNTs, sugerindo interações de caráter físico entre as cadeias poliméricas do PU e a superfície dos MWNTs. Não foram observadas mudanças nas etapas de degradação do filme nanocompósito em relação ao filme de PU puro. Em todos os filmes produzidos foi observado que o primeiro estágio de decomposição térmica do material ocorreu entre $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o segundo estágio de degradação aconteceu entre $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $490\text{ }^{\circ}\text{C}$. A transição vítrea do segmento flexível da cadeia polimérica do PU, obtida por DSC, não foi afetada com a inclusão de MWNTs. Em todos os filmes analisados essa transição foi observada entre $-34,34\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-32,40^{\circ}\text{C}$.

Portanto, a mobilidade da cadeia polimérica não foi afetada com a inclusão de MWNTs.

Também não foram identificadas variações nos espectros de FTIR e Raman analisados, confirmando a ausência de interação química entre a superfície dos MWNTs e as cadeias poliméricas do PU.

Mesmo que exista apenas a interação física entre o nanotubo e a cadeia polimérica do PU pôde ser observado que os MWNTs estão enovelados e bem aderidos às cadeias poliméricas do PU. As técnicas de microscopia de ponta de prova mostraram que estruturas lineares do PU cobrem a superfície do MWNT. A seção transversal do filme nanocompósito quebrado manualmente confirmou a forte adesão entre os dois materiais (PU e MWNT) e a condução de calor entre os MWNTs e as cadeias poliméricas também confirmou esse fato.

O modo em que o filme foi espalhado não mudou suas características finais quando comparados em relação à espessura, todos os filmes produzidos apresentaram o mesmo comportamento térmico e químico.

V. 2. – Sugestões de Trabalhos Futuros

A técnica de DSC não permitiu a identificação do segmento rígido do PU nos filmes de PU puro e nos filmes nanocompósitos produzidos. Técnicas mais sensíveis como a Calorimetria Diferencial de Varredura Modulada pode possibilitar a identificação desse segmento e se existe variações nessa transição com a inclusão de nanotubos na matriz polimérica do PU.

Como existem apenas interações de caráter físico entre o PU e os MWNTs sugerem-se testes de tração e compressão para todos os filmes produzidos com o objetivo de caracterizar o módulo de elasticidade dos filmes nanocompósitos para verificar se existe o reforço do PU mediante a adição de MWNTs.

Mudanças no comportamento viscoso e elástico do material quando são submetidos a uma mudança de temperatura e tensão aplicada por Análise Dinâmico Mecânica podem ser observados em testes futuros para verificar a estabilidade do nanocompósito produzido.

Como a faixa de concentração de MWNTs analisadas apresentou uma boa dispersão, a produção e caracterização de filmes nanocompósitos em faixas maiores poderiam ser realizadas a fim de confirmar a dispersão e comportamento químico e térmico do novo material fabricado. Com o mesmo objetivo de produção e caracterização sugere-se a fabricação de filmes com nanotubos de paredes únicas e nanotubos funcionalizados.

VI – Referências Bibliográficas

1. HEPBURN, C., ***Polyurethane elastomers***. 2 ed. London, New York, Elsevier. pp.441, 1991.
2. OERTEL, G. e L. ABELE, ***Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing, application, properties***. 2 ed. Munich, New York, Cincinnati, Hanser, pp.688, 1994.
3. VILAR, W. D., ***Química e tecnologia dos poliuretanos***, 1 ed., Ed. Pronor, 1993.
4. KRÓL, P., “*Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes elastomers, copolymers and ionomers*”, **Progress in Materials Science** v 52, pp. 915-1015, 2007.
5. MARTIN, D.J., *et al.*, “*Effect of soft-segment CH₂/O ratio on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers*”, **Journal of Applied Polymer Science** v 60 (4), pp. 557-571, 1996.
6. MARTIN, D.J., *et al.*, “*The effect of average soft segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers .1. Characterization of the series*”, **Journal of Applied Polymer Science** v 62 (9), pp. 1377-1386, 1996.
7. MARTIN, D.J., *et al.*, “*The effect of average soft segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers .2. SAXS-DSC annealing study*”, **Journal of Applied Polymer Science** v. 64(4), pp. 803-817, 1997.
8. VARMA, A.J., *et al.*, “*Morphology and Mechanical-Properties of Silicate Filled Polyurethane Elastomers Based on Castor-Oil and Polymeric Mdi*”. **Angewandte Makromolekulare Chemie** v 132 (Junho), pp. 203-209, 1985.
9. TORRO-PALAU, A., *et al.*, “*Comparison of the properties of polyurethane adhesives containing fumed silica or sepiolite as filler*”, **Journal of Adhesion** v 61(1-4), pp. 195-211, 1997.

10. TORRO-PALAU, A., *et al.*, “Characterization of solvent-based polyurethane adhesives containing sepiolite as a filler. Rheological, mechanical, surface, and adhesion properties”, **Journal of Adhesion Science and Technology** v 11(2), pp. 247-262, 1997.
11. COLEMAN, J. N., *et al.*, “Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites”, **Carbon** v 44, pp. 1624-1652, 2006.
12. ANDREWS, R., WEISENBERGER, M. C., “Carbon nanotube polymer composites”, **Current Opinion in Solid State & Materials Science** v 8, pp. 31-37, 2004.
13. XIE, X. L., MAI, Y. W., ZHOU, X. P., “Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review”, **Materials Science and Engineering R** v 49, pp. 89-112, 2005.
14. BAUHOFFER, W., KOVACS, J. Z., “A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites”, **Composites Science and Technology**, 2008.
15. RASHEED, A., *et al.*, “Polymer nanotube composites: Correlating intermolecular interaction to ultimate properties”, **Polymer** v 47, pp. 4734-4741, 2006.
16. VILANI, C., *Modificação Superficial por plasma de rádio-freqüência de membranas de poliuretano para pervaporação de misturas metanol/MTBE*, D. sc. Dissertation, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2006
17. WEIBEL, D. E., *et al.*, “Surface modification of polyurethane membranes using acrylic acid vapour plasma and its effects on the pervaporation processes”, **Journal of Membrane Science** v 293, pp. 124-132, 2007.
18. CHU, B., *et al.*, “Microphase separation kinetics in segmented polyurethanes: effects of soft segment length and structure”, **Macromolecules** v 25, pp. 5724-5729, 1992.
19. CHEN, W., TAO X., “Self-organizing alignment of carbon nanotubes in thermoplastic polyurethane”, **Macromolecular Rapid Communications** v 26, pp.1763-1767, 2005.

20. LEITE, C. F., *Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante*, D. sc. Dissertation, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, Brasil, 2005.
21. FILHO, A. G. S., FAGAN, S. B., “*Funcionalização de nanotubos de carbono*”, **Química Nova** v 30, pp. 1695-1703, 2007.
22. IJIMA, S., “*Helical microtubules of graphitic carbon*”, **Nature** v 354, pp. 56-58, 1991.
23. DRESSELHAUS, M. S., *et al.*, “*Raman spectroscopy of carbon nanotubes*”, **Physics Report** v 409, pp. 47-99, 2005.
24. DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., AVOURIS, P., **Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications**, Topics in applied physics v 80, Springer-Verlag, Berlin. pp. 447, 2001.
25. SILVA, C. A., *Purificação e caracterização de nanotubos de carbono para utilização como suporte de catalisadores em eletrodos de células a combustível*, Monografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
26. FERREIRA, O. P., *Nanotubos de carbono: preparação e caracterização*, Exame de Qualificação de Doutorado, Universidade de Campinas, São Paulo, Brasil, 2003.
27. LIU, J., *et al.*, “*Fullerene pipes*”, **Science** v 280(5367), pp. 1253-1256, 1998.
28. XU, M., *et al.*, “*Synthesis and properties of novel polyurethane-urea/multiwalled carbon nanotubes composites*”, **Macromolecules** v 39, pp. 3540-3545, 2006.
29. KUAN, H. C., *et al.*, “*Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotubes/waterborne polyurethane nanocomposites*”, **Composites Science and Technology** v 65, pp. 1703-1710, 2005.
30. LEE, C. H., *et al.*, “*Miscibility and properties of acid-treated multi-walled carbon nanotubes/polyurethane nanocomposites*”, **Polymer Journal** v 39, pp. 138-146, 2007.

31. GUNES, I. S., JIMENEZ, G. A., JANA, S. C., *"Carbonaceous fillers for shape memory actuation of polyurethane composites by resistive heating"*, **Carbon** v 47, pp. 981-997, 2009.
32. XIA, H., SONG M., *"Preparation and characterization of polyurethane-grafted single-walled carbon nanotubes and derived polyurethane nanocomposites"*, **Journal of Material Chemistry** v 16, pp. 1843-1851, 2006.
33. GUO, S., *et al.*, *"Preparation and characterization of polyurethane/multiwalled carbon nanotubes composites"*, **Polymers & Polymer Composites** v 16, pp. 471-478, 2008.
34. SMART, S. K., *Carbon Nanotube / Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites*, D. sc. Dissertation, University of Queensland, Australia, 2008.
35. CHEN, W., *et al.*, *"Carbon nanotube-reinforced polyurethane composite fibers"*, **Composites Science and Technology** v 66, pp.3029 -3034, 2006.
36. SALIPIRA, K.L., *et al.*, *"Cyclodextrin polyurethanes polymerized with multi-walled carbon nanotubes: Synthesis and characterization"*, **Materials Chemistry and Physics** v 111, pp. 218–224, 2008.
37. KOERNER, H., *et al.*, *"Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotubes-thermoplastic polyurethane nanocomposites"*, **Polymer** v 46, pp. 4405-4420, 2005.
38. SAHOO, N. G., *et al.*, *"Influence of carbon nanotubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electroactive shape-memory properties of polyurethane nanocomposites"*, **Composites Science and Technology** v 67, pp. 1920-1929, 2007.
39. McCARTHY, B., *et al.*, *"A microscopic and spectroscopic study of interactions between carbon nanotubes and a conjugated polymer"*, **Journal Physics Chemistry B** v 106, pp. 2210-2216, 2002.
40. COLEMAN, J. N., FERREIRA, M. S., *"Geometric constraints in the growth of nanotube-templated polymer monolayers"*, **Applied Physics Letters** v 84, pp. 798-800, 2004.

41. DESAI, A. V., HAQUE, M. A., “*Mechanics of the interface for carbon nanotube-polymer composites*”, **Thin-Walled Structures** v 43, pp. 1787-1803, 2005.
42. XIA, H., SONG M., “*Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites*”, **Soft Matter** v 1, pp. 386-394, 2005.
43. MENG, Q., HU, J., MONDAL, S., “*Thermal sensitive shape recovery and mass transfer properties of polyurethane/modified MWNT composite membranes synthesized via in situ solution pre-polymerization*”, **Journal of Membrane Science** v 319, pp.102-110, 2008.
44. KI, H. S., *et al.*, “*Fabrication of transparent conductive carbon nanotubes/polyurethane-urea composite films by solvent evaporation-induced self-assembly (EISA)*”, **Composites Science and Technology** v 69, 645-650, 2009.
45. LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**, 1 ed. Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, E-papers serviços Editoriais Ltda, 2001.
46. CANEVAROLO, S. B., **Técnicas de Caracterização de polímeros**, 1 ed. São Carlos, São Paulo, Editora Artliber, 2003.
47. MEYER, E., HUG, J. H., ROLAND, B., **Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip**, Berlin, Alemanha, Editora Springer-Verlag, 2004.
48. BINNING, G., ROHER, H., “*Scanning tunneling microscopy*”, **Helv. Phys. Acta** v 55, pp. 726 – 735, 1982.
49. BINNING, G., *et al.*, “*7×7 reconstruction on Si (111) resolved in real space*”, **Physical Review Letters** v 50 (2), pp. 120 – 123, 1983.
50. BINNING, G., QUATE, C. F., GERBER, Ch., “*Atomic force microscopy*”, **Physical Review Letters** v 56 (9), pp. 930 – 933, 1986.
51. Adaptação do texto do professor Bernardo R. A. Neves para a apostila da XI Escola de Inverno (Departamento de Física, UFMG, 2000).

52. GONÇALVES, D. L., *Análise das propriedades elásticas de hemácias irradiadas utilizadas na transfusão de sangue através da técnica de microscopia de força atômica*, Monografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, pp. 24, 2009.
53. JEAN, M. S., HUDLET, S., “*Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies*”, **Journal of Applied Physics** v 86 (9), pp. 5245 (1999).
54. MIRONOV, V. L., **Fundamentals of Scanning Probe Microscopy**, pp. 74-76, 2004.
55. Manual Witec. Disponível em <http://www.witec.de/en/home>. Acesso em: 10 jan. 2010, 14h20min10s.
56. MAURIN, G., *et al.*, “*Segmented and opened multi-walled carbon nanotubes*”, **Carbon** v 39, pp. 1237-1278, 2001.
57. YANG, D. Q., ROCHETTE, J. F., SACHER, E., “*Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Mild Aqueous Sonication*”, **Journal Physics Chemistry B** v 109, pp. 7788-7794, 2005.
58. KOSHIO, A., *et al.*, “*A Simple Way to Chemically React Single-Wall Carbon Nanotubes with Organic Materials Using Ultrasonication*”, **Nano Letters** v 1 (7), pp. 361 -363, 2001.
59. RYSZKOWSKA, J., “*Quantitative image analysis of polyurethane/carbon nanotubes composite microstructures*”, **Materials Characterization** v 60, pp. 1127-1132, 2009.
60. YUAN, J. M., *et al.*, “*Preparation of polystyrene-multiwalled carbon nanotube composites with individual-dispersed nanotubes and strong interfacial adhesion*”, **Polymer** v 50, pp. 3285 – 3291, 2009.
61. RYSZKOWSKA *et al.*, “*Dispersion of carbon nanotubes in polyurethane matrix*”, **Physica E** v 39, pp. 124-127, 2007.
62. DIASPRO, A., FARETA, M., SAPUPPO, **Confocal Microscopy**, Mannheim, Alemanha, Leica Microsystems, pp. 8-25, 2008.

63. PRASAD, V., SEMWOGERERE, D., WEEKS, E. R, "*Confocal Microscopy of colloids*", **Journal of Physics: Condensed Matter** v 19, 113102 (25 pp), 2007.

64. MENG J., *et al.*, "*Enhancement of nanofibrous scaffold of multiwalled carbon nanotubes/polyurethane composite to the fibroblasts growth and biosynthesis*", **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, pp.105-112, 2008.

65. ELWELL, M.J., *et al.*, "*In-situ studies of structure development during the reactive processing of model flexible polyurethane foam systems using FT-IR spectroscopy, synchrotron SAXS, and rheology*", **Macromolecules** v 29 (8), pp. 2960-2968, 1996.

66. JORIO, A., DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., **Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications** v 111, pp. 251-285, Editora Springer-Verlag, Berlim, 2008.

67. JORIO, A., *et al.*, "*The fundamental aspects of carbon nanotube metrology*", **Physics of State Solid B** v 244, pp. 4011, 2007.

68. DRESSELHAUS, M.S., *et al.*, "*Raman spectroscopy of carbon nanotubes*", **Physics Reports-Review Section of Physics Letters** v 409(2), pp. 47-99, 2005.

69. DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., **Advanced Physics** v 30, pp. 290-295, 1981.

70. KUNADIAN, I., *et al.*, "*Multiwalled carbon nanotube deposition profiles within a CVD reactor: An experimental study*", **Chemical Engineering Science** v 64, pp. 1503-1510, 2008.

71. RYAN, A., MACOSCKO, C.W., BRAS, W., "Order- Disorder Transition in a Block Copolyurethane", **Macromolecules** v 25, pp. 6277-6283, 1992.

72. YU, T. L., *et al.*, "*Morphology of Polyurethanes with Triol Monomer Crosslinked on Hard Segments*", **Journal of Polymer Science** v 37, pp. 2637-2681, 1999.

73. FINNIGAN, B., *et al.*, "*Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates*", **Polymer** v 45 (7), pp. 2249-2260, 2004.

74. ZEISER, A. R. *et al.*, „ *The simultaneous measurement of elastic, electrostatic and adhesive properties by scanning force microscopy: pulsed-force mode operation*”, **Meas. Sci. Technol.** v 8, pp. 1333-1338, 1997.
75. KOVACS J. Z., *et al.*, “*Analyzing the quality of carbon nanotube dispersions in polymers using scanning electron microscopy*”, **Carbon** v 45, pp. 1279-1288, 2007.
76. PARNELL, K., *et al.*, “*Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy*”, **Polymer** v 44 (18), pp. 5137- 1544, 2003.