

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Sílvia Daniela Araújo da Silva Ramôa

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO COM NEGRO DE FUMO
CONDUTOR E NANOTUBOS DE CARBONO**

Florianópolis
2011

Sílvia Daniela Araújo da Silva Ramôa

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO COM NEGRO DE FUMO
CONDUTOR E NANOTUBOS DE CARBONO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira

Florianópolis

2011

Sílvia Daniela Araújo da Silva Ramôa

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO COM NEGRO DE FUMO
CONDUTOR E NANOTUBOS DE CARBONO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Florianópolis, 23 de Fevereiro de 2011.

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira
Barra, Dr. Sc.
Orientador

Prof. Ricardo Vinicius Bof de
Oliveira, Dr. Sc.
Co-orientador

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr. Sc.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Valdir Soldi, Dr. Sc.
Presidente - QMC/UFSC

Prof. Valderes Drago, Dr. Sc.
Membro Interno - CFM/UFSC

Prof^a. Janaína Lisi Leite Howarth, Dra. Sc
Membro Externo - SOCIESC

À minha mãe, Maria da Conceição, à
minha irmã, Andreia Ramôa, e ao meu
namorado, Roberto Pistorello.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, e amigo, Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, pela orientação, ensinamentos, amizade, disponibilidade e apoio, mas principalmente pela oportunidade que me deu em realizar este trabalho, que muito contribuiu para a minha formação

Ao Prof. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira pela co-orientação e seu aluno, Johnny De Nardi Martins, pela colaboração durante este trabalho.

Ao Prof. Valderes Drago e Cristian Bernardi, pelo auxílio, e valiosa colaboração durante este trabalho.

Ao Prof. Valdir Soldi, pelo auxílio na realização das análises de FT-IR.

À Professora, Bluma Soares, e aluno, Mateus Cossa, UFRJ, pelo auxílio na realização das análises de blindagem eletromagnética

À Professora, Márcia Oliveira, INT, pelo auxílio na realização das análises reológicas.

Ao Tiago Cardoso, pela amizade, discussões valiosas, e colaboração na execução experimental.

Aos meus colegas do laboratório de Polímeros e Compósitos: Claudia Merlini, Daliana Müller, Bruna Rosa, Luiz Ecco, Gabriel Targa, Jaqueline Mandelli, Nilda Martins, pela amizade e ajuda sempre que foi necessária.

Aos meus amigos de sempre: Sandra Esperança, Maria João Conceição, Patrícia Pereira, Rui Araújo, Fátima Almeida e Cristina Teixeira.

Ao meu namorado e amigo, Roberto Pistorello, pelo amor, amizade e compreensão durante a execução deste trabalho.

À minha mãe, Maria da Conceição, e irmã, Andreia Ramôa, que mesmo longe, sempre me apoiaram e incentivaram em mais esta etapa da minha vida, acreditando sempre em mim, a elas o meu agradecimento especial.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de ingressar no curso. À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que de alguma forma ajudaram na minha formação e na realização deste trabalho.

“Tudo é ousado para quem nada se atreve”.

Fernando Pessoa

RESUMO

O estudo de compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs) têm recebido atenção especial, devido ao grande potencial em aplicações tecnológicas, tais como: dissipação de carga eletrostática e proteção contra interferência eletromagnética. A incorporação de aditivos condutores, tais como: negro de fumo condutor (NFC) e nanotubos de carbono (NTCs), em matrizes de elastômeros termoplásticos é uma alternativa para produção de CPCEs com propriedades mecânicas semelhantes às de uma borracha vulcanizada, sem a necessidade do uso de agentes de vulcanização. Neste trabalho foram preparados compósitos condutores de eletricidade, de elastômero de poliuretano termoplástico (TPU) com diferentes concentrações e tipos de aditivos condutores (NFC, NTCs, e NTCF), a partir de duas técnicas de mistura: mistura por solução e mistura por fusão. Os compósitos obtidos foram caracterizados, sendo suas morfologias e propriedades viscoelásticas, térmicas e elétricas avaliadas através, de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG); espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR); análise dinâmico mecânica (DMA); termogravimétrica (TG); calorimetria diferencial de varredura (DSC); medidas de condutividade; e proteção contra interferência eletromagnética (EMI-SE). Para os compósitos obtidos através de mistura por fusão, foram ainda avaliadas as propriedades reológicas, através de um reômetro de placas paralelas. A técnica de mistura e tipo de aditivos, influenciam na estabilidade térmica, nos valores de condutividade e nos limiares de percolação. Os resultados mostram que todos os compósitos atingem valores de condutividade elétrica próximos aos dos aditivos condutores, exceto os compósitos com NTCF preparados por ambas as técnicas. Os compósitos obtidos através da mistura por fusão apresentam menor limiar de percolação, (abaixo de 2% em massa) quando comparado com os compósitos obtidos através da mistura por solução (acima de 4,9% em massa). Estes resultados encontram-se coerentes com os encontrados na eficiência de blindagem eletromagnética, indicando que estes materiais têm um grande potencial para serem utilizados como dissipadores de carga eletrostática e como protetores contra a interferência eletromagnética.

Palavras-chave: Compósitos Poliméricos Condutores, Elastômero de Poliuretano Termoplástico, Negro de Fumo Condutor, Nanotubos de Carbono.

ABSTRACT

Conductive polymer composites (CPCEs) study has received special attention due their great potential in technological applications. The conductive additives incorporation, such as conductive carbon black (NFC) and carbon nanotubes (NTCs) into thermoplastic elastomer matrixes are an alternatives for CPCEs production, with similar vulcanized rubber mechanical properties, without the use of vulcanization agents. The aim of this work was to prepare electrically conductive composites based on thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) matrix with different concentrations and conductive additive types (NFC, NTCs e NTCF). The composites were obtained through two mixing methods: solution mixing and melt mixing, in order to evaluate the efficiency in mixture methods. The obtained composites were characterized, and their morphological, viscoelastic, thermal and electrical properties were evaluated using SEM-FEG; FT-IR; DMA; TG; DSC; conductive measuring; and EMI-SE. The composites obtained using melt mixing method had a plus evaluation of their rheological properties using a parallel-plate rheometer. The mixing method and different additives addition have influence in thermal stability, conductivity values, and percolation thresholds. The results show that all composites reached electrical conductivity values approximated to the conductive additives, except the NTCF composites obtained through both methods. The composites obtained using melt mixing method have lower percolation threshold (2%wt below) when compared to composites obtained using solution mixing method (4.9%wt above). These results are consistent with those found in EMI-SE, indicating that these materials have a great potential to be used as electrostatic charge dissipaters and as a shield against electromagnetic interference.

Keywords: Conductive Polymer Composite, Thermoplastic Polyurethane Elastomer, Conductive Carbon Black, Carbon Nanotubes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo da reação entre um álcool e um isocianato (adaptação Solomons) ^[49]	34
Figura 2 – (a) Estrutura da unidade de repetição dos segmentos rígidos (SR) e flexíveis (SF) alternados de um poliuretano à base de poliéter ^[50] e (b) ilustração da morfologia do TPU ^[45]	35
Figura 3 - Domínios rígidos (DR) e domínios flexíveis (DF) do TPU com (a) baixa concentração de domínios rígidos, (b) alta concentração de domínios rígidos, e com segmentos rígidos isolados (SRI) ^[45]	36
Figura 4 – (a) Modelo da estrutura atômica do negro de fumo, (b) estrutura química do negro de fumo com grupos funcionais ^[59]	38
Figura 5 - Tipos de arranjos do negro de fumo ^[62]	39
Figura 6 - Esquema ilustrando como um nanotubo é formado a partir de uma folha de grafite, (a) NTCPSs, (b) NTCPMs ^[65]	41
Figura 7 - Diferentes tipos de NTCs, quanto à sua quiralidade ^[68]	42
Figura 8 - Representação do vetor quiral (C_h), ângulo quiral (θ) e vetores de rede, a_1 e a_2 no plano gráfico ^[64]	42
Figura 9 - Classificação dos materiais de acordo com a condutividade superficial e aplicações ^[79]	46
Figura 10 – Variação da condutividade elétrica em função do aumento da adição de material condutor em uma matriz de polímero isolante: (1) região abaixo do limiar de percolação e (2) região percolativa, adaptado de Bokobza ^[83]	48
Figura 11 – Esquema ilustrativo do efeito da razão aspecto (L/D) na formação de caminhos condutores e redução do limiar de percolação para compósitos com a mesma fração volumétrica do aditivo condutor ^[85]	49
Figura 12 – Viscosidade complexa (a) e módulo de armazenamento (b) dos compósitos de PEAD/NTCPS como diferentes concentrações de nanotubo a 180 °C ^[4]	50
Figura 13 – (a) Variação do módulo de armazenamento (G') em função do aumento da concentração de NF a 180 °C para frequência fixa de 1 rad/s e (b) variação do log de G' versus log da fração molar de NF ^[1]	51
Figura 14 – Modelo esquemático das distâncias entre o NF – NF para a percolação elétrica (a) e reológica (b) ^[1]	52
Figura 15 – Ilustração do método eletrômetro para medição da condutividade elétrica ^[90]	64
Figura 16 – Ilustração do arranjo para as medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas ^[91]	65
Figura 17 - Espectro Raman para o NFC.	67
Figura 18 – Espectro Raman para o NTC e NTCF.	68
Figura 19 – Imagens obtidas por SEM-FEG para o (a_1 e a_2) NFC, (b_1 e b_2) NTC, (c_1 e c_2) NTCF.	70
Figura 20 – Curvas de TG e DTG em nitrogênio para NFC (a), NTC(b), NTCF(c).	71
Figura 21 – Espectros de infravermelho para TPUa e TPUb.	72

Figura 22 – Deconvolução das bandas de deformação C=O do espectro de TPUa e TPUB..... 74

Figura 23 – Curvas da TG e DTG em nitrogênio para o TPUa e TPUB. 76

Figura 24 – Curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento, para TPUa e TPUB. 78

Figura 25 – Variação do módulo de armazenamento (E') e Tangente δ em função da temperatura para as amostras de TPUa e TPUB. 79

Figura 26 – Imagens dos filmes compósitos obtidos por (a) solução e (b) fusão com 5 % em massa de NFC, NTC e NTCF. 80

Figura 27 – Espectros de infravermelho para o TPUa e compósitos preparados por solução, com 1% de aditivos condutor. 81

Figura 28 – Espectros de infravermelho para o TPUB e compósitos preparados por fusão, com 1% de aditivo condutor. 81

Figura 29 – Deconvolução das bandas de deformação C=O dos espectros de TPUa e compósitos preparados por solução, com 1% em massa de aditivo condutor..... 82

Figura 30 – Deconvolução das bandas de deformação C=O para os espectros de TPUB e compósitos preparados por fusão, com 1% em massa de aditivo condutor..... 83

Figura 31 – Imagens obtidas por SEM-FEG para os compósitos preparados por solução TPUa/ NFC (a₁ e a₂), TPUa/NTC (b₁ e b₂), TPUa/NTCF (c₁ e c₂)..... 85

Figura 32 – Imagens obtidas por SEM-FEG para os compósitos preparados por fusão TPUB/NFC (a₁ e a₂), TPUB/NTC (b₁ e b₂), TPUB/NTCF (c₁ e c₂). 86

Figura 33 – Curvas da TG e DTG para os compósitos com 1% em massa de aditivo condutor, preparados por solução. 87

Figura 34 – Curvas da TG e DTG para os compósitos com 10% de NFC, 6,5% NTC e 7,5% NTCF em massa, preparados por solução..... 88

Figura 35 - Curvas de TG e DTG para os compósitos com 1% em massa de aditivo condutor, preparados por fusão..... 89

Figura 36 – Curvas de TG e DTG para os compósitos com 3% em massa de aditivo condutor, preparados por fusão..... 90

Figura 37 – Curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento, para os compósitos com 3% de aditivo condutor, preparados por solução. 91

Figura 38 – Curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento, para os compósitos, com 3% em massa de aditivo condutor, preparados por fusão. 93

Figura 39 – Variação do módulo de armazenamento (a) e Tangente δ (b) em função da temperatura para o TPUa e compósitos preparados por solução. 94

Figura 40 – Variação do módulo de armazenamento (a) e Tangente δ (b) em função da temperatura para o TPUB e compósitos obtidos por fusão. 96

Figura 41 – Efeito da adição de aditivo condutor na condutividade elétrica dos compósitos preparados por solução. 99

Figura 42 – Efeito da adição de aditivo condutor na condutividade dos compósitos preparados por fusão..... 101

Figura 43 – Microestrutura esquemática para compósitos preparados por (a) solução e (b) fusão ^[88] 103

Figura 44 – Eficiência de blindagem em função da frequência, para os compósitos obtidos por solução, com 1, 3, 10% (NFC), 6,5% (NTC) e 7,5% (NTCF) em massa.	104
Figura 45 – Eficiência de blindagem em função da frequência, para os compósitos obtidos por fusão, com 1, 3 e 5% em massa de aditivo condutor..	106
Figura 46 – Efeito da adição de aditivo condutor em função da frequência no módulo de armazenamento (G') (a) e viscosidade complexa (η^*) (b), a 190 °C, para o TPUb e compósitos preparados por fusão.	108
Figura 47 – Efeito da adição de aditivo condutor em função da frequência no inverso da tangente δ , a 190 °C, para o TPUb e compósitos preparados por fusão.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeito das propriedades e da composição química da superfície na condutividade do negro de fumo ^[63]	40
Tabela 2 - Propriedades estruturais dos diferentes nanotubos de carbono	44
Tabela 3 – Características do TPU.....	57
Tabela 4 – Características do NFC.	57
Tabela 5 – Características do NTCPMs.	58
Tabela 6 – Composição em massa dos sistemas preparados via solução.	59
Tabela 7 – Composição em massa dos sistemas preparados via fusão.....	60
Tabela 8 – Atribuição das principais bandas de absorção para as amostras de TPUa e TPUB e respectivos grupos funcionais.	73
Tabela 9 – Dados do processo de degradação térmica, obtidos através da curvas TG e DTG, para o TPUa e TPUB.....	76
Tabela 10 – Transições térmicas, da segunda corrida de aquecimento, para o TPUa e TPUB.....	78
Tabela 11 – Valores de Tg da fase flexível obtidos a partir da curva Tan δ para as amostras de TPUa e TPUB.....	79
Tabela 12 – Resultado da deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros de TPUa e compósitos preparados por solução, com 1 e 5% em massa de aditivo condutor.....	83
Tabela 13 – Resultados da deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros de TPUB e compósitos preparados por fusão, com 1 e 5% em massa de aditivo condutor.....	84
Tabela 14 – Dados do processo de degradação térmica, obtidos através das curvas TG e DTG para os compósitos preparados por solução.....	88
Tabela 15 – Dados do processo de degradação térmica, obtidos através das curvas TG e DTG para os compósitos preparados por fusão.	91
Tabela 16 – Transições térmicas da segunda corrida de aquecimento, para o TPUa e compósitos com 3% em massa de aditivo condutor, preparados por solução.....	92
Tabela 17 – Transições térmicas da segunda corrida de aquecimento, para o TPUB e compósitos obtidos por fusão, com 3% em massa de aditivo condutor.	93
Tabela 18 – Valores de Tg da fase flexível obtidos a partir da curva Tan δ para as amostras de TPUa.....	95
Tabela 19 – Valores de Tg da fase flexível obtidos a partir da curva Tan δ para as amostras de TPUB.....	97
Tabela 20 – Valores de condutividade para o TPU e compósitos preparados por solução.....	98
Tabela 21 – Valores de condutividade para o TPUB e compósitos preparados por fusão.	100
Tabela 22 – Dados experimentais do limiar de percolação para os compósitos preparados por solução e fusão.	102

Tabela 23 – Valores médios experimentais da refletividade e percentagem de absorção para os compósitos preparados por solução e respectivas condutividades.....	105
Tabela 24 – Valores médios experimentais da refletividade e percentagem de absorção para os compósitos preparados por fusão e respectivas condutividades.....	106
Tabela 25 – Dados experimentais do limiar de percolação reológico para os compósitos preparados por fusão.....	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR – Reflexão Total Atenuada
BET – Área Superficial Específica
CPCEs – Compósitos Poliméricos Condutores de Eletricidade
CVD – Decomposição Química de Vapor Catalisado
DBP – Absorção de Dibutilftalato
DMA – Análise Dinâmico-Macânica
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG – Derivada da Análise Termogravimétrica
 E' – Módulo de armazenamento
 E'' – Módulo de perda
EB – Eficiência de Blindagem
EMI-SE – Proteção contra Interferência Eletromagnética
EVA – Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila
 f – fração em massa de aditivo condutor na mistura
 f_c – fração em massa de aditivo condutor no limiar de percolação elétrico
FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
 G' – Módulo de armazenamento
 G'' – Módulo de perda
GPC – Cromatografia de Permeação em Gel
 m – fração em massa de aditivo condutor
 m_c – fração em massa de aditivo condutor no limiar de percolação reológico
NF – Negro de Fumo
NFC – Negro de Fumo Condutor
NTC – Nanotubo de Carbono
NTCs - Nanotubos de Carbono
NTCF - Nanotubo de Carbono Funcionalizado
NTCPMs - Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas
NTCPS - Nanotubo de Carbono de Parede Simples
PC – Policarbonato
PE – Polietileno
PEBD – Polietileno de Baixa Densidade
PMMA – Polimetacrilato de metila
PP - Polipropileno
PPS – Polissulfeto de parafenileno
PS – Poliestireno
PU – Poliuretano

S – Siemens

SEM-FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura Por Emissão de Campo

t – expoente crítico

$\tan \delta$ – Tangente delta

$\tan \delta^{-1}$ – Inversa da Tangente delta

T_{fus} – Temperatura de fusão

T_g – Temperatura de transição vítrea

TG – Análise Termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

TPEs - Elastômeros Termoplásticos

TPOs - Elastômeros Termoplásticos Poliolefínicos

TPU – Elastômero de Poliuretano Termoplástico

TPUa - Elastômero de Poliuretano Termoplástico obtido por solução

TPUb - Elastômero de Poliuretano Termoplástico obtido por fusão

TPVs - Elastômeros Termoplásticos Vulcanizados

σ – Condutividade elétrica

η^* - Viscosidade complexa

ρ – Resistividade

ΔH – Entalpia de fusão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
2. OBJETIVOS	31
2.1. OBJETIVO GERAL.....	31
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1. ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS (TPEs).....	33
3.1.1. <i>Poliuretano Termoplástico (TPU)</i>	33
3.2. MATERIAIS CARBONÁCEOS.....	37
3.2.1. <i>Negro de Fumo (NF)</i>	37
3.2.1.1. Estrutura e Propriedades do Negro de fumo.....	37
3.2.2. <i>Nanotubos de Carbono (NTCs)</i>	40
3.2.2.1. Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono	41
3.3. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	45
3.3.1. <i>Compósitos Poliméricos Condutores de Eletricidade (CPCEs)</i>	45
3.4. TEORIA DA PERCOLAÇÃO	47
3.4.1. <i>Limiar de Percolação Elétrico</i>	47
3.4.2 <i>Limiar de Percolação Reológico</i>	50
3.5. OBTENÇÃO DE CPCEs COM NFC E NTCs	52
4. MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1. MATERIAIS	57
4.1.1. <i>Elastômero de Poliuretano Termoplástico (TPU)</i>	57
4.1.2. <i>Negro de Fumo Condutor (NFC)</i>	57
4.1.3. <i>Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPMs)</i>	58
4.1.4. <i>Reagentes e Solventes</i>	58
4.2. MÉTODOS	58
4.2.1. <i>Funcionalização dos Nanotubos de Carbono</i>	58
4.2.2. <i>Obtenção dos Compósitos Poliméricos Condutores</i>	59
4.2.2.1. <i>Mistura por Solução</i>	59
4.2.2.2. <i>Mistura por Fusão</i>	60
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	61
4.3.1. <i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	61
4.3.2. <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)</i>	61
4.3.3. <i>Espectroscopia Raman</i>	61
4.3.4. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM-FEG)</i>	62
4.3.5. <i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	62
4.3.6. <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	63
4.3.7. <i>Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)</i>	63

4.3.8. Condutividade Elétrica.....	63
4.3.8.1. Método Padrão Duas Pontas – Método do Eletrometro.....	64
4.3.8.2. Métodos Padrão Quatro Pontas.....	65
4.3.9. Proteção contra Interferência Eletromagnética (EMI SE).....	66
4.3.10. Análises Reológicas.....	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA	67
5.1.1. Aditivos Carbonáceos	67
5.1.1.1. Espectroscopia Raman.....	67
5.1.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (SEM-FEG)	69
5.1.1.3. Análise Termogravimétrica (TG).....	70
5.1.2. Elastômero de Poliuretano Termoplástico (TPU).....	72
5.1.2.1. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	72
5.1.2.2. Análise Termogravimétrica (TG).....	75
5.1.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	77
5.1.2.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	79
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	80
5.2.1. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR).....	80
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (SEM-FEG).....	84
5.2.3. Análise Termogravimétrica (TG).....	87
5.2.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	91
5.2.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	94
5.2.6. Condutividade Elétrica.....	97
5.2.7. Eficiência de Blindagem Eletromagnética (EMI-SE)	103
5.2.8. Análises Reológicas.....	107
6. CONCLUSÕES	113
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
8. REFERÊNCIAS.....	117
APÊNDICE A – DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR	131
APÊNDICE B – INFRAVERMELHO.....	133
APÊNDICE C – EFICIÊNCIA DE BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA.....	136
APÊNDICE D – ANÁLISE REOLÓGICA	138

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros, conhecidos por serem materiais isolantes, são a base para diversas aplicações elétricas e eletrônicas. Porém, em algumas aplicações específicas, a condutividade elétrica em materiais poliméricos é requerida. Para atender a estas situações, pesquisas vêm sendo direcionadas para a modificação de polímeros já existentes, através da incorporação de aditivos condutores, tais como: negro de fumo condutor (NFC), grafite, nanotubos de carbono (NTCs), pós e *flakes* de metais, entre outros ^[1-5]. Devido à alta densidade, baixa resistência à corrosão e dificuldade no processamento, os metais têm sido preteridos em relação aos materiais carbonáceos (NFC, grafite e NTCs) que são empregados rotineiramente em várias aplicações comerciais ^[6].

A incorporação de aditivos condutores em matrizes poliméricas resulta na obtenção de compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs), e a condutividade elétrica baseia-se na formação de um caminho condutor na matriz isolante. Quando uma concentração crítica é adicionada, forma-se uma rede contínua, constituída por partículas condutoras, e assim, ocorre o aumento da condutividade elétrica do compósito polimérico. Esta concentração crítica é também conhecida como limiar de percolação, e indica a mudança de condutividade na mistura polimérica, com o aumento da concentração das partículas condutoras ^[5, 7-9].

A questão chave na preparação de CPCEs com aditivos carbonáceos é encontrar o método de fabricação mais adequado para dispersar e distribuir o aditivo; garantindo assim, a formação de caminhos condutores na matriz polimérica que facilitam a passagem dos transportadores de carga, aumentando a condutividade elétrica e reduzindo o limiar de percolação elétrico do compósito. A concentração de aditivo condutor deve ser a mais baixa possível, de forma a preservar as propriedades mecânicas do material polimérico, minimizar problemas relacionados com o processamento e diminuir o custo do compósito final ^[10-11]. O limiar de percolação dependerá da razão de aspecto e tamanho do aditivo condutor, da dispersão e distribuição das partículas do aditivo, das propriedades reológicas da mistura, da compatibilidade dos componentes da mistura e técnica de preparação empregada ^[12]. Entre os processos mais utilizados, na preparação de CPCEs e dispersão dos aditivos carbonáceos, destacam-se na literatura a mistura por fusão, polimerização *in situ* e mistura em solução ^[13-15].

Dentre os vários tipos de polímeros, os elastômeros termoplásticos surgem como uma alternativa interessante na produção de CPCs, pois elastômeros com elevada condutividade são importantes em aplicações como: tintas eletrostáticas para o setor automobilístico, blindagem eletromagnética para eletrônicos móveis, e vedações utilizadas em tubos para transferir gases inflamáveis ^[16]. Dos elastômeros termoplásticos, o TPU é o mais versátil, pois as suas propriedades podem ser facilmente adaptadas, através de mudanças na estrutura molecular da cadeia dos segmentos flexíveis e rígidos, podendo ser utilizado numa ampla variedade de aplicações que vão desde a indústria automobilística, têxtil, até à área da medicina ^[17]. Outra característica importante é que por se tratar de um elastômero termoplástico este pode ser processado pelos métodos tradicionalmente utilizados em polímeros termoplásticos, obtendo-se assim, materiais com propriedades mecânicas semelhantes às de um elastômero vulcanizado sem a necessidade de agentes de vulcanização.

Na literatura são encontrados poucos estudos a respeito de compósitos poliméricos condutores de TPU com NF e NTCs. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura, relacionados à preparação e caracterização de CPCs contendo aditivos condutores como NF e NTCs, utilizam como matrizes poliméricas: o polietileno ^[18-20], polipropileno ^[21-22], policarbonato ^[23-24], poliestireno ^[25-27], polimetacrilato de metila ^[27-31], resina epóxi ^[32-33] e a borracha natural ^[5]. Limiares de percolação relativamente baixos são alcançados para alguns destes sistemas, principalmente para sistemas resina epóxi/NTC ^[34], com limiares na ordem dos 0,01 % em massa ^[35].

Os trabalhos encontrados na literatura relacionados a compósitos de TPU/NFC ou TPU/NTCs reportam que é possível alcançar valores de condutividade elétrica de 1 S.cm^{-1} e limiares de percolação na faixa de 6-20% e 0,01-3% em massa, respectivamente, devido à elevada razão de aspecto apresentada pelos NTC em comparação com o NFC ^[16, 36-40]. As diferenças observadas nas propriedades elétricas dos compósitos de TPU/NF ou TPU/NTC devem-se aos diferentes métodos de preparação dos compósitos, à dispersão das cargas na matriz polimérica e ao tipo de aditivo condutor.

Dentro deste contexto, este trabalho visa à obtenção de CPCs de elastômero de poliuretano termoplástico (TPU) com diferentes tipos e concentrações de aditivos condutores (NFC, NTC e NTFC), a partir dos métodos de mistura por solução e fusão. Será também investigado o efeito da concentração dos aditivos condutores na condutividade elétrica, morfologia, propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos

compósitos obtidos. Por fim, os compósitos preparados a partir dos diferentes métodos de obtenção serão analisados comparativamente, a fim de verificar suas propriedades elétricas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é obter e estudar compósitos poliméricos condutores, de elastômero de poliuretano termoplástico (TPU), com diferentes concentrações de negro de fumo condutor (NFC), nanotubos de carbono (NTCs) puros e funcionalizados (NTCF), através de duas técnicas de mistura: solução e fusão.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a influência da modificação química na morfologia e estabilidade térmica dos NTCs.

Comparar as propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas do TPU em solução e fusão

Investigar a influência da incorporação de diferentes concentrações e tipos de aditivos na morfologia, propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas, condutividade elétrica, limiar de percolação e absorção de ondas eletromagnéticas, de compósitos com matrizes de TPU.

Realizar um estudo comparativo da condutividade elétrica nos compósitos obtidos por solução e fusão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS (TPEs)

Os elastômeros termoplásticos (TPEs) são materiais com tecnologia muito atrativa devido ao fato de possuírem propriedades semelhantes às de uma borracha vulcanizada e por poderem ser processados como termoplásticos. As vantagens dos TPEs em relação aos elastômeros vulcanizados são facilidade de processamento, menor consumo de energia durante o processamento e a possibilidade de serem reciclados^[41].

Os TPEs são constituídos por duas fases. Uma fase flexível, apresentando temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente e; uma fase rígida que tem a função de conferir estabilidade térmica, bem como restringir a movimentação molecular da fase flexível, atuando do mesmo modo que as ligações cruzadas em borrachas vulcanizadas^[41-42].

Estes materiais podem ser processados por solução ou a partir de técnicas de processamento realizadas em termoplásticos, tais como extrusão e injeção, entre outras, sem a necessidade do uso de agentes de vulcanização. Quando o TPE é dissolvido em um determinado solvente ou aquecido acima da T_g ou temperatura de fusão (T_{fus}) do segmento rígido, o material pode fluir e ser conformado. Após o resfriamento ou evaporação do solvente o material recupera a elasticidade e resistência^[41].

Os elastômeros termoplásticos disponíveis no mercado dividem-se em três categorias: a) copolímeros em bloco, que contêm segmentos rígidos e flexíveis do tipo estirênicos, copoliésteres, poliuretano e poliamidas (TPE); b) elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs), resultantes da vulcanização dinâmica de um elastômero na presença de um termoplástico; e c) blendas de borracha/termoplástico (TPOs), também conhecidos como elastômeros termoplásticos poliolefinicos, onde a fase borracha não é vulcanizada^[42].

3.1.1. Poliuretano Termoplástico (TPU)

O poliuretano termoplástico (TPU) é atualmente um dos materiais mais versáteis dentro do grupo dos termoplásticos de engenharia^[43-44], pois combinam as propriedades dos termoplásticos com as propriedades

das borrachas vulcanizadas, conferindo elevada elasticidade combinada com alta resistência à abrasão ^[44-45]. Estes materiais possuem resistência à hidrólise e a solventes, facilidade de processamento por extrusão e injeção, fácil pigmentação e aditivação ^[44, 46]. Devido às suas excelentes e variadas propriedades, o TPU é utilizado numa ampla variedade de aplicações, que vão desde a indústria automotiva, passando pelo calçado, vestuário, construção civil, cabos e fios elétricos, filmes, etc ^[17, 41].

Os poliuretanos termoplásticos foram desenvolvidos na Alemanha por Bayer-Fabrenfabriken e nos Estados Unidos por Goodrich na década 1950 ^[45]. Estes materiais foram os primeiros elastômeros comerciais a serem processados pelas técnicas de fabricação utilizadas em termoplásticos, como a injeção, extrusão ou sopro.

Os TPUs podem ser obtidos através da reação entre um poliisocianato e polióis contendo grupos uretanos ^[47-48] ou, através da reação entre isocianatos polifuncionais ^[43]. A formação dos grupos uretanos resulta principalmente, da reação de um isocianato com um álcool, como mostra o mecanismo representado na Figura 1. Para a formação do PU são necessários monômeros com funcionalidade maior ou igual a 2

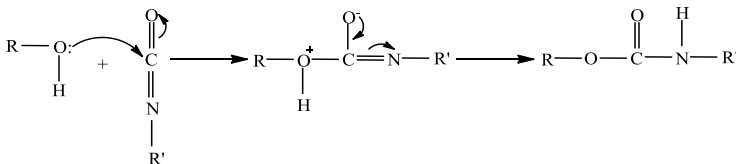


Figura 1 - Mecanismo da reação entre um álcool e um isocianato (adaptação Solomons) ^[49].

Na polimerização do TPU não ocorre eliminação de moléculas pequenas como na polimerização por condensação, mas sim uma polimerização por rearranjo ou por adição ^[42], resultando em copolímeros em bloco, constituídos por segmentos flexíveis enovelados (emaranhados) e rígidos (agrupados e fixados por interações físicas) na cadeia principal. Os segmentos rígidos são formados pelos grupos uretanos, os quais formam ligações intermoleculares de hidrogênio, enquanto que os segmentos flexíveis são constituídos por poliésteres, poliéteres ou hidrocarbonetos (Figura 2). Os TPUs provenientes de poliésteres apresentam maior resistência a óleos e hidrocarbonetos, maior resistência à abrasão e maior temperatura de transição vítrea (T_g),

porém podem sofrer hidrólise com maior facilidade do que os TPUs baseados em poliéter^[43, 51].

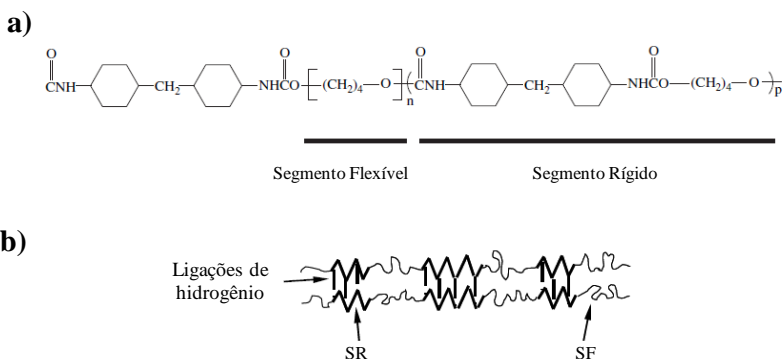


Figura 2 – (a) Estrutura da unidade de repetição dos segmentos rígidos (SR) e flexíveis (SF) alternados de um poliuretano à base de poliéter^[50] e (b) ilustração da morfologia do TPU^[45].

As forças de ligação entre as moléculas dos segmentos rígidos dependem da proximidade e do rearranjo espacial destes, e podem ser reduzidas com o uso de solventes ou a partir do aquecimento do material, permitindo que o mesmo seja processado através de técnicas de fabricação comumente usadas para polímeros termoplásticos^[41]. Estes segmentos, originados pela reação entre um diisocianato e um diol com cadeia curta, tem a função de conferir ao TPU maior módulo de elasticidade, resistência mecânica, ampla faixa de temperatura de uso, além de reduzir a movimentação da fase flexível, atuando como se fossem ligações físicas cruzadas termoreversíveis.

Devido à diferença de polaridade, e estrutura química entre os segmentos flexíveis e rígidos que são polares, estes separam-se originando duas fases^[44-45, 52]. Esta separação de fases será maior quanto menor a polaridade dos segmentos flexíveis^[44], deste modo, a separação de fases será maior nos poliuretanos à base de hidrocarbonetos, poliéter e poliéster respectivamente. No entanto, a separação de fases é frequentemente incompleta, ou seja, alguns dos segmentos rígidos são isolados nos domínios flexíveis como ilustrado na Figura 3 (b). Dependendo da quantidade de segmentos rígidos a morfologia pode mudar de uma de domínios isolados para uma de domínios interligados (Figura 3)^[45].

Dependendo da estrutura molecular da fase rígida, esta pode ser cristalina ou amorfa, apresentando temperatura de transição vítrea (T_g) ou temperatura de fusão (T_{fus}) elevada (acima da temperatura ambiente) e a fase flexível deve possuir temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente. Em geral, a T_g , dos segmentos flexíveis é influenciada pela quantidade de segmentos rígidos presente na cadeia polimérica. Isto indica que os TPUs preparados com maior quantidade de segmentos rígidos possuem menor grau de separação de fases entre os segmentos rígidos e flexíveis e maiores temperaturas de transição vítrea da fase flexível quando comparados aos TPUs com menor fração de fase rígida^[53].

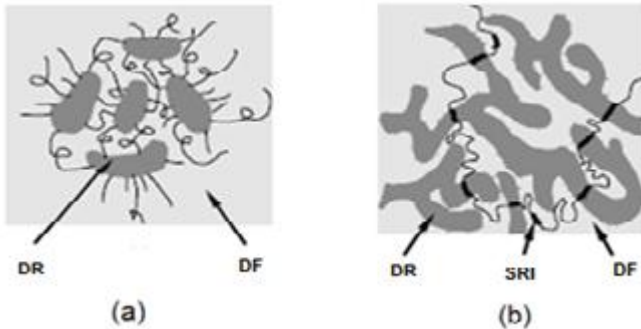


Figura 3 - Domínios rígidos (DR) e domínios flexíveis (DF) do TPU com (a) baixa concentração de domínios rígidos, (b) alta concentração de domínios rígidos, e com segmentos rígidos isolados (SRI)^[45].

As propriedades dos TPUs são dependentes da quantidade, estrutura química e massa molar dos segmentos rígidos e flexíveis, bem como da maneira com que as fases presentes estão separadas^[45]. Com o aumento do teor de segmentos rígidos, o PU geralmente mostra um aumento na dureza, acompanhado pelo aumento da temperatura de transição vítrea. TPUs com 20 a 25% em peso de segmentos rígidos são flexíveis e TPUs com 50% de segmentos rígidos são rígidos^[51]. Dependendo das condições de síntese, tais como temperatura, tempo de reação, dos reagentes utilizados, entre outras; existem no mercado diferentes tipos de TPUs com propriedades variadas para serem utilizados nas mais diversas aplicações, conforme comentado anteriormente.

3.2 MATERIAIS CARBONÁCEOS

Os materiais carbonáceos são definidos como materiais ricos em carbono. O carbono (C) é o sexto elemento da tabela periódica, e um dos elementos mais abundantes na natureza. Devido aos seus quatro elétrons de valência, os átomos de carbono podem ligar-se entre si e formar materiais com estruturas e propriedades completamente diferentes. A grafite e o diamante são as formas alotrópicas do carbono conhecidas há mais tempo, só em 1985 o fulereno foi descoberto por Kroto ^[54], seguindo-se em 1991 a descoberta dos nanotubos por Iijima ^[55].

3.2.1. Negro de Fumo (NF)

A produção do negro de fumo (NF) data desde milhares de anos a.C. para a utilização em tintas ^[56]. Até o século XIX a utilização do negro de fumo estava restrita à produção de tintas, após a revolução industrial, o seu consumo aumentou significativamente; e vários processos de produção de negro de fumo foram desenvolvidos. Hoje em dia, este material é largamente utilizado em sistemas de vulcanização, pois aumenta a resistência à tração, tenacidade e resistência à abrasão de borrachas vulcanizadas, atuando como agente de reforço ^[57]. O NF é utilizado como: antioxidante para prolongar a vida da borracha ^[13], pigmento para as indústrias de tintas e de plásticos, protetor contra a radiação ultravioleta, e em certos polímeros como aditivo condutor ^[13, 58-59].

3.2.1.1. Estrutura e Propriedades do Negro de fumo

Negro de fumo é o termo genérico usado para identificar uma ampla variedade de materiais carbonáceos em forma de partículas esféricas com tamanhos na faixa de 10-100 nm, produzidas através da decomposição térmica controlada de hidrocarbonetos aromáticos que se dissociam através da ruptura de ligações C-H ^[58]. Posteriormente, os átomos de carbono e radicais aromáticos reagem para formar estruturas em camadas, compostas por anéis hexagonais de carbono, que tendem a acumular de três a quatro camadas, formando estruturas cristalográficas, como mostra a Figura 4 (a) ^[59].

Os cristalitos que formam partículas primárias fundem-se, e transformam-se em agregados primários que são unidos por forças de

Van der Waals. O negro de fumo é uma forma amorfa do carbono com uma estrutura similar à grafite desordenada^[60], como ilustra a Figura 4.

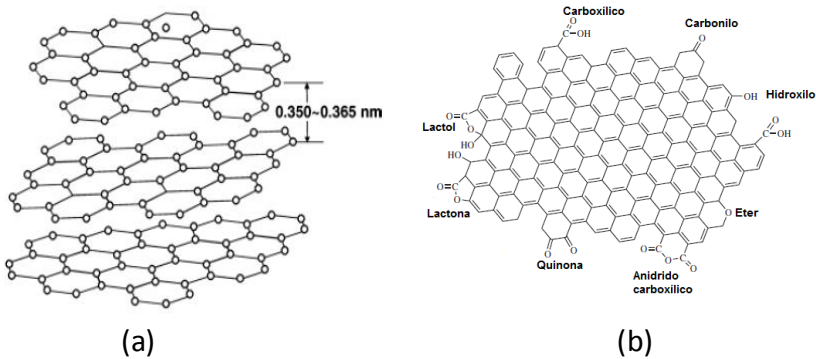


Figura 4 – (a) Modelo da estrutura atômica do negro de fumo, (b) estrutura química do negro de fumo com grupos funcionais^[59].

Existem muitos tipos de negro de fumo comerciais os quais diferem significativamente na tecnologia empregada e na qualidade do produto final. Estes materiais contêm concentrações acima de 90% do elemento carbono e propriedades físicas bem estabelecidas, de acordo com seu processo de fabricação^[13]. Entre os cinco tipos de NF produzidos comercialmente, as formas mais comuns utilizadas nas formulações de borracha e polímeros são NF de fornalha, correspondendo a 95% da produção comercial, e NF térmico. Os valores típicos de condutividade elétrica, diâmetro da partícula e superfície, para o negro de fumo condutor, são respectivamente, 100 S/cm, 10-100 nm, 25-1500 m²/g^[61].

O negro de fumo possui características específicas, como tamanho das partículas, forma, estrutura, área superficial, porosidade, funcionalidade, entre outras que podem ser reproduzidas com regularidade pelo ajuste dos parâmetros no processo de produção. A modificação das condições e do tipo de equipamento utilizado tem permitido o desenvolvimento contínuo de uma grande variedade de tipos de negros de fumo, com propriedades específicas para cada aplicação. Baseados nos dados de microscopia o negro de fumo é classificado de acordo com sua morfologia em três níveis de arranjos, conforme ilustrada na Figura 5^[59, 62].

a) Partícula é definida como a quantidade de átomos de carbono mais ou menos organizados, formando uma pequena esfera, como

mostrado no modelo da Figura 5(a), onde a maior parte das ligações químicas é do tipo sp^2 e sp^3 ;

b) Agregado é formado por um conjunto de partículas unidas por algumas ligações químicas e atrações físicas. O tamanho e forma destes agregados definem a estrutura do negro de fumo, Figura 5(b);

c) Aglomerados são formados por partículas unidas apenas por ligações fracas (Figura 5(c)), deste modo podem ser facilmente destruídos pela aplicação de técnicas de dispersão de energia, como o ultrassom.

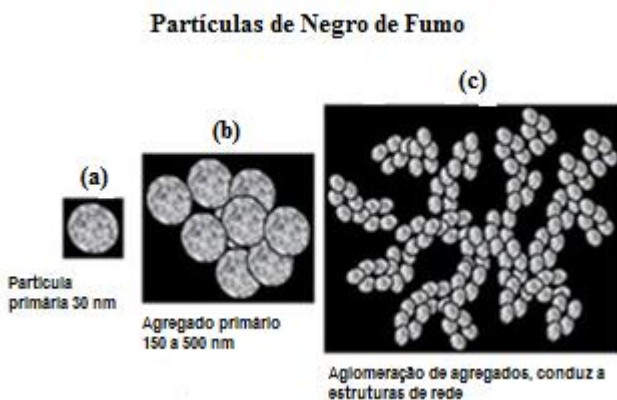


Figura 5 - Tipos de arranjos do negro de fumo ^[62].

A forma, tamanho, distância média e número de partículas por agregado determinam a estrutura do negro de fumo que pode ser classificada em: a) alta estrutura, onde os agregados são compostos por muitas partículas primárias, com ramificação e encadeamento consideráveis e; b) baixa estrutura quando os agregados primários são constituídos por relativamente poucas partículas primárias ^[13, 59].

A condutividade elétrica do NF depende da sua área superficial, estrutura (a adsorção de dibutilftalato (DBP) será maior para o NF de alta estrutura devido à maior concentração de vazios), composição da superfície e da presença de grupos funcionais ^[58, 63]. Portanto, o negro de fumo condutor (NFC) deve possuir elevada área superficial, alta estrutura e baixo conteúdo de volátil (baixa percentagem de complexos de oxigênio adsorvido) (Tabela 1).

Tabela 1 – Efeito das propriedades e da composição química da superfície na condutividade do negro de fumo^[63].

Tipo de NF	BET Total (m ² /g) ^b	DBP (cm ³ /100g) ^a	Volume do Microporo (cm ³ /g) ^b	Elemento da composição química da superfície (%) ^b			σ (S/cm) ^b
				Elemento			
				Carbono	Oxigênio	Enxofre	
Thermal black	13	39	----	98,1	1,9	----	0,0
Furnace Black	99	115	0,003	97,2	2,0	0,8	2,0
Condutex SC	190	115	0,03	99,2	0,8	----	2,5
Condutex 975	250	170	0,05	99,0	0,7	0,3	4,7
Printex L6	190	120	0,04	99,6	0,2	0,2	3,3
Vulcan XC-72	245	178	0,06	99,7	----	0,3	4,5
Black Pearls 2000	1635	330	0,59	99,8	----	0,2	2,2
Printex XE-2	1300	400	0,03	100,0	----	----	12,3

^a valores fornecidos pelo fabricante

^b valores obtidos por Dana e colaboradores

A condutividade elétrica do NFC, geralmente aumenta com a diminuição de grupos funcionais e, pode ser correlacionada com o caráter poliaromático. O tunelamento também é um dos fatores que afeta a condutividade do NF, pois envolve a habilidade dos elétrons saltarem entre os agregados. Desta maneira, quanto maior o número de contato entre as partículas maior será a condutividade elétrica do NF, uma vez que o número de canais disponíveis para o transporte de corrente elétrica aumenta^[58].

3.2.2. Nanotubos de Carbono (NTCs)

Os NTCs podem ser classificados quanto ao número de camadas, podendo ser classificados em: (a) nanotubos de carbono de parede simples (NTCPSS) que consistem em uma folha de grafeno enrolada (Figura 6(a) e (b) nanotubos de paredes múltiplas (NTCPMs) que consistem em muitos nanotubos de paredes simples colocados em forma concêntrica (Figura 6(b))^[64-66].

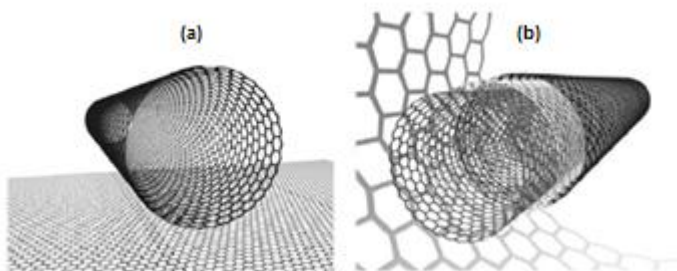


Figura 6 - Esquema ilustrando como um nanotubo é formado a partir de uma folha de grafite, (a) NTCPSs, (b) NTCPMs^[65].

Os nanotubos são produzidos através de várias técnicas de síntese, sendo as mais comuns: descarga de arco, ablação por laser e decomposição química de vapor catalisado (CVD ou CCVD)^[67]. Estas sínteses envolvem a reação de carbono gasoso para formar nanotubos nas partículas do catalisador. Os primeiros nanotubos de carbono foram obtidos a partir do processo de descarga de arco, técnica muito utilizada para produzir fulerenos. A ablação a laser também foi adaptada para a produção de nanotubos de carbono, enquanto que a CVD tem sido a técnica mais utilizada e a mais promissora na obtenção de NTCs^[64, 67-68].

3.2.2.1. Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono

Os NTCPMs apresentam diâmetros e comprimentos que podem variar de 0,39 a 100 nm e de 100 nm a 100 μm , respectivamente^[66, 69-70]. Existem muitas formas de enrolar a folha de grafeno e assim gerar NTCs com diferentes estruturas e propriedades físicas. Dependendo da orientação da folha do grafeno em relação ao eixo do tubo, ou seja, da quiralidade os NTCs podem ser classificados como: (a) *armchair* (b) *zig-zag* e (c) *chiral*^[68, 71-70] como pode ser observado na Figura 7.

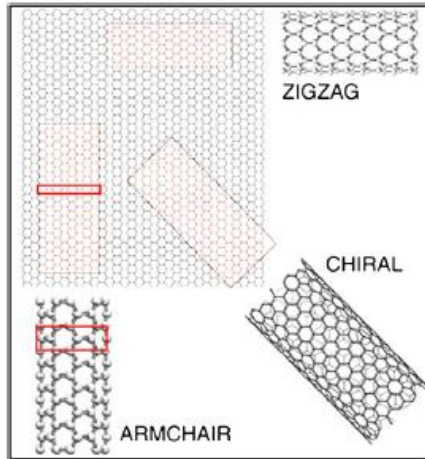


Figura 7 - Diferentes tipos de NTCs, quanto à sua quiralidade [68].

Os parâmetros estruturais relevantes dos nanotubos são: diâmetro (d) e ângulo quiral (θ), também chamado de quiralidade. Usando a estrutura de uma rede hexagonal bidimensional, conforme Figura 8, pode-se descrever, em primeira aproximação, a estrutura dos nanotubos [63].

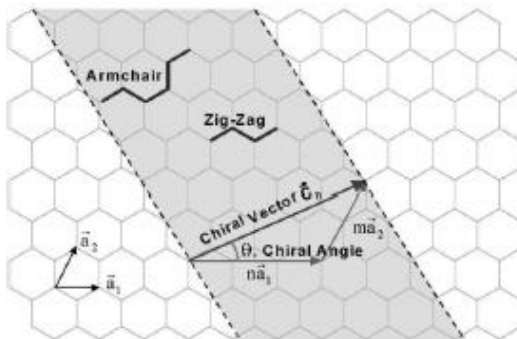


Figura 8 - Representação do vetor quiral (C_h), ângulo quiral (θ) e vetores de rede, a_1 e a_2 no plano gráfico [64].

A estrutura dos NTCs é descrita pela quiralidade, que é definida por um vetor quiral (C_h) e um ângulo de quiralidade (θ). Define-se vetor quiral C_h como sendo uma combinação dos vetores de base (a_1 e a_2) da

rede do grafeno. O vetor quiral C_h conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes da rede hexagonal sendo definido na equação 1 ^[64, 71-72].

$$C_h = na_1 + na_2 = (n, m) \quad (1)$$

Onde m e n são inteiros. Os vetores a_1 e a_2 possuem módulos iguais,

$$|a_1| = |a_2| = 3^{\frac{1}{2}} a_{c-c} 3^{\frac{1}{2}} 1,42 = 2,46 \text{ \AA} \quad (2)$$

Onde a_{c-c} a distância da ligação de carbono-carbono na folha de grafite.

Desprezando os efeitos de curvatura no comprimento das ligações a_{c-c} , o diâmetro do nanotubo pode ser determinado a partir do módulo do vetor quiral C_h . O comprimento da circunferência do nanotubo é $|C_h| = \pi d_t$. O módulo de C_h é facilmente determinado em termos de a_{c-c} e dos índices n e m :

$$d_t = \frac{|c_h|}{\pi} = \frac{a(n^2 + m^2 + nm)^2}{\pi} \quad (3)$$

O cálculo do diâmetro realizado, usando-se a Equação 3, negligencia os efeitos da curvatura no comprimento de ligação C-C, sendo válido para nanotubos com diâmetros maiores que 1 nm. Para nanotubos com grande curvatura (pequeno diâmetro) o cálculo de d_t usando a equação 1 não é mais uma boa aproximação. O ângulo quiral (θ) é também obtido partir dos índices n e m e é dado pela equação (4).

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{n + \frac{m}{2}}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right) \quad (4)$$

Os nanotubos com $\theta = 0^\circ$ e 30° são aquirais e denominados de zig-zag $(n, 0)$ e armchair (n, n) , respectivamente. Os nanotubos com $0^\circ < \theta < 30^\circ$ são denominados de quirais ^[64, 71]. Quando $n = m \neq 0$, formam-se tubos armchair e quando $m = 0$ e $n \neq 0$ se obtêm tubos zig-zag. Para qualquer outra combinação (m, n) , tubos quirais são formados ^[68, 72]. Na Tabela 2 encontram-se descritas as propriedades estruturais para os diferentes nanotubos.

Tabela 2 - Propriedades estruturais dos diferentes nanotubos de carbono

<i>Tipo de Nanotubo</i>	<i>Nome do Nanotubo</i>	<i>Ângulo Quiral (θ)</i>	<i>Vetor quiral</i>	<i>Forma de secção de corte</i>
	Armchair	30°	(n,n)	Tipo cis
	Zigzag	0°	(n,0)	Tipo Trans
quiral	Chiral	0° < θ < 30°	(n,m)	Mistura entre cis trans

Em geral o caráter metálico ou semicondutor do nanotubo é determinado pelos índices n e m. Devido às propriedades de simetria do grafeno, tem-se a seguinte classificação: se n-m for igual múltiplo de 3, o nanotubo é semicondutor, e se n-m não for múltiplo de 3 o nanotubo é semicondutor. No caso especial onde m = n o nanotubo é metálico ^[68, 71].

As propriedades dos NTCs são influenciadas pelo arranjo atômico, quiralidade, geometria, morfologia, nanoestrutura, diâmetro e comprimento do tubo. Dependendo das características acima mencionadas, os nanotubos de carbono podem ser condutores, apresentando valores de condutividade elétrica à temperatura ambiente de 10³ a 10⁴ S/cm ou semicondutores com condutividade elétrica de 0,1 S/cm ^[69, 73].

Os NTC possuem propriedades mecânicas que os tornam excelentes agentes de reforço em matrizes poliméricas, sendo que suas propriedades mecânicas dependem consideravelmente da distribuição de defeitos, bem como das interações entre as camadas nos NTCPMs e aglomerados nos NTCPSs. A densidade de defeitos é potencialmente muito baixa neste tipo de nanoestruturas e os defeitos podem distribuir-se por uma grande distância devido ao diâmetro nanométrico e elevada razão de aspecto ($p = L/D$, onde L= comprimento 1- 50 μm e D= diâmetro, 1- 50 nm ^[69, 73]). Os NTCs podem possuir módulo de Young de ^[15, 73] 3 GPa a 1,8 TPa, tensão à tração uniaxial de 150 GPa e uma força de flexão de 14.2 ± 8 GPa ^[73]. Estes valores dependerão do método de síntese que definirá a quiralidade e percentual de defeitos.

3.3. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósitos podem ser definidos como misturas físicas de dois ou mais materiais imiscíveis entre si, combinados para formar um novo material de engenharia com propriedades diferentes dos componentes puros, podendo ser obtidos por combinações entre metais, cerâmicas ou polímeros. Logo são materiais heterogêneos, multifásicos, formados por pelo menos uma fase contínua e outra dispersa. A fase contínua ou matriz é responsável pela transferência de esforços (menos rígida e resistente), já a fase dispersa ou reforço é responsável pela resistência mecânica do compósito^[74]. Por vezes é considerada uma terceira fase distinta localizada entre a fase dispersa e a fase contínua, denominada por interface.

As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases dos constituintes, da fração volumétrica, das suas quantidades relativas, formato e tamanho das partículas na fase dispersa, da sua distribuição e orientação^[75]. As interações entre matriz/carga também são muito importantes, pois elas influenciam significativamente as propriedades finais do material compósito. A adesão interfacial aumenta a transmissão de tensão da matriz para a carga de reforço, melhorando o desempenho mecânico do compósito^[74].

Os compósitos surgiram como alternativa para melhorar as propriedades específicas de polímeros já existentes, ou modificá-las através da adição de outros materiais. Existem vários tipos de compósitos poliméricos. Dependendo da aplicação pretendida, diferentes cargas são utilizadas, influenciando as propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas ou condutoras.

3.3.1. Compósitos Poliméricos Condutores de Eletricidade (CPCEs)

Os compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs) têm despertado um grande interesse científico e tecnológico por associarem as propriedades físicas e processabilidade dos polímeros isolantes com o comportamento elétrico, ótico e magnético dos materiais condutores, possibilitando o uso em várias aplicações, tais como: absorção da radiação eletromagnética em componentes eletrônicos, adesivos condutores, dissipação de carga estática, sensores químicos, mecânicos e biosensores, entre outras^[63, 76-78].

Os CPCEs são tradicionalmente preparados através da mistura física de polímeros isolantes com materiais condutores como: negro de

fumo condutor (NFC), nanotubos de carbono (NTCs), pós, fibras e flakes metálicos, tais como: alumínio níquel prata ou cobre^[2, 5-8, 10, 13, 20-21]. Os aditivos metálicos apresentam maior condutividade elétrica que os materiais carbonáceos, porém têm maior tendência a oxidar^[1, 13], assim o NF e NTCs destacam-se por apresentarem condutividade elétrica na ordem dos 10^{-1} a 10^2 S/cm, maior resistência à corrosão, baixa densidade, facilidade de processamento e baixos custos quando comparados com os materiais metálicos^[7].

As propriedades destes materiais podem ser controladas pela fração volumétrica e composição química das fases presentes, tamanho, forma, distribuição e dispersão do aditivo condutor, bem como o método e condições de processamento. Estes parâmetros são importantes para ajustar a estrutura e propriedades do compósito de acordo com a aplicação exigida, por exemplo, para compósitos usados em cabos de energia com a função de prevenir descargas parciais é requerida condutividade elétrica da ordem de 10^{-6} S/cm, conforme ilustrado na Figura 9.

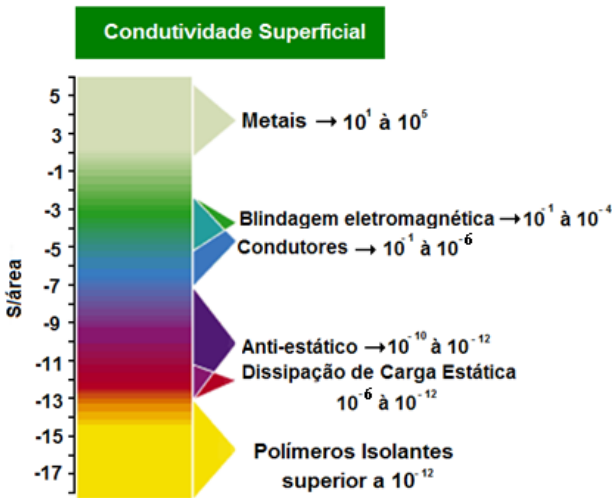


Figura 9 - Classificação dos materiais de acordo com a condutividade superficial e aplicações^[79].

3.4. TEORIA DA PERCOLAÇÃO

A teoria da percolação foi proposta em 1957 por dois cientistas ingleses S. R. Broadbent e J. M. Hammersley^[80]. O processo de percolação pode ser visto em termos do fluxo de um fluido através de um meio representado por caminhos interconectados. No processo de percolação, o fluido pode ser retido em determinados pontos e não continuar sua trajetória. Desta forma, chega um momento no qual o meio é saturado pelo fluido.

Esta teoria passou a ser necessária para compreender um extenso número de fenômenos de transição, relacionados principalmente à física e à química. Os fenômenos descritos pela Teoria de Percolação pertencem aos chamados “fenômenos críticos”. Estes fenômenos caracterizam-se por um “ponto crítico” no qual, certas propriedades do sistema mudam de maneira brusca.

A teoria da percolação é uma ferramenta matemática baseada em considerações estatísticas, sendo usada somente para descrever misturas e/ou compósitos poliméricas (ou outros sistemas heterogêneos), em casos onde as partículas estão distribuídas estatisticamente e as interações interfaciais entre as partículas não são significativas. A teoria da percolação clássica provém de um sistema ideal que contém uma dispersão homogênea de partículas idênticas, devido a isso ocorrem sempre desvios³⁴. A mudança da condutividade elétrica em CPCEs é descrita normalmente através da teoria do limiar de percolação^[36].

3.4.1. Limiar de Percolação Elétrico

Um parâmetro importante na fabricação de CPCEs é a quantidade crítica de aditivo condutor incorporado na matriz polimérica, denominada de limiar de percolação, que deve ser tão baixo quanto possível, de modo a preservar as propriedades reológicas e mecânicas da matriz com condutividade elétrica ajustada de acordo com a aplicação pretendida.

O limiar de percolação pode ser observado através da curva de condutividade elétrica em função da concentração do aditivo condutor, conforme ilustrado na Figura 10^[81-82]. Assim, para baixas frações volumétricas do aditivo condutor (Região 1), a condutividade do compósito é a mesma do polímero isolante, uma vez que o aditivo está bem disperso e bem distribuído na matriz polimérica. Com a adição de maior quantidade de material condutor, atinge-se o limiar que indica

uma mudança abrupta da condutividade elétrica e da morfologia do compósito (Região 2)^[11]. Para concentrações superiores ao limiar de percolação, as partículas ou aglomerados do aditivo condutor aproximam-se, formando redes condutoras que facilitam o transporte de elétrons no compósito

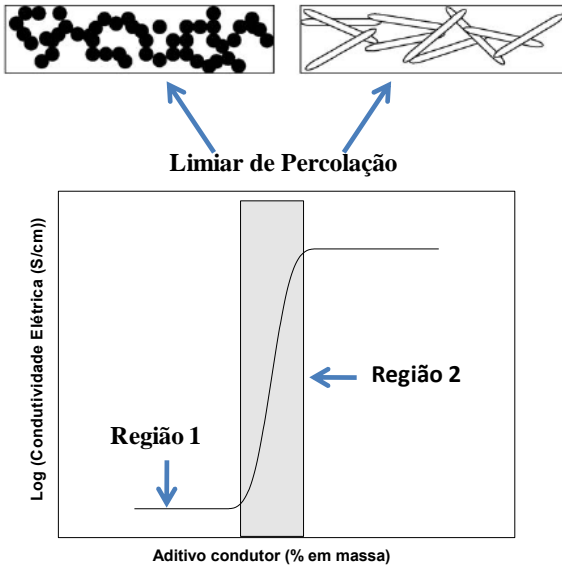


Figura 10 – Variação da condutividade elétrica em função do aumento da adição de material condutor em uma matriz de polímero isolante: (1) região abaixo do limiar de percolação e (2) região percolativa, adaptado de Bokobza^[83].

O limiar de percolação dos CPCEs pode ser determinado a partir da Equação 5, em que a condutividade (σ) do compósito é relacionada com a fração mássica do aditivo condutor (f)^[82].

$$\sigma = \sigma_c (f - f_p)^t \quad \text{para } f > f_p \quad (5)$$

onde, f = fração mássica de aditivo condutor na mistura, σ_c = condutividade da fase condutora, f_p = fração mássica de aditivo condutor condutor no limiar de percolação, t = expoente crítico.

A partir da curva do $\log \sigma$ versus $\log(f - f_p)$ pode determinar-se experimentalmente a concentração de aditivo condutor (f_p) correspondente ao limiar de percolação e o expoente crítico (t) da mistura. Segundo a teoria da percolação, o expoente crítico (t) representa o número médio de contatos por partícula no limiar de percolação. Para sistemas bidimensionais e tridimensionais, os valores de t podem variar de 1,1 a 1,3 e 1,6 a 2,0, respectivamente^[19, 82]. No entanto, podem ser encontrados valores de 2 a 4 que são explicados por Levon *et al.*^[82] como um fenômeno de percolação múltipla.

O limiar de percolação e o expoente crítico são influenciados pela interação entre: a) as partículas do aditivo condutor, b) as moléculas do polímero e c) polímero e aditivo condutor^[13]. Se as interações das partículas do aditivo condutor forem fortes, estas tendem a formar aglomerados, que são difíceis de dispersar. Caso as interações entre polímero e aditivo prevalecerem, o material condutor será disperso e distribuído na matriz polimérica, e o aumento da condutividade elétrica do compósito será observado apenas para concentrações de aditivo maior que o limiar de percolação.

A relação entre o comprimento e diâmetro do aditivo condutor (L/D), denominada de razão de aspecto, é outro fator que influencia o limiar de percolação e fator crítico do compósito^[85]; portanto, para uma mesma concentração dos componentes da mistura, espera-se uma redução do limiar de percolação e aumento do fator crítico à medida que a razão de aspecto do aditivo aumenta, conforme pode ser observado na Figura 11.

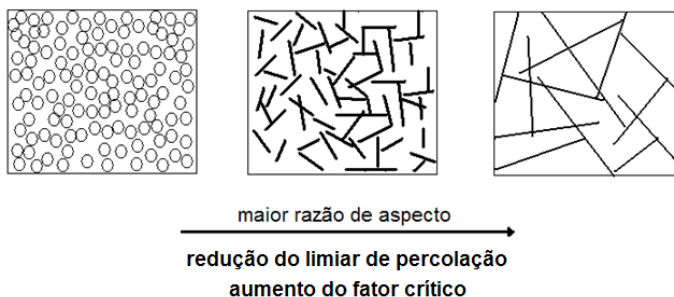


Figura 11 – Esquema ilustrativo do efeito da razão aspecto (L/D) na formação de caminhos condutores e redução do limiar de percolação para compósitos com a mesma fração volumétrica do aditivo condutor^[85].

3.4.2 Limiar de Percolação Reológico

A avaliação das propriedades reológicas de compósitos poliméricos é importante para verificar a capacidade de processamento destes materiais, além de fornecer informações a respeito da estrutura da rede percolada, do grau de dispersão das partículas e interações entre as partículas e a matriz polimérica [21]. O limiar reológico de compósitos poliméricos pode ser observado a partir das curvas de módulo de armazenamento (G') e viscosidade complexa (η^*) em função da frequência (Figura 12) [4], as quais são obtidas por um reômetro de placa-placa. Nota-se uma mudança repentina do comportamento reológico G' ou η^* da mistura com o aumento da concentração de material condutor para baixas frequências, indicando que existe uma restrição do fluxo do polímero devido à formação de uma rede percolativa em três dimensões (limiar de percolação).

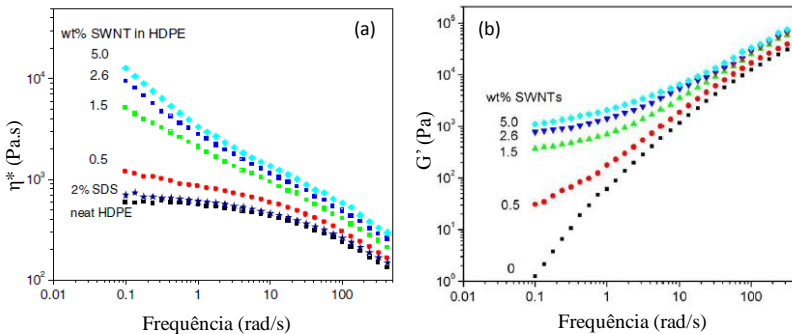


Figura 12 – Viscosidade complexa (a) e módulo de armazenamento (b) dos compósitos de PEAD/NTCPS como diferentes concentrações de nanotubo a 180 °C [4].

O limiar de percolação reológico pode ser calculado através da Equação 7 que relaciona o módulo de armazenamento (G') e a fração mássica do material condutor (m) a uma frequência de cisalhamento fixa [1].

$$G' = (m - m_c)^t \quad (7)$$

Onde G' = ao módulo de armazenamento, m = fração mássica de material condutor, m_c = fração mássica de material condutor correspondente ao limiar de percolação reológico e t = expoente crítico.

Estes parâmetros podem ser determinados a partir da curva do gráfico $\log G'$ versus $\log (m - m_c)$ (Figura 13), utilizando-se o mesmo método empregado para cálculo do coeficiente crítico e limiar de percolação elétrico.

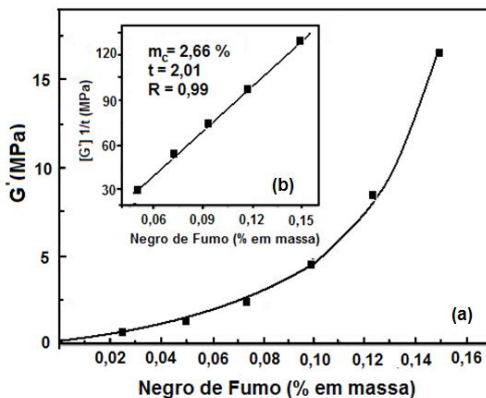


Figura 13 – (a) Variação do módulo de armazenamento (G') em função do aumento da concentração de NF a 180 °C para frequência fixa de 1 rad/s e (b) variação do \log de G' versus \log da fração molar de NF^[1].

Geralmente, o limiar de percolação reológico é menor que o limiar de percolação elétrico^[1]. Este comportamento pode ser explicado através do modelo proposto por Zhang *et al.*^[1] em estudos sobre a adição de NFC em compósitos poliméricos, como mostra a Figura 14. Segundo este modelo, o limiar de percolação reológico é originado a partir de uma rede combinada entre aditivo condutor-polímero (incluindo a rede emaranhada de polímero-polímero, aditivo-aditivo e aditivo-polímero), em vez de somente a rede de aditivo condutor, como proposto pela teoria da percolação. Portanto, a percolação reológica irá ocorrer quando as partículas do material condutor estiverem suficientemente próximas umas das outras de maneira a permitir a passagem dos transportadores de carga, formando-se caminhos condutores sem a necessidade de existir contato entre as partículas^[1, 4, 24].

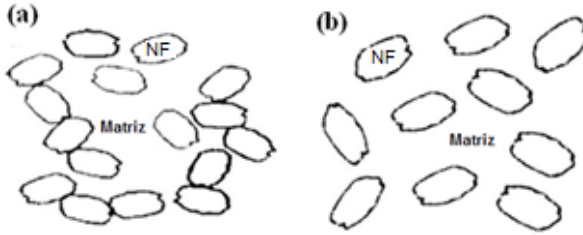


Figura 14 – Modelo esquemático das distâncias entre o NF – NF para a percolação elétrica (a) e reológica (b) ^[1].

3.5. OBTENÇÃO DE CPCEs COM NFC E NTCS

Independentemente do método de preparação, as propriedades dos CPCEs são influenciadas pela estrutura e propriedades de ambos os componentes da mistura, como o grau de cristalinidade, viscosidade e tensão superficial do polímero; da área superficial, química de superfície e razão de aspecto do aditivo condutor. A dispersão, distribuição do aditivo condutor na matriz polimérica e a interação do aditivo-polímero são também, fatores importantes para a obtenção de compósitos com baixos limiares de percolação e com valores de condutividade elétrica controlados ^[19].

Huang *et al.* ^[86] incorporaram NFC em matrizes de EVA contendo diferentes valores de acetato de vinila e massa molares em um reômetro de torque. Estes autores comprovaram que o limiar de percolação destes compósitos é influenciado pela massa molar e teor de acetato de vinila presente na matriz polimérica. O limiar de percolação foi reduzido, para o compósito contendo EVA de menor massa molar, cerca de 4% em massa. Os compósitos de EVA contendo maior teor de polietileno apresentaram um limiar de percolação de aproximadamente 8% em massa. Em outro estudo, Chen *et al.* ^[14] observaram que o aumento da viscosidade da mistura durante o processamento por fusão em uma extrusora dupla rosca, dificultou a dispersão e distribuição dos NTC na matriz de policarbonato (PC), apresentando um limiar de percolação de 5% em massa.

Existem vários desafios a serem superados no que diz respeito ao processamento de CPCEs, principalmente quando são utilizados NTCs. Neste caso, as forças de Van der Waals entre os nanotubos normalmente resultam na formação de aglomerados, dificultando a obtenção de CPCEs com baixos limiares de percolação. Este fenômeno pode ser

minimizado através da introdução de grupos funcionais na superfície dos NTC por meio de tratamentos ácidos, ou a partir, da escolha de um método de processamento adequado^[85].

Mathur *et al.*^[27] prepararam compósitos de PMMA e PS com NTCPMs funcionalizado (oxidação), através da mistura por solução com auxílio de dispersor de ultrassom. Estes autores observaram que a condutividade elétrica aumentou com a adição de NTCs, sendo observado um limiar de percolação de 0,5% em volume, e um aumento na estabilidade térmica para os compósitos com NTCs funcionalizados.

Entre os processos de preparação dos CPCEs com NFC e NTC destacam-se a mistura com o polímero no estado fundido, polimerização do monômero na presença dos aditivos condutores e a mistura com o polímero em solução, normalmente denominados como mistura por fusão, polimerização *in situ* e mistura em solução, respectivamente. Na maior parte das aplicações industriais estes compósitos são obtidos através da mistura por fusão, que é um método mais vantajoso em relação à polimerização *in situ* e à mistura em solução, por permitir produção em larga escala, menor custo e eliminação do uso de solventes^[13-14, 18]. Os métodos de dispersão de NFC e NTCs abordados neste trabalho serão a mistura por fusão e em solução.

A preparação de compósitos condutores a partir do processamento em solução, normalmente é feita através da mistura entre uma solução de polímero isolante e dispersão do aditivo condutor em solvente comum, por um determinado tempo, seguido da evaporação do solvente. Neste processo, a compatibilidade entre os constituintes da mistura é muito importante, uma vez que os parâmetros de solubilidade do aditivo condutor, polímero e solvente comum são diferentes, podendo ocorrer separação de fases.

Na mistura por fusão os aditivos condutores são incorporados em matrizes poliméricas utilizando-se extrusoras, normalmente de dupla rosca, para a obtenção de melhor dispersão e distribuição dos aditivos; reômetros de torque ou calandras com intensas taxas de cisalhamento. Nestes processos, as propriedades elétricas dos CPCEs dependerão da interação entre os componentes, da reologia da mistura, e das condições de processamento, tais como taxa de cisalhamento, temperatura, tempo de mistura entre outras.

Pötschke *et al.*^[23] observaram que para compósitos de PC com NTCPMs, preparados a partir de um *masterbatch* com 15% em massa de NTCs, longos tempos de mistura a baixas taxas de cisalhamento podem modificar um sistema não percolado em sistema percolado. Em outro estudo, os mesmos autores observaram que o aumento da temperatura na

moldagem por compressão diminui o limiar de percolação dos NTCs na matriz de PC^[24].

O método de mistura em solução é utilizado com maior frequência na preparação de CPCEs com NTCs, do que com NFC, pois a agitação dos NTCs em um solvente facilita a desaglomeração e a dispersão dos NTCs^[21], já a dispersão do NFC é facilmente conseguida através da mistura por fusão^[13]. Contudo, a incorporação de NTC em matrizes poliméricas a partir da mistura por fusão vem sendo intensamente estudada com o objetivo de obter compósitos com menores valores de limiar de percolação e melhores propriedades mecânicas quando comparados aos compósitos preparados com NFC, devido à elevada razão de aspecto dos NTCs.

Elimat *et al.*^[30] prepararam compósitos de PMMA com diferentes concentrações de NFC em uma câmara de mistura, a 140 °C por 10 min, seguido de moldagem por compressão a 160 °C, resultando em compósitos de PMMA/NFC com limiar de percolação abaixo de 2% em massa e condutividade elétrica de 10^{-4} S/cm.

Na literatura são reportados vários trabalhos com diferentes matrizes poliméricas no estudo das propriedades elétricas de compósitos condutores com NFC e NTCs. Dependendo da matriz polimérica, e do tipo de técnica utilizada para obter CPCEs, encontram-se diferentes valores de condutividade e limiar de percolação. Com o intuito de demonstrar que as propriedades elétricas dependem da localização do aditivo condutor na matriz polimérica e do tipo de matriz, Zhang *et al.*^[11] prepararam compósitos PP, PEBD e blendas imiscíveis de PP/PEBD contendo diferentes concentrações em massa de NF em um reômetro de torque. Estes autores observaram que o limiar de percolação, para os sistemas binários, PP/NF e PEBD/NF, ocorreu entre 9 e 10% em massa, respectivamente, contudo o sistema ternário apresentou um limiar de percolação de 6% em massa. O valor de condutividade elétrica das blendas binárias foi de 10^{-9} S/cm, inferior ao encontrado para sistema ternário (10^{-3} S/cm). A microscopia comprovou a imiscibilidade do sistema PP/PEBD, sendo que o NF está preferencialmente localizado no PEBD, indicando que o NF tem maior afinidade com esta fase.

Han *et al.*^[18] também observaram diferentes valores para os limiares de percolação, em compósitos de PE e PPS com NTCs de parede múltipla (PE/NTCPMs) e (PPS/NTCPMs), onde observaram valores de limiar de percolação de 5 e 3% em massa e condutividade elétrica de 10^{-2} S/cm e 10^{-1} S/cm, respectivamente. Em outro estudo comparando a técnicas de solução e fusão para a obtenção de CPCEs de PMMA/NFC, Ou *et al.*^[86] observaram que os compósitos obtidos por

fusão apresentaram menor limiar de percolação (0,26 % em volume) do que os compósitos obtidos por solução(2,7 % em volume) com máximo de condutividade elétrica de 10^{-3} e 10^{-7} S/cm, respectivamente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Elastômero de Poliuretano Termoplástico (TPU)

Neste trabalho foi utilizado o elastômero de poliuretano termoplástico (TPU) à base de poliéster para transformação por injeção ou extrusão, fornecido pela BASF – Brasil (Elastollan® SP 5080). As propriedades e massa molar do TPU utilizado neste trabalho estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Características do TPU.

<i>Características</i>	<i>Valores</i>
Dureza Shore A	78 a 84 ^a
Densidade a 23 °C (g/cm ³)	1,24 a 1,28 ^a ; 1,26 ^b
Tensão de ruptura (N/mm ²)	≥ 35 ^a
Alongamento (%)	≥ 650 ^a
Módulo a 100% (N/mm ²)	≥ 4 ^a
Massa Molar (M _w) (g/mol)	150,12 ^b
Condutividade (S/cm)	10 ^{-12b}

^a resultados fornecidos pelo fabricante

^b resultados determinados no laboratório

4.1.2. Negro de Fumo Condutor (NFC)

O negro de fumo condutor (NFC) utilizado neste trabalho é um NF de alta estrutura e foi fornecido pela Degussa-Brasil (Printex® XE 2-B) e as suas características apresentam-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Características do NFC.

<i>Características</i>	<i>Valores</i>
pH	6,3 a 9,3 ^a
Área superficial (m ² /g)	1000 ^a
DBP (m ² /100g)	380 a 460 ^a
Tamanho médio da partícula (nm)	30 ^a
Condutividade (S/cm)	2,1 ^b

^a resultados fornecidos pelo fabricante

^b resultados determinados no laboratório

4.1.3. Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPMs)

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Bayer-Brasil (Baytubes® C 150 P), as suas características encontram-se sumarizadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Características do NTCPMs.

<i>Características</i>	<i>Valores</i>
Pureza (%)	> 95 ^a
Número de paredes	3 a 15 ^a
Comprimento (µm)	1 - > 10 ^a
Densidade (g/cm ³)	1,4 a 1,6 ^a
Diâmetro externo médio (nm)	13 a 16 ^a
Diâmetro interno médio (nm)	4 ^a
Condutividade (S/cm)	9,8 ^b

^a resultados fornecidos pelo fabricante

^b resultados determinados no laboratório

4.1.4. Reagentes e Solventes

Para a funcionalização do nanotubos de carbono e preparação dos compósitos via solução foram utilizados os seguintes reagentes e solventes: tetrahidrofurano P.A. (99%) da Vetec, água deionizada e ácido sulfúrico (98%), ácido clorídrico (40%), hidróxido de amônio (26%), ambos P.A. da empresa Nuclear. Todos os reagentes e solventes foram usados como recebidos.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

A funcionalização dos NTCs foi realizada de acordo com o procedimento adotado por Osório *et al.* [89]. Inicialmente, os NTCs foram adicionados a uma mistura de ácido sulfúrico/ácido nítrico (H₂SO₄/HNO₃ (3:1) v/v) à temperatura ambiente, em um banho de ultrassom por 2h. A mistura foi mantida em repouso por 15h, onde, então, foi adicionado ácido clorídrico (HCl), em uma quantidade equivalente a 17% (em volume) do total de líquido já adicionado. Após 30 minutos, a mistura foi neutralizada com hidróxido de amônio

(NH₄OH) e filtrada. Por fim, os NTCs foram lavados com água deionizada, e secos, em uma estufa a vácuo, a 60 °C por 24h.

4.2.2. Obtenção dos Compósitos Poliméricos Condutores

4.2.2.1. Mistura por Solução

As proporções utilizadas para a preparação dos compósitos foram divididas em três sistemas, variando-se o percentual de aditivo conforme a Tabela 6. Assim, na preparação dos compósitos via solução, primeiramente, dissolveu-se o TPU em THF, sob agitação magnética por 2h. Em seguida, os aditivos foram dispersos separadamente em THF utilizando-se um desmembrador sônico (Misonix - Sonicator 4000).

Após estes procedimentos, a solução de TPU e dispersão de aditivo condutor foram misturadas no desmembrador sônico (Misonix - Sonicator 4000). Estas misturas foram depositadas em substratos de vidro para obtenção de filmes, a partir da evaporação do solvente, em estufa a 40 °C.

Tabela 6 – Composição em massa dos sistemas preparados via solução.

<i>Sistema</i>	<i>Amostra</i>	<i>TPU (%)</i>	<i>NFC (%)</i>	<i>NTC (%)</i>	<i>NTCF (%)</i>	
TPU	TPUa	100	----	----	----	
	1% NFC	99	1	----	----	
	3% NFC	97	3	----	----	
	5% NFC	95	5	----	----	
	TPUa/NFC	7,5% NFC	92,5	7,5	----	----
		10% NFC	90	10	----	----
15% NFC		85	15	----	----	
20% NFC		80	20	----	----	
TPUa/NTC	0,5% NTC	99,5	----	0,5	----	
	1% NTC	99	----	1	----	
	2% NTC	98	----	2	----	
	3% NTC	97	----	3	----	
	6,5% NTC	93,5	----	6,5	----	
	7,5% NTC	92,5	----	7,5	----	
	10% NTC	90	----	10	----	
	TPUa/NTCF	0,5% NTCF	99,5	----	----	0,5
1% NTCF		99	----	----	1	
2% NTCF		98	----	----	2	
3% NTCF		97	----	----	3	
6,5% NTCF		93,5	----	----	6,5	
7,5% NTCF		92,5	----	----	7,5	
10% NTCF		90	----	----	10	

4.2.2.2. Mistura por Fusão

O TPU e os compósitos foram processados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros da UFRGS, em um reômetro de torque (Haake rheocord), ao qual foi acoplada uma câmara de mistura (rheomix 600p), utilizando rotores do tipo *roller*, a uma temperatura de 180 °C, com velocidade de rotação de 50 rpm por um tempo total de mistura de 15 min.

O TPU antes de ser processado foi seco, em uma estufa a vácuo, por 24h a 80 °C. No processamento dos compósitos, o TPU foi primeiramente adicionado na câmara de mistura e, após 1 min. e 30 s, foram adicionados os aditivos. As proporções utilizadas para a preparação dos compósitos estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição em massa dos sistemas preparados via fusão.

<i>Sistema</i>	<i>Amostra</i>	<i>TPU (%)</i>	<i>NFC (%)</i>	<i>NTC (%)</i>	<i>NTCF (%)</i>
TPU	TPUb	100	----	----	----
TPUb/NFC	1% NFC	99	1	----	----
	2% NFC	98	2	----	----
	3% NFC	97	3	----	----
	5% NFC	95	5	----	----
	7% NFC	93	7	----	----
	8% NFC	92	8	----	----
	10% NFC	90	10	----	----
	15% NFC	85	15	----	----
TPUb/NTC	1% NTC	99	----	1	----
	2% NTC	98	----	2	----
	3% NTC	97	----	3	----
	5% NTC	95	----	5	----
	7% NTC	93	----	7	----
	8% NTC	92	----	8	----
	10% NTC	90	----	10	----
TPUb/NTCF	1% NTCF	99	----	----	1
	2% NTCF	98	----	----	2
	3% NTCF	97	----	----	3
	5% NTCF	95	----	----	5
	7% NTCF	93	----	----	7
	10% NTCF	90	----	----	10

4.2.2.2.1. Moldagem por Compressão

Após o processamento por fusão, os compósitos obtidos foram moldados por compressão, em uma prensa hidráulica da BOVENAU, modelo P15 ST, à temperatura de 180 °C por 5 min, a uma pressão de aproximadamente 12 MPa. Foram obtidos filmes com diferentes geometrias (circular e quadrangular) e espessuras (0,3 a 2 mm), dependendo do tipo de caracterização a ser realizada.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As massas molares, ponderal (M_w) e numérica (M_n), do TPU como recebido (puro) e do TPU processado por fusão foram determinadas por cromatografia de permeação em gel, GPC.

As amostras foram dissolvidas em THF e analisadas em um cromatógrafo, Waters 150 CV, equipado com uma bomba isocrática (eluente: THF, fluxo: 1 mL/min), set de colunas, HR WATERS 4E, (temp. das colunas: 45 °C) e detector de índice de refração (temp. do detector: 45 °C) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para caracterizar os filmes de TPU e compósitos. Os espectros de FT-IR foram coletados em um espectrômetro, Shimadzu IR Prestige - 21, usando o modo de Reflexão Total Atenuada (ATR). As medidas foram conduzidas com uma resolução de 4 cm⁻¹ de 4000 a 500 cm, no Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos (POLIMAT) do Departamento de Química da UFSC.

4.3.3. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman foi empregada para caracterizar o NFC e NTCs antes e após a etapa de funcionalização. Os aditivos sob a forma de pós foram analisados em um microscópio Renishaw Raman, do

Laboratório de Materiais (LABMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Para a análise empregou-se um laser de 514,5 nm de Ar para excitação, com intensidade de 1.1 mW cm^{-2} , utilizando-se o pico de Si a $520,7 \text{ cm}^{-1}$ como calibração.

4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM-FEG)

A morfologia dos aditivos e compósitos, bem como a dispersão e distribuição dos aditivos na matriz polimérica foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo, SEM-FEG.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, em um Microscópio Eletrônico de Varredura, JEOL JSM-6701F, com uma aceleração de voltagem de 10 e 20 kV.

A microscopia, SEM-FEG, foi realizada para os aditivos, sob a forma de pó, e para os compósitos, na forma de filmes. Na preparação das amostras, os aditivos condutores foram dispersos em álcool etílico em banho de ultrassom, e uma gota da dispersão foi colocada em um porta amostras de alumínio. Os filmes dos compósitos foram fraturados em nitrogênio líquido e colocados em um porta amostras de alumínio contendo uma fita de carbono dupla-face. As amostras foram analisadas com recobrimento de ouro.

4.3.5. Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) foi empregada para estudar os aditivos condutores (NFC, NTCs e NTFC), TPU e os compósitos obtidos pelos dois métodos de mistura.

As análises foram realizadas em um equipamento, TGA Q800, da TA Instruments, localizado no Laboratório de análises térmicas da EMBRACO em Joinville, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera inerte (nitrogênio) com fluxo de $50 \text{ mL}/\text{min}$. A faixa de temperatura empregada variou de 25 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ para os aditivos e de 25 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, para o TPU e compósitos. A massa das amostras foi de aproximadamente 12 mg .

4.3.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura, DSC, do TPU e compósitos obtidos pelos dois métodos de mistura, foram realizadas com o objetivo de determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) e pico endotérmico (Temperatura de fusão (T_{fus}) e entalpia de fusão (ΔH)) do TPU, e avaliar a influência da adição dos aditivos na T_g , T_{fus} , e ΔH da matriz de TPU.

As análises foram realizadas na central de análises do Departamento de Química da UFSC, em um DSC, Shimadzu DSC-50, em um cadinho de alumínio fechado e em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min em duas varreduras. Primeiramente, as amostras foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 5°C/min até 200 °C e mantidas nesta temperatura por 2 min, em seguida as amostras foram então resfriadas a uma taxa de resfriamento de -5 °C/min até -100 °C, e então aquecidas a uma taxa de aquecimento de 5 °C /min até 200 °C. A massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg.

4.3.7. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas, DMA, do TPU e compósitos obtidos pelos dois métodos de mistura, foram realizadas com a finalidade de obter as propriedades dinâmico-mecânicas: módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e ($\tan \delta$) destes materiais e avaliar a influência da adição dos aditivos no E' e T_g , que pode ser obtida através do pico máximo de E'' e $\tan \delta$.

As análises de DMA foram realizadas em um equipamento da TA Instruments Q800 sob o modo de tração, localizado no Instituto de Química da UFRGS. Para a realização das análises foi utilizada uma amplitude de deformação de 0,1% em um intervalo de temperatura de -60 a 100 °C. A taxa de aquecimento foi fixada em 3 °C/min e a com frequência mantida em 1 Hz.

4.3.8. Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram obtidas, à temperatura ambiente, através do método padrão duas pontas, para amostras com condutividade até 10^{-8} S/cm, e método padrão quatro pontas, para amostras com condutividade acima de 10^{-8} S/cm, para

avaliar o efeito dos diferentes tipos de aditivos e concentrações. As medidas de condutividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Compósitos (PoliCom) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

4.3.8.1. Método Padrão Duas Pontas – Método do Eletrômetro

A condutividade pelo método padrão duas pontas foi obtida pelo método do eletrômetro, utilizando um eletrômetro da Keithley, modelo 6517A, e um sistema de medida da Keithley modelo 8009. O método padrão duas pontas foi utilizado para avaliar a condutividade do TPU, compósitos com condutividade de até 10^{-8} S/cm, e em todos os compósitos com NTCF, obtidos por fusão, pois não foi possível medir no método padrão quatro pontas.

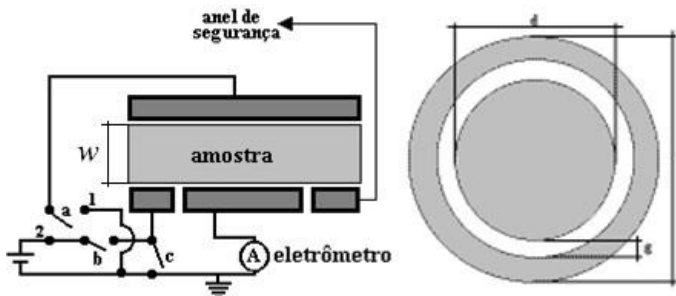


Figura 15 – Ilustração do método eletrômetro para medição da condutividade elétrica ^[90].

A resistividade foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\rho = \frac{\frac{(d + g)^2 \pi}{4} V}{w I} \quad (7)$$

Onde:

ρ = Resistividade elétrica, $\Omega \cdot \text{cm}$

w = Espessura da amostra, cm

V = Voltagem, V

I = Corrente elétrica, A

A condutividade elétrica é definida como sendo o inverso da resistividade elétrica do material.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (8)$$

Onde:

σ = Condutividade elétrica do material

ρ = Resistividade elétrica do material

4.3.8.2. Métodos Padrão Quatro Pontas

Neste método a corrente é aplicada entre os terminais externos, com uma fonte de tensão dc Keithley modelo 6220, e a voltagem é medida entre os terminais internos, com um eletrômetro da Keithley Instruments Model 6517A, como mostrado na Figura 16.

O método padrão quatro pontas foi utilizado para avaliar a condutividade elétrica dos aditivos, sob a forma de pó, e dos compósitos com condutividade acima 10^{-8} S/cm. Para cada amostra foram realizadas 5 medidas de condutividade.

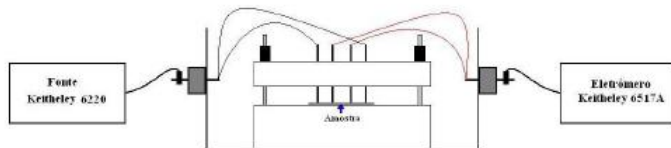


Figura 16 – Ilustração do arranjo para as medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas ^[91].

A condutividade elétrica foi calculada a partir da equação 10:

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{1}{d} \times \frac{\ln 2}{\pi} \quad (9)$$

Onde:

σ = Condutividade elétrica, S/cm

I = Corrente elétrica, A

d = Espessura da amostra, cm

V = Voltagem, V

4.3.9. Proteção contra Interferência Eletromagnética (EMI SE)

Para avaliar a atenuação (refletividade) da energia da onda eletromagnética incidente, no TPU e compósitos obtidos por solução e fusão, foi utilizado um guia de ondas, acoplado a um analisador de redes modelo N5230C/PNA-L da Agilent Co. do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Este sistema de medição avalia a atenuação apresentada pela amostra, a qual foi adicionada em uma cavidade deste guia e submetido à radiação na faixa de frequências de 8 – 12 GHz.

4.3.10. Análises Reológicas

O comportamento reológico, do TPU e materiais compósitos obtidos pelo método de mistura em fusão, foram analisados em um reômetro (Thermo Haake MARS II) equipado com uma geometria de placas paralelas com diâmetro de 20 mm, localizado no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) no Laboratório de Tecnologia e Materiais, Divisão de Processamento e Caracterização de Materiais na cidade, Rio de Janeiro. As medidas foram conduzidas a 180 °C, utilizando varredura de frequência (0,01 a 100 Hz). Os corpos de prova com 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro foram obtidos de acordo com o item 4.2.2.2.1.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

5.1.1. Aditivos Carbonáceos

5.1.1.1. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é um método amplamente utilizado para caracterizar os materiais à base de carbono, pois através desta técnica é possível identificar os diferentes tipos de hibridização do carbono e obter informações a respeito do grau de desordem da estrutura cristalina.

Os espectros Raman das amostras de NFC, NTC e NTCF estão apresentados na Figura 17 e na Figura 18.

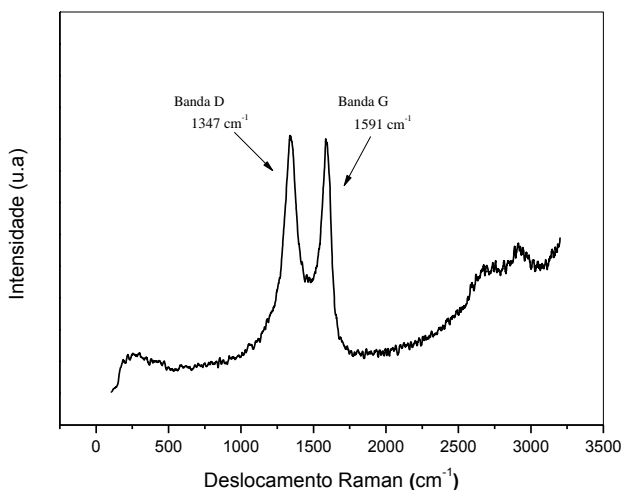


Figura 17 - Espectro Raman para o NFC.

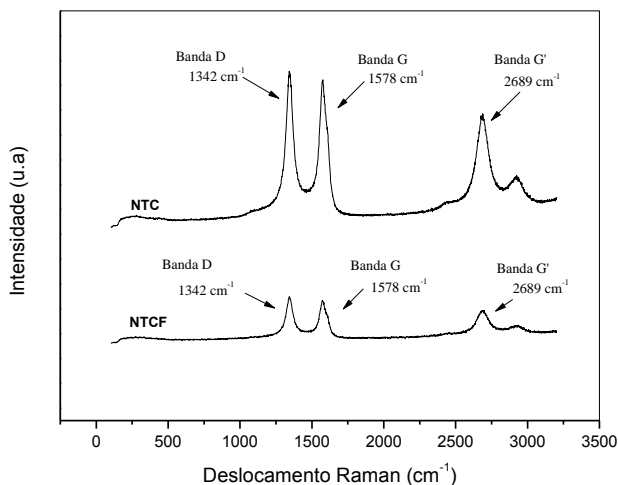


Figura 18 – Espectro Raman para o NTC e NTCF.

Na região de altas frequências (1000 e 1800 cm^{-1}) podem ser observadas duas bandas de absorção características dos materiais à base de carbono. Para os materiais gráficos esta região é referente: à banda G (1500 a 1600 cm^{-1}) ou como alguns autores sugerem banda da grafite, atribuída às vibrações de estiramento das ligações de carbono nas camadas do grafeno, e a banda D (1200 a 1400 cm^{-1}) atribuída à desordem ou defeitos na estrutura (carbonos sp^3 , grupos funcionais, etc.) [83, 89, 92].

O espectro da amostra de negro de fumo (Figura 17) apresenta a banda D em 1355 cm^{-1} e a banda G em 1591 cm^{-1} , que se encontram de acordo com os valores reportados na literatura para a estrutura do NFC [83, 93]. Os espectros dos NTC e NTCF (Figura 18) apresentam picos em 1342 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} e 2659 cm^{-1} correspondentes às bandas D, G e G', respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os relatados na literatura para a estrutura de NTCPMs [83, 89], e sugerem que a estrutura dos nanotubos não foi significativamente alterada pelo tratamento superficial (funcionalização).

A razão entre a intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) está relacionada ao número de defeitos na estrutura cristalina dos materiais à base de carbono, assim o aumento no valor desta razão corresponde a uma maior proporção de carbonos sp^3 , que é atribuída à presença de

defeitos estruturais. A intensidade destas bandas aumenta com o aumento do número de defeitos presentes na amostra, e com a diminuição no tamanho dos cristais da grafite.

A relação I_D/I_G determinada para o NFC foi de 0,81, indicando uma contribuição relativamente baixa da banda da desordem. Este fato pode ser explicado, devido ao carbono amorfo ser uma mistura de hibridização sp^3 e sp^2 , onde as ligações π formadas pelos carbonos sp^2 são mais polarizáveis do que as ligações σ formadas pelos carbonos sp^3 , sendo o espectro Raman dominado por sítios sp^2 ^[83].

Os NTC e NTCF apresentam relações I_D/I_G relativamente próximas, com valores de 1,00 e 1,09, respectivamente, indicando que o tratamento químico dos NTC não altera significativamente o grau de desordem da estrutura cristalina dos NTCF.

5.1.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (SEM-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG) foi utilizada para observar as morfologias do NFC e NTCs; e avaliar as mudanças morfológicas ocorridas nos nanotubos após a funcionalização dos mesmos (NTCF). A Figura 19 ilustra as imagens obtidas por SEM-FEG para as amostras de NFC (a_1 e a_2), NTC (b_1 e b_2) e NTCF (c_1 e c_2), preparadas conforme descrito no item 4.3.4.

O NFC (Figura 19 (a_1 e a_2)) apresenta uma morfologia semelhante à de um negro de fumo de alta estrutura, possuindo elevado número de partículas por agregado, confirmando as informações fornecidas pelo fabricante.

Como pode ser observado na Figura 19 (b_1 e b_2), os NTCs formam aglomerados, devido às suas dimensões e forças de atração. Comparando-se a morfologia dos NTCF (Figura 19 (c_1 e c_2)) com a dos NTC, percebe-se que o tamanho de aglomerado é menor. Este resultado sugere que o tratamento químico modifica a superfície dos nanotubos, de maneira a aumentar a dispersão dos NTCF em álcool etílico, solvente utilizado para dispersar as amostras antes da análise de SEM-FEG, reduzindo assim os tamanhos dos aglomerados.

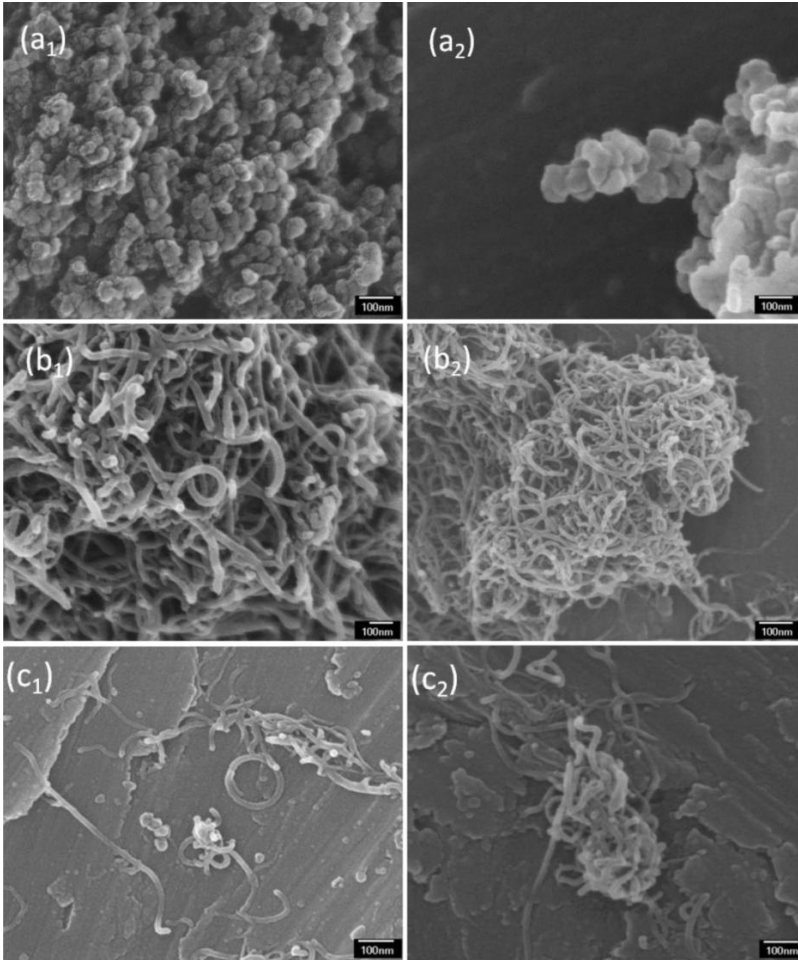


Figura 19 – Imagens obtidas por SEM-FEG para o (a₁ e a₂) NFC, (b₁ e b₂) NTC, (c₁ e c₂) NTFC.

5.1.1.3. Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas da TG obtidas em atmosfera de nitrogênio para NFC (a), NTC (b) e NTFC (c) são mostradas na Figura 20. O NFC apresenta uma perda de massa inicial correspondente à perda de água (1% em massa) e outra acima de 400 °C devido à perda dos grupos funcionais

presentes na estrutura do NFC (12% em massa) ^[94]. Para esta amostra observou-se uma perda de massa total de 13% em massa a 900 °C.

Na curva da TG dos NTC (b) observa-se uma perda de massa total de 4% a 900 °C, indicando uma alta estabilidade térmica. A partir da curva da DTG é possível observar dois pequenos picos, a 100 e 300 °C, que podem estar relacionados com o teor de umidade e degradação de partículas de carbono amorfo presente no NTC ^[94-95].

Os NTCF(c) apresentaram uma perda de massa gradual com o aumento da temperatura, devido à degradação dos grupos carboxílicos presentes na superfície do NTCF ^[94], sendo que a perda de massa total a 900 °C foi de 15%. A curva da DTG mostra uma perda de massa correspondente à perda de água até 100 °C, e uma segunda na faixa de 150 a 350 °C, que pode estar relacionada à eliminação dos grupos carboxílicos e/ou à degradação de carbono amorfo ^[95]. O valor da perda de massa total obtido neste trabalho para os NTCF é similar aos valores relatados para outros nanotubos de carbono funcionalizados com ácidos carboxílicos ^[94]. Estes resultados estão de acordo com as análises morfológicas de SEM-FEG, sugerindo que os NTC foram funcionalizados com sucesso.

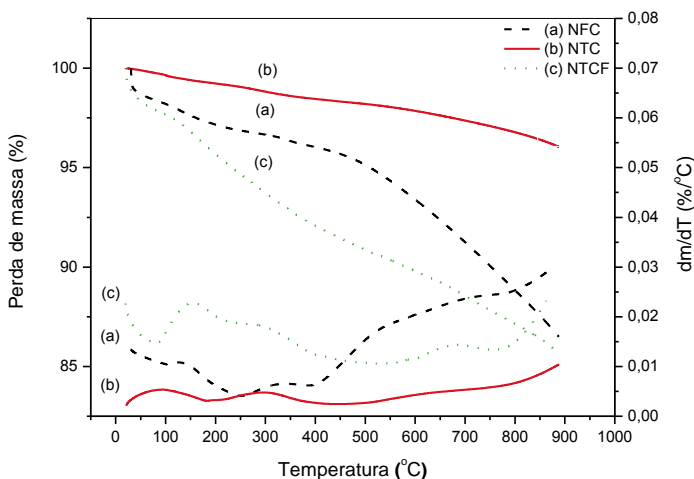


Figura 20 – Curvas de TG e DTG em nitrogênio para NFC (a), NTC(b), NTCF(c).

5.1.2. Elastômero de Poliuretano Termoplástico (TPU)

5.1.2.1. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de infravermelho para o TPUa (obtido em solução) e TPUb (obtido por fusão), ilustrados na Figura 21, apresentam bandas de absorção semelhantes às encontradas para uma estrutura de TPU à base de poliéster ^[96-99]. As principais bandas de absorção dos grupos químicos característicos dos espectros de FT-IR do TPUa e TPUb encontram-se listadas na Tabela 8.

De acordo com a literatura, as bandas de absorção para os TPUs à base de poliéster normalmente apresentam a contribuição de segmentos rígidos, flexíveis e dos dois tipos de segmentos simultaneamente. As bandas de absorção dos segmentos rígidos estão relacionadas aos movimentos dos grupos funcionais uretano e/ou fenil; as dos segmentos flexíveis estão associadas aos movimentos dos grupos CH₂ e vibrações do grupo éster ν (C-O-C). As bandas de absorção em 1730, 1075 e 3100-2800 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos respectivos grupos C=O, C-O-C e C-H presentes em ambos os segmentos ^[96].

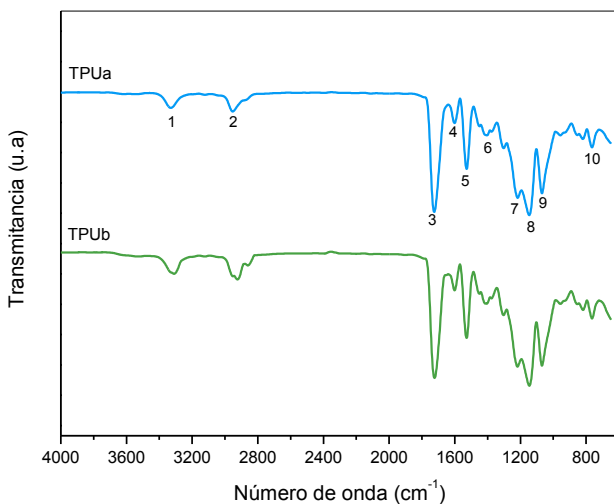


Figura 21 – Espectros de infravermelho para TPUa e TPUb.

Os espectros de FT-IR dos filmes de TPU preparados por solução (TPUa) e por fusão (TPUb) são similares. No entanto, pode ser evidenciado um deslocamento na banda do TPUa correspondente à deformação N-H de 3331 cm^{-1} para 3324 cm^{-1} (TPUb), devido à formação de ligações de hidrogênio^[98].

Tabela 8 – Atribuição das principais bandas de absorção para as amostras de TPUa e TPUb e respectivos grupos funcionais.

Pico	Número de onda (cm^{-1})		Grupo funcional	Segmento
	TPUa	TPUb		
1	3331	3324	(N-H), H ligado	Rígido
2	2956/ 2871	2960/ 2863	(C-H), alifático	Rígido/flexível
3	1731/ 1700	1732/ 1701	(C=O), H livre; H ligado uretano e éster	Rígido/flexível
4	1595	1596	(C=C anel aromático) + (N-H), H ligado	Rígido
5	1529	1529	(C-N) + (N-H)	Rígido
6	1411	1411	Anel aromático	Rígido
7	1219	1218	(C-N) + (N-H), H livre	Rígido
8	1174/1140	1174/1140	(C-O-C), H livre, CH_2	Flexível
9	1077	1078	(C-O-C), H ligado	Rígido/flexível
10	814/ 771	814/ 771	(C-H aromático)	Rígido

Segundo Lee *et al.*^[98], no TPU o grupo amina (N-H) atua como doador de próton enquanto que as carbonilas (C=O) dos grupos uretano e poliéster atuam como receptores de prótons. Assim, as bandas de absorção referentes aos grupos amina ($3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) e carbonila ($1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) são muito utilizadas para avaliar as interações existentes entre os domínios rígidos e flexíveis^[97, 100].

De acordo com Lee *et al.*^[100], através da deconvolução das bandas de deformação do C=O; utilizando a função Gaussiana é possível obter o grau de interação entre a fase rígida e flexível. Assim sendo, este procedimento foi utilizado para analisar o TPU e observar possíveis modificações nas amostras preparadas por fusão e em solução. A deconvolução foi realizada na região de $1800\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$, considerando o estiramento do C=O livre em torno de 1730 cm^{-1} (Banda P₁) e o estiramento C=O fazendo ligações com os hidrogênios dos grupos uretano e/ou éster em torno de 1700 cm^{-1} (Banda P₂). Utilizou-se o

software *OriginPro 8*, para determinar as áreas correspondentes de cada pico de absorção, utilizando-se a função Gaussiana, conforme ilustrado na Figura 22.

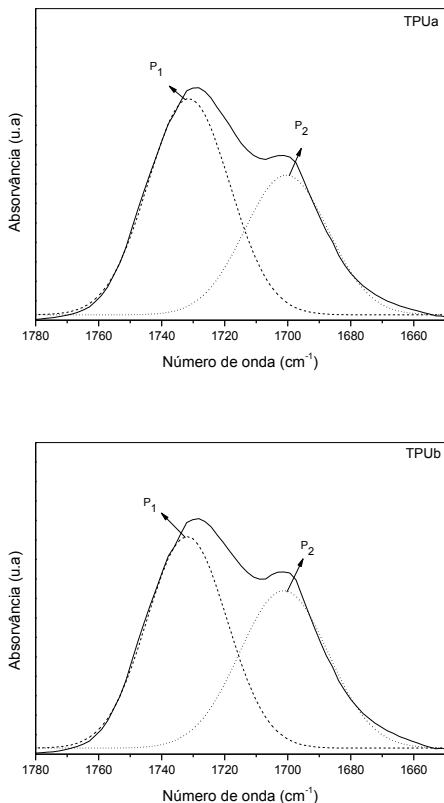


Figura 22 – Deconvolução das bandas de deformação C=O do espectro de TPUa e TPUB.

Dividindo-se a área de cada banda pela área total, obtém-se quantitativamente a contribuição de cada grupo característico. Desta forma é possível verificar, se o TPU apresenta maior ou menor número de ligações de hidrogênio com o grupo uretano e/ou éster. Quanto maior for o número de ligações de hidrogênio entre os grupos uretano, este conduz à formação de uma estrutura com domínios rígidos altamente compactados, que pouco interagem com os segmentos flexíveis, indicando uma separação de fases. Assim estes estarão mais disponíveis

para possíveis associações com grupos provenientes de outro polímeros ou materiais.

Os valores encontrados para a área 2 (P_2) (carbonila ligada) para o TPUa e TPUB são 39,8 e 45,1%, respectivamente, confirmando a formação de ligações de hidrogênio observada no deslocamento para a deformação N-H a 3324 cm^{-1} . Estes resultados são inferiores ao reportado (74%) por Lavall ^[37], que pode ser explicado devido à diferença de polaridade entre as fases rígidas e flexíveis do TPU utilizado neste trabalho (à base de poliéster), e o usado por Lavall (à base de poliéter). Geralmente os TPUs à base de poliéster apresentam menor separação de fases devido à compatibilidade química entre os grupos flexíveis e rígidos ^[99].

Não foi possível realizar a deconvolução das bandas de absorção para o estiramento N-H na região entre 3500 a 3000 cm^{-1} , devido à baixa resolução dos espectros nesta região. Segundo a literatura, a primeira banda entre $3435 - 3450\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento N-H livre, e a segunda que ocorre entre $3309 - 3316\text{ cm}^{-1}$ está associada ao hidrogênio ligado à C=O do uretano ^[100-101].

5.1.2.2. Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas da TG e DTG das amostras de TPUa e TPUB, ilustradas na Figura 23, mostram que os TPUs são estáveis até aproximadamente $225\text{ }^\circ\text{C}$, onde começam a perder massa. As curvas de DTG mostram que a perda de massa ocorre em 4 etapas de degradação para o TPUa e em 3 para o TPUB. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Trovati *et al.* ^[102], onde a primeira etapa de degradação, etapa I para o TPUa e TPUB, é atribuída à decomposição do uretano (segmentos rígidos), e ocorre entre 225 e $344\text{ }^\circ\text{C}$ para o TPUa, com uma perda de massa de 19,4% e entre 225 e $334\text{ }^\circ\text{C}$ para o TPUB com uma perda de massa de 20%. As etapas seguintes são consideradas consecutivas, tanto para o TPUa como para o TPUB, e são atribuídas à decomposição do poliól à base de poliéster (segmentos flexíveis) ^[102]. Iniciam-se em seguida e terminam em $525\text{ }^\circ\text{C}$, apresentando uma perda de massa de 68 e 71,6% para o TPUa e TPUB, respectivamente. Os resultados mostram que a perda de massa para a etapa I é similar para os dois TPUs, evidenciando que a redução de massa molar do TPUB, conforme observado nos dados da Tabela A1 obtidos através da análise cromatografia de permeação em gel (GPC) (em Apêndice A) durante o processado por fusão, não afetou o mecanismo de degradação dos

segmentos rígidos. No entanto, observa-se que o processamento por fusão afetou o mecanismo de degradação dos segmentos flexíveis, pois verifica-se um aumento da perda de massa para os segmentos flexíveis e uma diminuição no resíduo, de 12,6% para 8,4%.

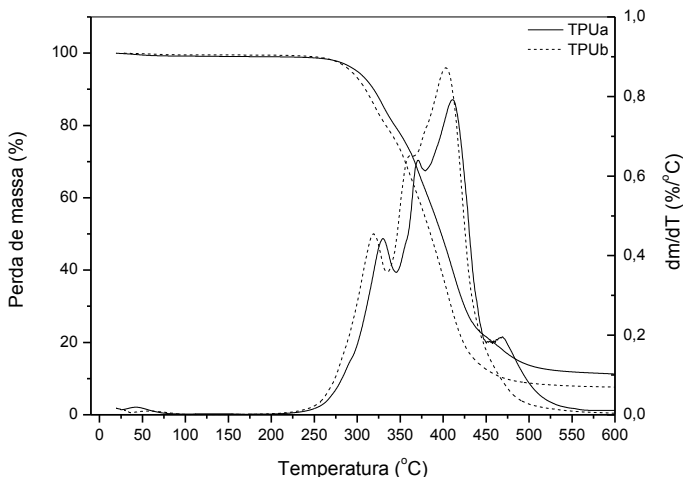


Figura 23 – Curvas da TG e DTG em nitrogênio para o TPUa e TPUB.

As principais etapas envolvidas na degradação do TPUa e TPUB: temperatura do pico, perda de massa em cada etapa e resíduo a 600 °C estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Dados do processo de degradação térmica, obtidos através da curvas TG e DTG, para o TPUa e TPUB.

<i>Amostra</i>	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	T_4 (°C)	Pm_1 (%)	Pm_2 (%)	Pm_3 (%)	Pm_4 (%)	<i>Resíduo</i> <i>600 °C</i> (%)
TPUa	330	371	413	472	19,4	17,3	41,0	9,7	12,6
TPUB	321	361	403	----	20,0	16,1	55,5	----	8,4

* T_1 , T_2 , T_3 e T_4 são as temperaturas onde a degradação é máxima, e Pm_1 , Pm_2 , Pm_3 e Pm_4 são as respectivas perdas de massa.

A partir da Tabela 9 observa-se que a estabilidade térmica do TPUB diminuiu em torno de 10 °C em comparação com o TPUa, tanto para os segmentos rígidos como para os flexíveis. A redução da

estabilidade térmica pode ser explicada por uma possível degradação térmica e mecânica durante a fusão, resultando em uma redução da massa molar, com a formação de oligômeros. Com estes resultados pode-se ainda sugerir que o TPU apresenta cerca de 20% de segmentos rígidos, pois segundo Cervantes *et al.* ^[50], a perda de massa de cada fase da degradação pode ser usada como uma medida quantitativa de segmentos rígidos e flexíveis.

Contudo, na literatura são encontrados diferentes resultados para o processo de degradação do TPU. De acordo com Xia *et al.* ^[103] o processo de degradação do TPU é um processo complexo e geralmente pode ocorrer em dois estágios, sendo o primeiro (estágio I) correspondente à degradação dos segmentos rígidos, onde ocorre a dissociação do grupo uretano em polioliol e isocianato originais, que formarão aminas primárias, alquenos e dióxido de carbono. O estágio II é influenciado pelos grupos flexíveis e envolve a degradação da cadeia polimérica do polioliol ^[103-104]. No entanto, as principais diferenças encontradas na literatura para o processo de degradação do TPU na presença de nitrogênio são devidas à ocorrência de diferentes mecanismos de degradação dos segmentos flexíveis. Analisando os produtos de degradação de um TPU à base poliéster em atmosfera de nitrogênio, Herrera *et al.* ^[104] observaram que a degradação do TPU originou uma mistura complexa de produtos para o estágio II, provavelmente provenientes do polioliol.

5.1.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento, para o TPUa e TPUb, estão apresentadas na Figura 24. Identificam-se claramente nestas curvas duas transições térmicas: uma temperatura de transição vítrea, T_g , abaixo de 0 °C, relacionada aos segmentos flexíveis; e um pico endotérmico (temperatura de fusão (T_{fus})) a temperatura elevada, correspondente aos segmentos rígidos. Nota-se que os picos endotérmicos apresentam um ombro que pode estar relacionado com a perturbação do ordenamento de curto alcance nos microdomínios dos segmentos rígidos ou perturbação nas ligações entre os segmentos rígidos e flexíveis ^[44].

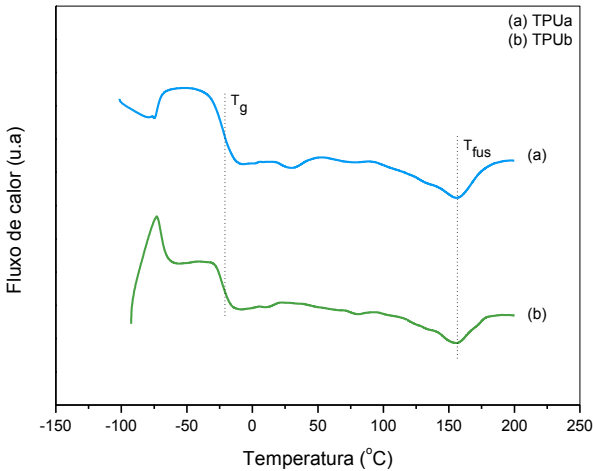


Figura 24 – Curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento, para TPUa e TPUB.

Os valores de T_g e T_{fus} para o TPUa e TPUB estão apresentados na Tabela 10, onde se observa que as temperaturas de transição vítrea e fusão não sofreram modificações significativas com o processamento por fusão. A T_g obtida para o TPU utilizado neste trabalho foi de aproximadamente $-20\text{ }^\circ\text{C}$, que é semelhante à relatada por Pattanayak e Jana ^[105] para TPUs à base de poliéster. Porém é significativamente maior do que a encontrada por Dan *et al.* ^[99] ($-61\text{ }^\circ\text{C}$) cuja diferença pode estar relacionada com a mobilidade da cadeia polimérica da fase flexível e à separação de fases existentes no TPU utilizado neste trabalho, que é significativamente maior do que o estudado por Dan *et al.* ^[99].

Os valores de entalpia de fusão (ΔH) e T_{fus} são aproximadamente iguais aos encontrados por estes autores ($7,5\text{ J/g}$ e $160\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente).

Tabela 10 – Transições térmicas, da segunda corrida de aquecimento, para o TPUa e TPUB.

<i>Amostra</i>	T_g (ponto médio) ($^\circ\text{C}$)	T_{fus} (pico) ($^\circ\text{C}$)	ΔH (J/g)
TPUa	-24,1	156,2	8,3
TPUb	-22,9	154,8	7,6

5.1.2.4. Análise Dinâmico-Macânica (DMA)

A partir da Figura 25 observa-se que a variação do módulo de armazenamento (E') e tangente delta ($\text{Tan } \delta$) em função da temperatura para as amostras de TPUa e TPUB são semelhantes, sugerindo que o processamento por fusão não altera de forma significativa as propriedades viscoelásticas do TPU. O pico da $\text{Tan } \delta$ está associado à temperatura de transição vítrea (T_g) dos segmentos flexíveis do TPU e encontra-se apresentada na Tabela 11, para o TPUa e TPUB. As diferenças observadas nos valores de T_g encontram-se dentro do erro do equipamento de DMA. Conforme esperado, os valores da T_g da fase flexível das amostras, obtidas através da análise por DMA são diferentes dos valores obtidos através da análise por DSC, devido aos diferentes métodos de análise.

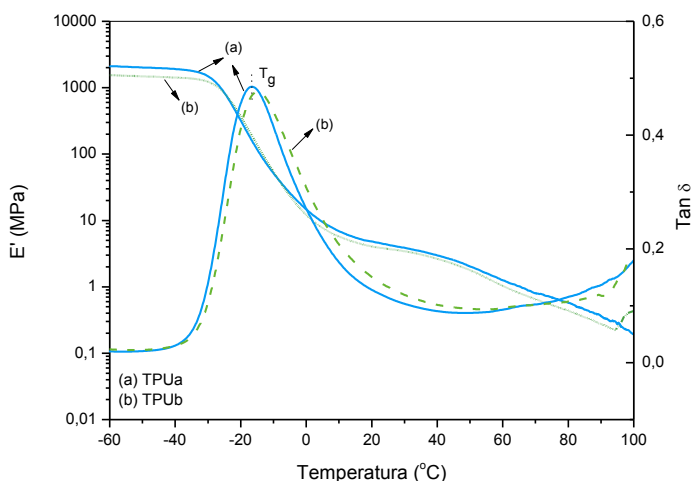


Figura 25 – Variação do módulo de armazenamento (E') e Tangente δ em função da temperatura para as amostras de TPUa e TPUB.

Tabela 11 – Valores de T_g da fase flexível obtidos a partir da curva $\text{Tan } \delta$ para as amostras de TPUa e TPUB.

<i>Amostra</i>	<i>T_g ($^{\circ}\text{C}$)</i>
TPUa	-16,8
TPUb	-15,0

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

As imagens dos filmes compósitos preparados por solução e fusão são mostradas na Figura 26 (a) e (b). Estas evidenciam que os aditivos condutores se encontram aparentemente bem distribuídos pela matriz polimérica, exceto os compósitos com NTCF obtidos por fusão, onde pode ser observada a presença de grandes aglomerados mal distribuídos na matriz polimérica.

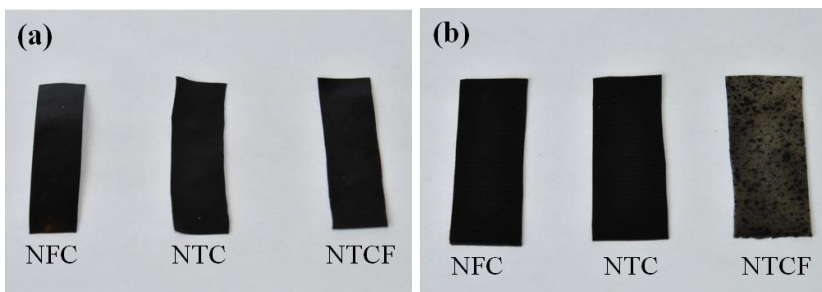


Figura 26 – Imagens dos filmes compósitos obtidos por (a) solução e (b) fusão com 5 % em massa de NFC, NTC e NTCF.

5.2.1. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Como pode ser observado na Figura 27 e Figura 28, os compósitos preparados por solução e fusão, com concentrações de 1% em massa de aditivo condutor, não apresentam bandas de absorção adicionais ou deslocamentos consideráveis em relação ao TPU, exceto para os compósitos preparados por solução, onde pode ser observado um deslocamento na banda N-H de 3331 cm^{-1} (TPUa) para 3320 cm^{-1} (TPUa/aditivo). Para os compósitos com maiores concentrações de aditivo são obtidos espectros semelhantes aos representados para os compósitos contendo 1% de aditivo. Os espectros de infravermelho para os compósitos com 5% de aditivo e a Tabela com a atribuição das principais bandas de absorção para os compósitos com 1 e 5% de aditivo encontram-se no Apêndice B.

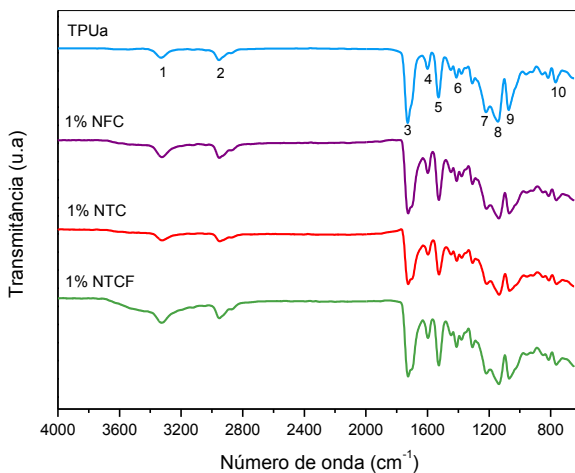


Figura 27 – Espectros de infravermelho para o TPUa e compósitos preparados por solução, com 1% de aditivos condutor.

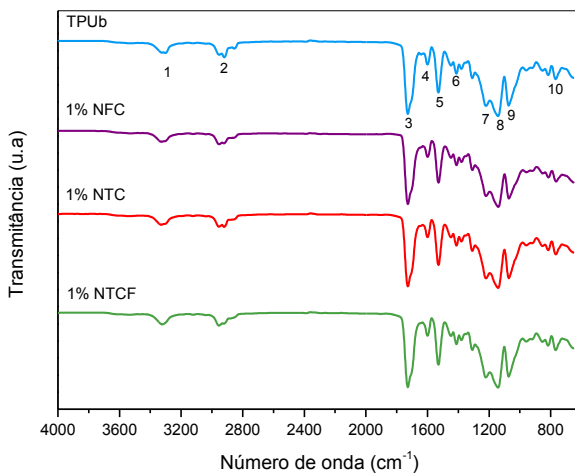


Figura 28 – Espectros de infravermelho para o TPUb e compósitos preparados por fusão, com 1% de aditivo condutor.

A Figura 29 apresenta a deconvolução das bandas de deformação dos grupos C=O utilizando a função Gaussiana para o TPUa, e

compósitos com 1% de NFC, NTC e NTCF. Observa-se uma redução na área da banda referente à absorção do C=O não ligado (P_1) com a adição dos aditivos, e um aumento da área relativa à banda de absorção do C=O ligado (P_2).

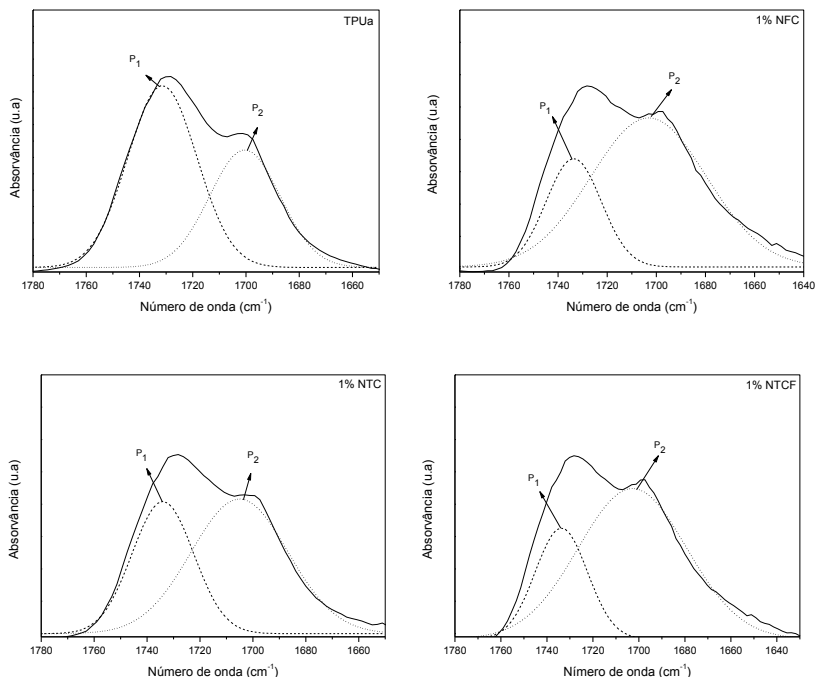


Figura 29 – Deconvolução das bandas de deformação C=O dos espectros de TPUa e compósitos preparados por solução, com 1% em massa de aditivo condutor.

Na Tabela 12 encontram-se sumarizados os resultados da deconvolução para o TPUa e respectivos compósitos com 1 e 5% em massa de aditivo. A razão entre a intensidade da área das bandas em 1700 e 1730 cm^{-1} (I_{1700}/I_{1730}) aumenta com a incorporação dos aditivos condutores, indicando que estes podem formar ligações de hidrogênio com os grupos uretanos presentes na matriz e/ou induzir a separação de fases dos segmentos rígidos e flexíveis do TPU. Este resultado confirma o deslocamento observado na banda N-H de 3331 cm^{-1} para 3320 cm^{-1} .

Tabela 12 – Resultado da deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros de TPUa e compósitos preparados por solução, com 1 e 5% em massa de aditivo condutor.

<i>Amostra</i>	P_1 (cm^{-1})	P_2 (cm^{-1})	A_1 (%)	A_2 (%)	$I_{1700/1730}$
TPUa	1731	1700	60,2	39,8	0,66
1% NFC	1733	1703	25,7	74,3	2,89
5% NFC	1731	1702	30,9	69,1	2,24
1% NTC	1732	1702	38,4	61,6	1,60
5% NTC	1733	1705	28,4	71,6	2,52
1% NTCF	1734	1703	26,2	73,8	2,82
5% NTCF	1733	1705	30,0	70,0	2,33

* P_1 e P_2 , são as posições das bandas após ajuste e A_1 e A_2 as respectivas áreas normalizadas pela área total.

Na Figura 30 é apresentada a deconvolução das bandas de deformação dos grupos de C=O utilizando a função Gaussiana para os espectros de TPUb e compósitos com 1% de NFC, NTC e NTCF.

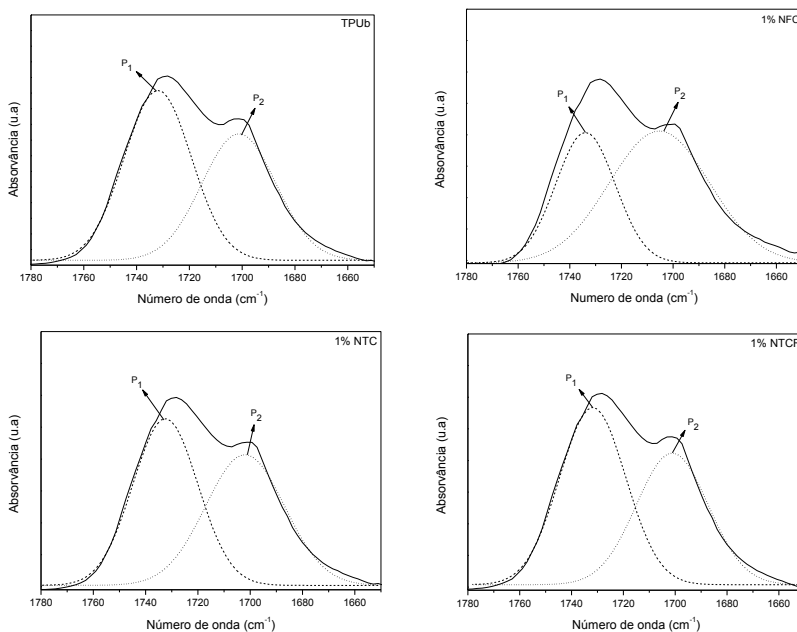


Figura 30 – Deconvolução das bandas de deformação C=O para os espectros de TPUb e compósitos preparados por fusão, com 1% em massa de aditivo condutor.

Assim como nos compósitos processados por solução, observa-se a redução da área da banda referente à vibração do grupo C=O não ligado (P_1) com a incorporação dos aditivos condutores. Entretanto, os compósitos com NTCF, não apresentaram nenhuma alteração na área referente à banda da carbonila ligada e não ligada, sugerindo que o NTCF não interage com o TPUB.

Na Tabela 13 encontram-se sumarizados os resultados da deconvolução para o TPUB e dos respectivos compósitos com 1 e 5% em massa de aditivo. Observa-se que a separação de fases para o TPUB é maior do que o TPUa, fato já explicado na secção 5.1.2.1. Nota-se também, que o grau de interação e/ou separação de fases da matriz de TPUB é maior para os compósitos com NFC do que para os com NTC. Este resultado pode ser explicado devido à presença dos grupos adsorvidos na superfície do NFC, que podem reagir com o grupo (C=O) do uretano durante o processamento do polímero no estado fundido. Estes resultados sugerem que os aditivos interagem com os grupos uretano, podendo induzir uma separação das fases rígidas e flexíveis do TPU.

Tabela 13 – Resultados da deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros de TPUB e compósitos preparados por fusão, com 1 e 5% em massa de aditivo condutor.

<i>Amostra</i>	$P_1 (cm^{-1})$	$P_2 (cm^{-1})$	$A_1 (%)$	$A_2 (%)$	$I_{1700/1730}$
TPUB	1732	1701	54,9	45,1	0,82
1% NFC	1730	1701	36,9	63,1	1,71
5% NFC	1729	1702	28,5	71,5	2,51
1% NTC	1730	1701	51,2	48,8	0,95
5% NTC	1730	1700	40,6	59,4	1,46
1% NTCF	1730	1699	55,3	44,7	0,81
5% NTCF	1730	1699	56,3	43,7	0,78

* P_1 e P_2 , são as posições das bandas após ajuste e A_1 e A_2 as respectivas áreas normalizadas pela área total.

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (SEM-FEG)

A microscopia por SEM-FEG foi realizada para correlacionar a microestrutura com as propriedades físico-químicas dos diferentes compósitos e avaliar o estado de dispersão dos aditivos na matriz polimérica.

Na Figura 31 apresentam-se as imagens obtidas por SEM-FEG das superfícies de fratura dos compósitos preparados por solução de

TPUa/NFC com 10% em massa de NFC (a), TPUa/NTC com 6,5% em massa de NTC (b) e TPUa/NTCF com 7,5% em massa de NTCF (c) para aumentos de 10.000 vezes e 30.000 vezes, respectivamente.

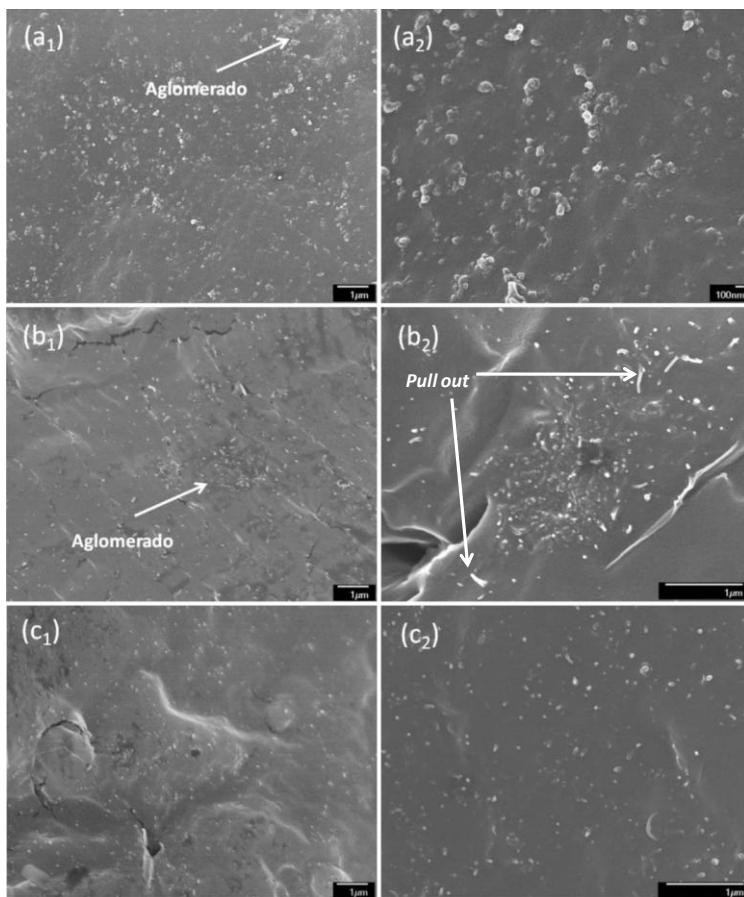


Figura 31 – Imagens obtidas por SEM-FEG para os compósitos preparados por solução TPUa/ NFC (a₁ e a₂), TPUa/NTC (b₁ e b₂), TPUa/NTCF (c₁ e c₂).

As imagens mostram uma morfologia típica para todos os compósitos, nas quais os aditivos estão bem distribuídos na matriz, porém para os compósitos de TPUa/NFC (a) e TPUa/NTC (b) ocorrem a formação de aglomerados. Nota-se para os compósitos de TPUa/NTCF (c) uma dispersão mais uniforme dos NTCF na matriz de TPUa, este fato pode ser explicado pela modificação da superfície dos nanotubos que aumentam a interação e grau de adesão com o TPUa²¹. Assim, a

incorporação de grupos ácidos nas paredes dos NTCs induz a uma maior distribuição e dispersão dos NTCF na matriz polimérica. Observa-se que, para o compósito TPUs/NTC *pull out* em alguns NTC, indicando uma adesão interfacial imperfeitas entre os NTC e a matriz polimérica [105].

Na Figura 32 são apresentadas as imagens obtidas por SEM-FEG das superfícies de fratura dos compósitos processados por fusão com 5% em massa de aditivo condutor para TPUb/NFC (a), TPUb/NTC (b) e TPUb/NTCF (c), para aumentos de 10.000 vezes e 50.000 vezes. Para o NTCF (C₁) o aumento é de 300 vezes.

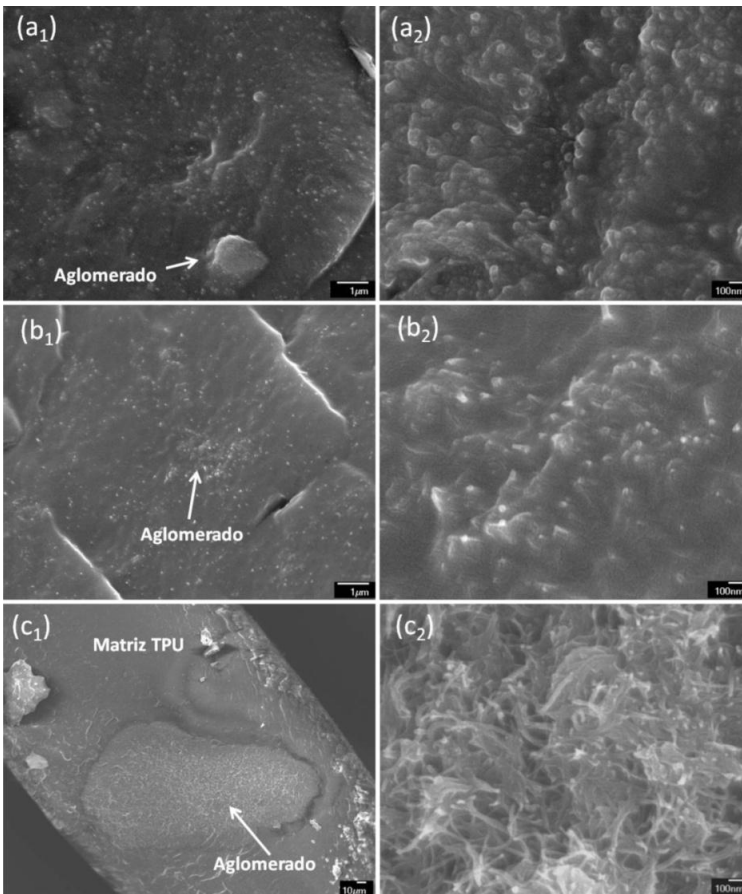


Figura 32 – Imagens obtidas por SEM-FEG para os compósitos preparados por fusão TPUb/NFC (a₁ e a₂), TPUb/NTC (b₁ e b₂), TPUb/NTCF (c₁ e c₂).

As imagens obtidas para os compósitos processados por fusão mostram uma morfologia semelhante à observada para os compósitos obtidos em solução, onde os NFC e NTC encontram-se bem distribuídos com a formação de aglomerados pela matriz. No entanto, observa-se uma melhor adesão do NFC e NTC à matriz, pois estes encontram-se recobertos pela matriz, resultados semelhantes foram observados por Wang *et al.* [107]. Para os compósitos TPUb/NTCF observam-se a formação de grandes aglomerados mal distribuídos pela matriz de TPUb, corroborando com os resultados de FT-IR, em que foi possível verificar que os NTCF não interagem com os grupos funcionais da matriz de TPUb.

5.2.3. Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas da TG e DTG para o TPUa e compósitos preparados por solução são mostradas na Figura 33 e Figura 34. Todas as curvas dos compósitos iniciam a perda de massa abaixo de 100 °C correspondente à eliminação de água e provavelmente solvente ainda presente na matriz. Verifica-se também que o início da temperatura de degradação (ou estabilidade térmica inicial) do TPUa não é significativamente alterado com a incorporação dos aditivos condutores. A partir das curvas de DTG, observa-se que a incorporação dos aditivos altera o mecanismo de decomposição da matriz de TPUa, observando-se variação nos picos onde a taxa de variação de massa é máxima.

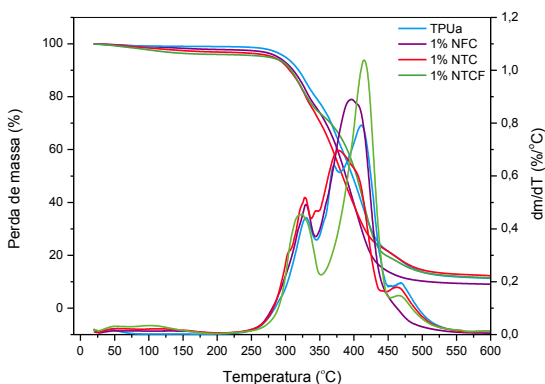


Figura 33 – Curvas da TG e DTG para os compósitos com 1% em massa de aditivo condutor, preparados por solução.

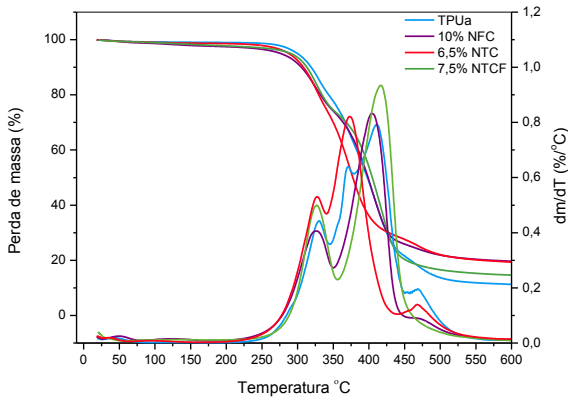


Figura 34 – Curvas da TG e DTG para os compósitos com 10% de NFC, 6,5% NTC e 7,5% NTCF em massa, preparados por solução.

As informações do processo de degradação térmica obtidas das curvas TG e DTG para os compósitos obtidos por solução encontram-se representados na Tabela 14.

Tabela 14 – Dados do processo de degradação térmica, obtidos através das curvas TG e DTG para os compósitos preparados por solução.

<i>Amostra</i>	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	T_4 (°C)	Pm_1 (%)	Pm_2 (%)	Pm_3 (%)	Pm_4 (%)	<i>Resíduo</i> <i>600 °C</i> (%)
TPUa	330	371	413	472	19,4	17,3	41,0	9,7	11,5
1% NFC	329	----	397	----	21,3	----	67,3	----	9,4
10 % NFC	328	----	404	----	23,6	----	53,8	----	19,6
1% NTC	328	----	378	465	20,3	----	50,2	9,3	12,0
6,5% NTC	328	----	372	468	24,5	----	45,5	8,8	19,6
1% NTCF	324	----	416	469	22,2	----	54,5	7,2	12,0
7,5% NTCF	328	----	418	----	24,4	----	58,4	----	14,6

* T_1 , T_2 , T_3 e T_4 são os picos de temperatura onde a degradação é máxima e Pm_1 , Pm_2 , Pm_3 e Pm_4 são as respectivas perdas de massa.

Observa-se a partir da Tabela 14 que a temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima ($T_1 = 330\text{ }^\circ\text{C}$), referente à degradação dos segmentos rígidos (etapa I), não é afetada significativamente com a incorporação dos aditivos condutores. Entretanto, para todos os compósitos verificam-se alterações nos estágios correlacionados à decomposição da fase flexível do TPUa (T_2 , T_3 e T_4), indicando que ocorreu uma mudança nos mecanismos de degradação destes segmentos. Como era esperado observa-se um aumento na quantidade de resíduo a $600\text{ }^\circ\text{C}$, devido ao aumento da concentração de aditivos, exceto para o compósito com 1% de NFC. Este resultado pode ser explicado pelo fato de a quantidade de NTC na amostra não ser exatamente 1% em massa.

As curvas da TG e DTG para o TPUb e compósitos obtidos por fusão são mostradas na Figura 35 e Figura 36. Assim como nos compósitos preparados por solução, o início da temperatura de degradação do TPUb não é significativamente alterado com a incorporação dos aditivos. Porém, as curvas de DTG dos compósitos apresentaram mudanças significativas quando comparadas à curva da DTG para o TPUb puro.

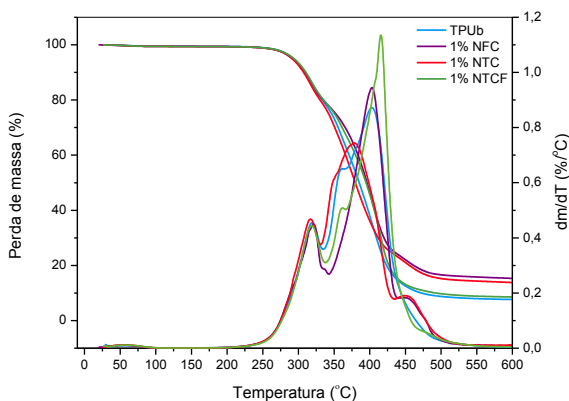


Figura 35 - Curvas de TG e DTG para os compósitos com 1% em massa de aditivo condutor, preparados por fusão.

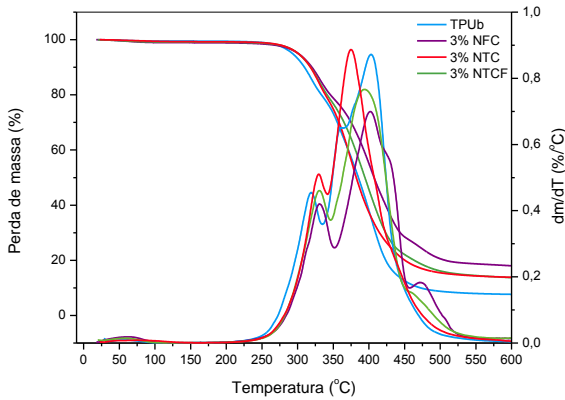


Figura 36 – Curvas de TG e DTG para os compósitos com 3% em massa de aditivo condutor, preparados por fusão.

Na Tabela 15 estão apresentadas as informações do processo de degradação térmica, obtidas através das curvas de TG e DTG para os compósitos preparados por fusão. A temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima ($T_1 = 321\text{ }^{\circ}\text{C}$), referente à etapa I da degradação dos segmentos rígidos, apresenta uma tendência a aumentar para todos compósitos, exceto para os compósitos contendo 1 % em massa de NTC. Mondal *et al.* ^[108] verificaram um aumento na temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima para curvas de DTG de compósitos contendo 1,0 e 2,5% em massa de NTC, mas para concentrações de 0,25 e 0,5% em massa de NTC não houve alteração em relação à matriz pura. Este resultado sugere que a partir de uma determinada concentração de nanotubos, a incorporação do aditivo altera a taxa de degradação dos segmentos rígidos presentes no TPUb. Para todos os compósitos observam-se alterações nas etapas correlacionados à decomposição da fase flexível do TPUb (T_2 e T_3), indicando que ocorreu uma mudança nos mecanismos de degradação destes segmentos. O aumento da quantidade de resíduo a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido ao aumento da concentração de aditivos, é observado para todos os compósitos.

Tabela 15 – Dados do processo de degradação térmica, obtidos através das curvas TG e DTG para os compósitos preparados por fusão.

<i>Amostra</i>	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	Pm_1 (%)	Pm_2 (%)	Pm_3 (%)	<i>Resíduo</i> $600\text{ }^\circ\text{C}$ (%)
TPU _b	321	361	403	20,0	16,1	55,5	7,8
1% NFC	323	404	451	21,8	53,8	7,9	16,2
3% NFC	330	402	473	20,4	51,4	8,6	18,0
1% NTC	316	380	449	19,4	56,0	9,6	13,7
3% NTC	334	----	382	22,3	----	66,0	14,0
1% NTCF	330	373	454	24,6	51,2	7,9	8,7
3% NTCF	331	----	394	20,9	----	63,9	14,0

* T_1 , T_2 , T_3 e T_4 são os picos de temperatura onde a degradação é máxima e Pm_1 , Pm_2 , Pm_3 e Pm_4 são as respectivas perdas de massa.

5.2.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As curvas de DSC para o TPU_a e compósitos contendo 3% em massa de NF, NTC e NTCF, ilustradas na Figura 37, mostram duas transições: a $-24,1\text{ }^\circ\text{C}$ e a $156,1\text{ }^\circ\text{C}$, correspondentes à transição vítrea (T_g) dos segmentos flexíveis e fusão cristalina dos segmentos rígidos da matriz de TPU_a.

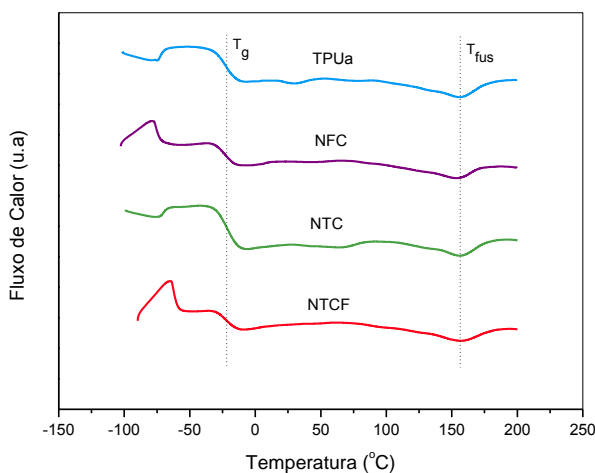


Figura 37 – Curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento, para os compósitos com 3% de aditivo condutor, preparados por solução.

A T_g , T_{fus} e entalpia de fusão (ΔH) para o TPUa e compósitos preparados por solução, com 3% em massa de aditivo, encontram-se representadas na Tabela 16. A incorporação dos aditivos na matriz de TPUa não alterou significativamente a sua T_g e T_{fus} . Entretanto, para entalpia de fusão (ΔH) observa-se um ligeiro aumento para os compósitos com NFC e NTCF e uma diminuição para os compósitos com NTC. Uma diminuição no valor era esperado com a adição de aditivo, uma vez que o aumento da quantidade de aditivos reduz a quantidade de TPU presente e, conseqüentemente a fração de fase cristalina no compósito. O aumento do valor de ΔH pode significar um maior ordenamento dos domínios rígidos^[99]. Por outro lado, a redução do ΔH abaixo do esperado para os compósitos contendo 3% NTC, pode ser justificada, pelo fato dos NTCs estarem mal dispersos na matriz de TPUa, conforme observado na micrografia de SEM-FEG(Figura 31 (b₂)). Desta forma a amostra analisada poderia conter maior concentração de nanotubos presentes na matriz.

Tabela 16 – Transições térmicas da segunda corrida de aquecimento, para o TPUa e compósitos com 3% em massa de aditivo condutor, preparados por solução.

<i>Amostra</i>	<i>T_g (ponto médio) (°C)</i>	<i>T_{fus} (pico) (°C)</i>	<i>ΔH (J/g)</i>
TPUa	-24,1	156,2	8,3
3% NFC	-22,9	154,0	9,7
3% NTC	-21,3	153,4	6,0
3% NTCF	-21,3	156,3	10,0

Os valores das propriedades térmicas obtidas a partir da segunda corrida de aquecimento (Figura 38) para o TPUB e compósitos processados por fusão com 3% em massa de aditivo encontram-se representadas na

Tabela 17. Através dos resultados verifica-se que a T_g diminui ligeiramente para os compósitos de TPUB/NFC e TPUB/NTC, e mantêm-se aproximadamente igual para os compósitos de TPUB/NTCF.

Observa-se para os compósitos de TPUB/NFC e TPUB/NTC a presença de duas transições endotérmicas que podem estar relacionadas com o ordenamento de longo alcance dos cristalitos dos segmentos rígidos^[109]. Segundo Frick^[110], em alguns casos, os segmentos rígidos do TPU possuem duas morfologias diferentes; cristalitos: tipo I e tipo II, apresentando múltiplos comportamentos de fusão. Os cristalitos dos segmentos rígidos, tipo I, estão relacionados com a menor separação de

fases; enquanto que os cristalitos dos segmentos rígidos, tipo II, são segmentos rígidos ligados a uma forte separação de fases.

O TPU usado neste trabalho possui predominantemente cristalitos do Tipo I. A presença de duas transições cristalinas nos compósitos de TPUb/NTC e TPUb/NFC pode ser justificada da seguinte maneira: durante o processamento por fusão os aditivos induzem uma separação de fases dos segmentos rígidos e flexíveis, permitindo a formação de cristalitos do tipo I e II.

Os compósitos TPUb/NTCF apresentaram redução da entalpia de fusão (ΔH) em relação ao TPUb puro, provavelmente devido à heterogeneidade da mistura, uma vez que os NTCF estão mal dispersos e distribuídos na matriz de TPU. Possivelmente a amostra analisada continha maior quantidade de aditivo incorporado ao TPUb, alterando significativamente o valor desta propriedade.

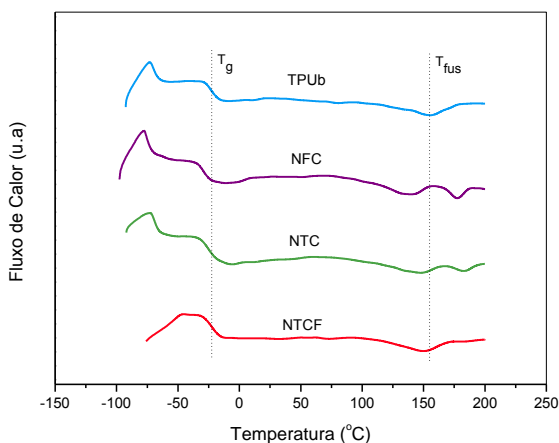


Figura 38 – Curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento, para os compósitos, com 3% em massa de aditivo condutor, preparados por fusão.

Tabela 17 – Transições térmicas da segunda corrida de aquecimento, para o TPUb e compósitos obtidos por fusão, com 3% em massa de aditivo condutor.

<i>Amostra</i>	T_g (ponto médio) ($^{\circ}C$)	T_{fus} (pico) ($^{\circ}C$)	ΔH (J/g)
TPUb	-22,9	154,8	7,6
3% NFC	-28,9	142,2/ 177,4	7,5/ 2,7
3% NTC	-25,6	146,2/ 183,0	4,2/ 0,9
3% NTCF	-21,7	149,7	5,3

5.2.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A Figura 39 ilustra os resultados das análises de DMA para a variação do módulo de armazenamento (E') (a) e $\text{Tan } \delta$ (b), do TPU e compósitos obtidos por solução.

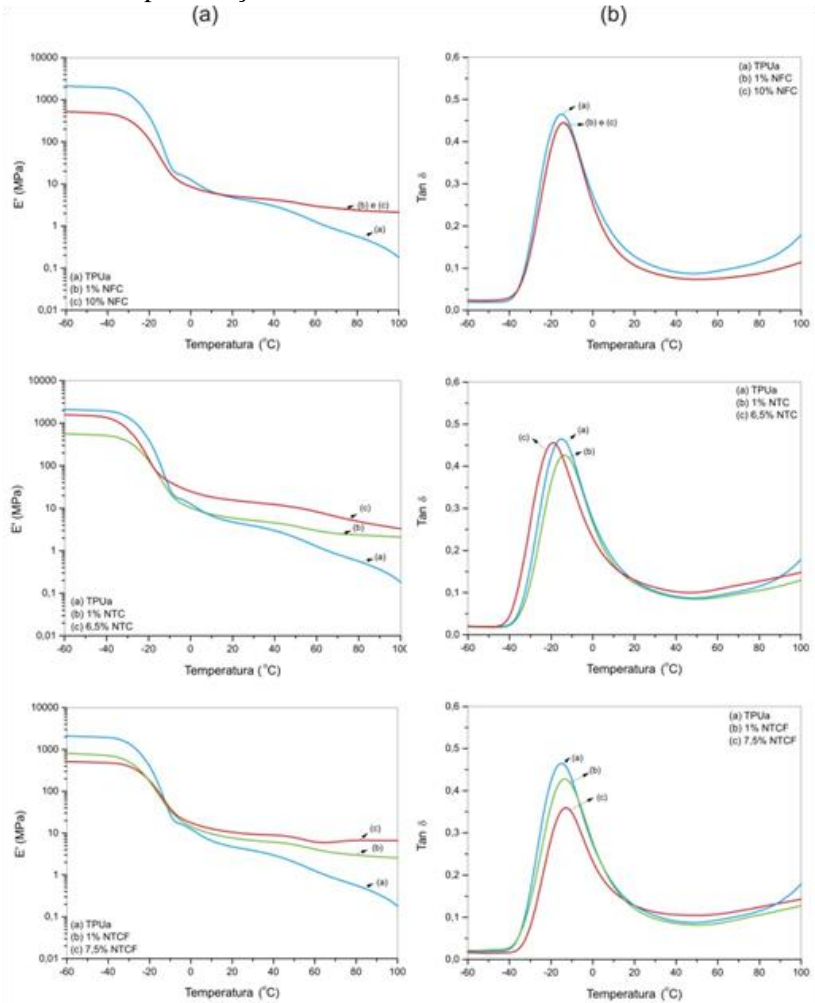


Figura 39 – Variação do módulo de armazenamento (a) e Tangente δ (b) em função da temperatura para o TPU e compósitos preparados por solução.

O módulo de armazenamento (E') (Figura 39a) aumenta com a incorporação dos aditivos para temperaturas superiores a 0°C , indicando que a rigidez do compósito é maior do que o TPUa, uma vez que os aditivos reduzem a mobilidade do segmento flexível. Porém, entre as temperaturas de -60 a 0°C ocorre uma diminuição significativa de E' com a incorporação dos aditivos condutores.

Na Figura 39b observa-se que não há um deslocamento significativo da tangente de perda ($\text{Tan } \delta$) dos compósitos em relação ao TPUa, evidenciando que os valores da T_g do TPUa não são alterados com a incorporação dos aditivos condutores, conforme mostrado na Tabela 18, exceto para os compósitos de TPUa/NTC (93,5/6,5) (m/m). A incorporação dos aditivos tende a reduzir a intensidade da $\text{Tan } \delta$, evidenciando um aumento de rigidez para todos os materiais compósitos.

Tabela 18 – Valores de T_g da fase flexível obtidos a partir da curva $\text{Tan } \delta$ para as amostras de TPUa.

<i>Amostra</i>	<i>T_g ($^\circ\text{C}$)</i>
TPUa	-16,8
1% NFC	-15,2
10% NFC	-15,1
1% NTC	-14,6
6,5% NTC	-20,7
1% NTCF	-14,0
7,5% NTCF	-14,2

A Figura 40 apresenta os resultados das análises de DMA para a variação do módulo de armazenamento (E') (a) e $\text{Tan } \delta$ (b), para o TPUb e compósitos preparados por fusão.

O módulo de armazenamento (Figura 40a) dos compósitos de TPUb/NFC e TPUb/NTC tendem a aumentar com a incorporação do aditivo condutor, para toda faixa de temperatura analisada, devido ao aumento de rigidez no material compósito, uma vez que os aditivos reduzem a movimentação molecular dos segmentos flexíveis do TPUb. Este fato não ocorreu para as amostras de TPUb/NFCF.

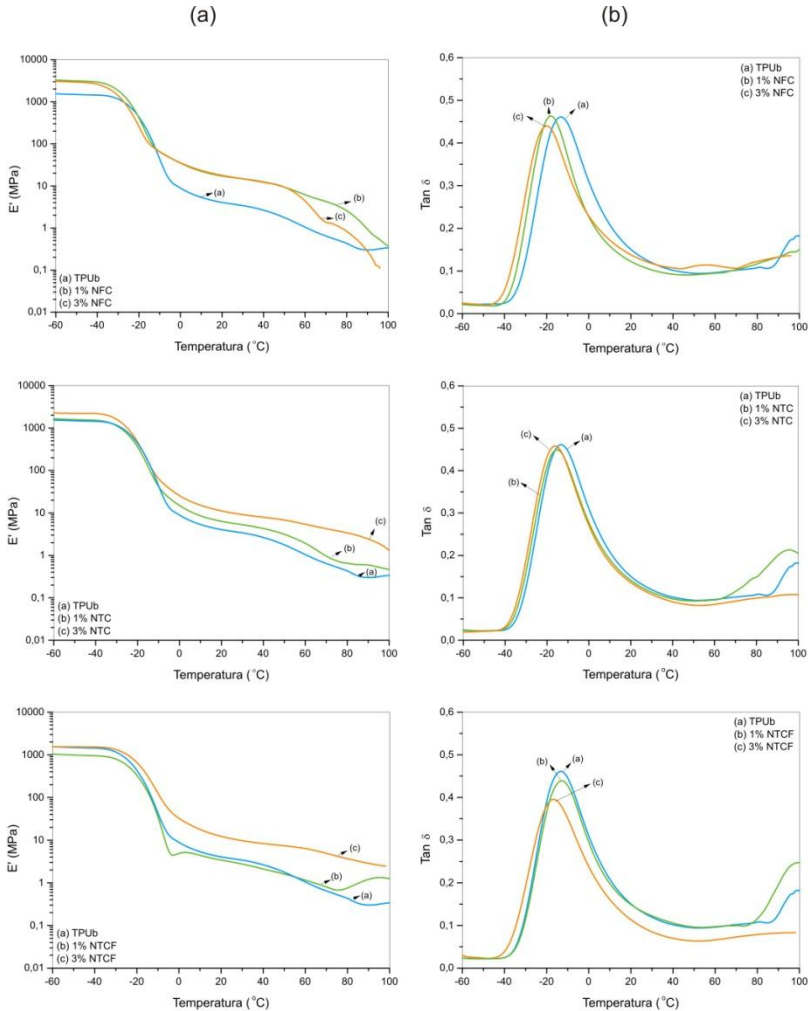


Figura 40 – Variação do módulo de armazenamento (a) e Tangente δ (b) em função da temperatura para o TPUb e compósitos obtidos por fusão.

A $\text{Tan } \delta$ (Figura 40b) apresentou um deslocamento para os compósitos em relação ao TPUb, indicando que os valores de T_g do TPUb são alterados com a incorporação dos aditivos condutores, conforme mostrado na Tabela 19, exceto para os compósitos de TPUb/NTC (99/1) (m/m) e TPUb/NTCF. Estes resultados sugerem que os compósitos com NFC, e NTC com 3% em massa, apresentam maior

interação com a matriz de TPUB do que os NTCF e NTC com 1% em massa, fato confirmado, através das análises de FT-IR e SEM-FEG, em que foi possível observar uma redução da razão entre as intensidades das bandas $I_{1700/1730}$ e maior dispersão do NFC e NTC (3% em massa) na matriz de TPUB, respectivamente. Para os compósitos com NTCF a razão entre as bandas $I_{1700/1730}$ não foi alterada e observaram-se grandes aglomerados mal distribuídos na matriz de TPUB.

Nota-se também, que a incorporação dos aditivos não altera significativamente a intensidade da $\text{Tan } \delta$, exceto para a amostra contendo 3% em massa de NTCF.

Tabela 19 – Valores de T_g da fase flexível obtidos a partir da curva $\text{Tan } \delta$ para as amostras de TPUB.

<i>Amostra</i>	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
TPUB	-15,0
1% NFC	-19,8
3% NFC	-21,8
1% NTC	-16,6
3% NTC	-19,0
1% NTCF	-14,6
3% NTCF	-17,1

5.2.6. Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica foi avaliada em função da concentração e tipo de aditivo condutor. A Tabela 20 apresenta os valores de condutividade elétrica para compósitos processados por solução com diferentes quantidades e tipos de aditivos. A matriz de TPU possui condutividade elétrica de $10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$, cujo valor está de acordo com o encontrado na literatura [38]. Conforme esperado, a incorporação de maior concentração de aditivo na matriz de TPU leva a um aumento significativo da condutividade elétrica dos compósitos, o que pode ser explicado através da teoria da percolação. Os valores de condutividade elétrica dos compósitos de TPUa/NFC (85/15) e TPUa/NTC (90/10) (m/m) aproximam-se dos valores encontrados para os aditivos condutores puros ($10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$).

Tabela 20 – Valores de condutividade para o TPU e compósitos preparados por solução.

<i>Sistema</i>	<i>Amostra</i>	<i>TPU (S/cm)</i>
TPU	TPUa	$(1,19 \pm 0,35) \times 10^{-12}$
	1% NF	$(5,22 \pm 0,11) \times 10^{-12}$
TPUa/NFC	3% NF	$(9,22 \pm 0,12) \times 10^{-12}$
	5% NF	$(5,80 \pm 0,91) \times 10^{-11}$
	7,5% NF	$(8,87 \pm 0,66) \times 10^{-8}$
	10% NF	$(6,51 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	15% NF	$(3,95 \pm 0,01) \times 10^{-1}$
	20% NF	$(7,40 \pm 0,09) \times 10^{-1}$
	0,5% NTC	$(2,50 \pm 0,49) \times 10^{-11}$
TPUa/NTC	1% NTC	$(1,54 \pm 0,19) \times 10^{-10}$
	2% NTC	$(1,54 \pm 0,20) \times 10^{-10}$
	3% NTC	$(1,54 \pm 0,20) \times 10^{-10}$
	5% NTC	$(2,18 \pm 0,91) \times 10^{-10}$
	6,5% NTC	$(6,34 \pm 0,09) \times 10^{-3}$
	7,5% NTC	$(1,04 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	10% NTC	$(1,78 \pm 0,02) \times 10^{-2}$
TPUa/NTCF	0,5% NTCF	$(2,02 \pm 0,36) \times 10^{-12}$
	1% NTCF	$(4,64 \pm 0,37) \times 10^{-12}$
	2% NTCF	$(6,85 \pm 0,23) \times 10^{-12}$
	3% NTCF	$(8,97 \pm 0,13) \times 10^{-12}$
	5% NTCF	$(3,59 \pm 0,33) \times 10^{-11}$
	6,5% NTCF	$(2,17 \pm 0,91) \times 10^{-9}$
	7,5% NTCF	$(1,07 \pm 0,22) \times 10^{-5}$
	10% NTCF	$(2,41 \pm 0,51) \times 10^{-5}$

O efeito da adição dos diferentes aditivos condutores na condutividade dos compósitos encontra-se representado na Figura 41. A variação da condutividade elétrica em função do aumento da concentração de aditivo para os compósitos de TPUa/NFC e TPUa/NTCF é semelhante, onde se observa que com até 3% em massa de aditivo, a condutividade é praticamente a mesma da matriz isolante. O aumento de condutividade elétrica pode ser visualizado para os compósitos de TPUa/NFC e TPUa/NTCF com concentrações de aditivos na faixa de 5 - 10% e 5 - 7,5% em massa, respectivamente. A partir destas concentrações, verifica-se que a condutividade aumenta à medida que se aumenta a concentração de NFC ou NTCF. Este fato ocorre devido ao aumento do número de contatos entre os aditivos, formando-se uma rede condutora na matriz do polímero isolante.

A condutividade elétrica dos compósitos de TPUa/NFC e TPUa/NTCF com de 10% em massa de aditivo condutor é da ordem de 10^{-3} e 10^{-5} S.cm⁻¹, respectivamente. Esta diferença de condutividade

elétrica pode ser explicada pela funcionalização dos NTC que possivelmente resultou na formação de menores quantidades de caminhos condutores espalhados na matriz de TPUa.

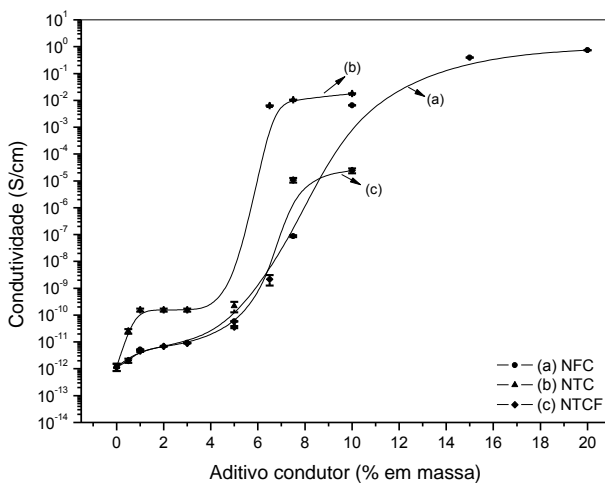


Figura 41 – Efeito da adição de aditivo condutor na condutividade elétrica dos compósitos preparados por solução.

Diferentemente dos demais compósitos, o TPUa/NTC possui dois limiares de percolação. O primeiro ocorre entre 0 e 1% de massa de NTC com aumento no valor de condutividade elétrica em duas ordens de grandeza, 10^{-12} S/cm para 10^{-10} S/cm, onde a condutividade se mantém constante em 5% em massa. Acima desta concentração, observa-se um segundo limiar de percolação entre 5 e 6,5% em massa de NTC, com um aumento de condutividade elétrica de sete ordens de grandeza. Para a concentração de 10% em massa de NTC é alcançado um valor máximo de 10^{-2} S/cm. O comportamento observado para os compósitos com NTC foi relatado por Wessling^[111], para misturas de poliuretano com polietileno glicol e negro de fumo. De acordo com a teoria proposta por Wessling^[111], o aumento da condutividade é considerado como uma transição de fases, onde a fase condutora é subitamente convertida de uma fase bem dispersa para uma fase aglomerada e distribuída, de maneira a formar caminhos condutores. Esta transição depende da interação entre o aditivo condutor e a matriz polimérica. Abaixo da concentração crítica, a fase condutora está completamente dispersa e

forma uma monocamada adsorvida na matriz polimérica. Acima da segunda concentração crítica, os contatos entre o aditivo condutor aumenta conduzindo a formação de uma rede condutora e, conseqüentemente, a condutividade elétrica dos compósitos aumenta significativamente.

A Tabela 21 apresenta os valores de condutividade elétrica dos compósitos processados por fusão com diferentes quantidades de aditivos. Assim como nos compósitos obtidos por solução, os compósitos processados por fusão apresentam aumento da condutividade elétrica com a adição de maior quantidade de aditivo condutor. Porém, para uma mesma concentração de aditivos, a condutividade elétrica destes compósitos é maior do que os preparados por solução. Este fato pode ser explicado devido à maior taxa de cisalhamento do processamento por fusão que favorece a formação de uma rede condutora na matriz do TPU.

Tabela 21 – Valores de condutividade para o TPUB e compósitos preparados por fusão.

<i>Sistema</i>	<i>Amostra</i>	<i>Condutividade (S/cm)</i>
TPU	TPUb	$(1,68 \pm 0,36) \times 10^{-12}$
	1% NFC	$(4,15 \pm 0,26) \times 10^{-9}$
TPUb/NFC	2% NFC	$(5,70 \pm 0,29) \times 10^{-8}$
	3% NFC	$(4,20 \pm 0,50) \times 10^{-3}$
	5% NFC	$(1,33 \pm 0,12) \times 10^{-2}$
	7% NFC	$(2,90 \pm 0,14) \times 10^{-2}$
	8% NFC	$(4,49 \pm 0,42) \times 10^{-2}$
	10% NFC	$(1,03 \pm 0,05) \times 10^{-1}$
	13% NFC	$(2,69 \pm 0,04) \times 10^{-1}$
	15% NFC	$(4,03 \pm 0,18) \times 10^{-1}$
TPUb/NTC	1% NTC	$(1,32 \pm 0,19) \times 10^{-7}$
	2% NTC	$(4,12 \pm 0,31) \times 10^{-7}$
	3% NTC	$(1,75 \pm 0,03) \times 10^{-2}$
	5% NTC	$(7,73 \pm 0,26) \times 10^{-2}$
	7% NTC	$(2,03 \pm 0,05) \times 10^{-1}$
	8% NTC	$(4,48 \pm 0,09) \times 10^{-1}$
TPUb/NTCF	10% NTC	$(4,56 \pm 0,07) \times 10^{-1}$
	1% NTCF	$(1,04 \pm 0,05) \times 10^{-5}$
	2% NTCF	$(1,68 \pm 0,06) \times 10^{-5}$
	3% NTCF	$(1,68 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
	5% NTCF	$(1,68 \pm 0,09) \times 10^{-4}$
	7% NTCF	$(1,68 \pm 0,09) \times 10^{-4}$
	10% NTCF	$(1,68 \pm 0,03) \times 10^{-4}$

A Figura 42 ilustra a variação da condutividade elétrica dos compósitos preparados por fusão em função da concentração dos aditivos condutores. Para todos os compósitos preparados por fusão observa-se um aumento da condutividade elétrica com a adição de baixas concentrações de aditivos, entre 1 a 3% em massa. Os valores de condutividade elétrica dos compósitos de TPUb/NFC (90/10) e TPUb/NTC (93/07) (m/m) são iguais aos valores encontrados para os aditivos condutores puros ($10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$). No entanto verifica-se que a condutividade elétrica do compósito de TPUb/NTCF atinge o valor máximo de 10^{-4} S/cm para 3% em massa de NTCF e assim se mantém até 10% em massa. Este mesmo resultado foi observado para os compósitos com NTCF processados em solução, sugerindo que a funcionalização pode reduzir o valor de condutividade elétrica dos compósitos.

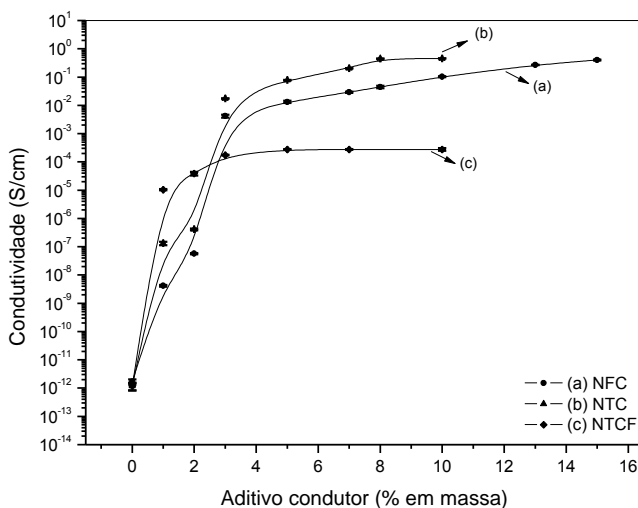


Figura 42 – Efeito da adição de aditivo condutor na condutividade dos compósitos preparados por fusão.

Os limiares de percolação para os compósitos preparados por solução e fusão foram obtidos a partir dos resultados experimentais de condutividade elétrica em função da concentração de aditivo condutor. Desta forma, foi traçada uma curva de $\log \sigma$ em função de $\log (f - f_p)$

para determinar a fração em massa de aditivo (f_p) correspondente ao limiar de percolação, e o expoente crítico (t) dos compósitos, como descrito na secção 3.4.1. O f_p foi obtido a partir da equação da reta com melhor coeficiente de correlação linear.

A Tabela 22 mostra a comparação dos limiares de percolação e expoentes críticos calculados para os compósitos com diferentes aditivos, preparados por solução e fusão. Observa-se que os compósitos preparados por solução apresentam maior valor de limiar (f_p) e maior expoente crítico (t) quando comparados com os respectivos compósitos obtidos por fusão. Como esperado, os compósitos obtidos por fusão apresentam menor limiar de percolação, fato também observado por R. Ou *et. al.* [88] para compósitos de PMMA/NF preparados por solução e fusão, onde foram encontrados limiares de percolação de 2,7 e 0,26% em volume de NF, respectivamente.

Tabela 22 – Dados experimentais do limiar de percolação para os compósitos preparados por solução e fusão.

<i>Aditivo</i>	<i>f_p (% massa)</i>	<i>Expoente crítico (t)</i>	<i>Coefficiente de correlação linear (R)</i>
<i>Solução</i>			
NFC	7,4	3,2	0,99
NTC	4,9	3,1	0,99
NTCF	6,4	1,7	0,99
<i>Fusão</i>			
NFC	1,9	3,1	0,99
NTC	1,9	2,1	0,99
NTCF	0,7	1,0	0,99

Menor expoente crítico significa que o número de contatos entre as partículas do aditivo e a quantidade de caminhos condutores formada é menor. O menor valor de t para os compósitos obtidos por fusão pode ser explicado pela exclusão do aditivo condutor durante o processo de mistura por fusão. Assim, à medida que decorre o processo de mistura, os aditivos tendem a formar um caminho preferencial, que resultará em um menor número de contatos e caminhos condutores [88]. Já no processo por solução os aditivos distribuem-se aleatoriamente, formando caminhos condutores, com concentração de aditivo consideravelmente maior do que a obtida para os compósitos obtidos por fusão (Figura 43).

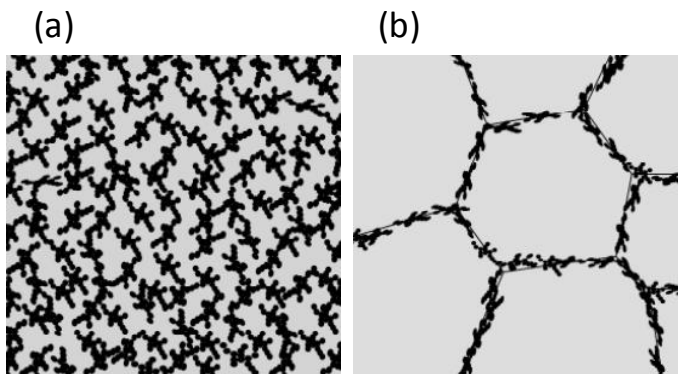


Figura 43 – Microestrutura esquemática para compósitos preparados por (a) solução e (b) fusão ^[88].

Os valores encontrados de t para os compósitos com NTCF podem ser explicados pela teoria clássica de percolação, que apresenta valores na faixa de 1,1 a 1,3 e 1,6 a 2,0, para sistemas bidimensionais e tridimensionais, respectivamente. No entanto, os valores de t para os compósitos com NFC e NTC obtidos por ambos os processos encontram-se na faixa de 2 a 4. Estes valores desviam da teoria clássica e são explicados por Levon *et al.* ^[82] como de múltipla percolação. Estes resultados estão de acordo com as análises de SEM-FEG, onde se pode observar que os aditivos condutores apresentam boa distribuição na matriz polimérica, exceto o compósito com NTCF obtido por fusão, onde são encontrados muitos aglomerados mal distribuídos.

Na literatura são encontrados diferentes valores de f_p e t , tanto para compósitos com NFC como com NTC, verificando-se que estes valores variam dependendo do modo de obtenção dos compósitos e da matriz polimérica utilizada ^[1, 4, 18-19, 24, 83, 112].

5.2.7. Eficiência de Blindagem Eletromagnética (EMI-SE)

A blindagem eletromagnética de um sistema pode ser medida e quantificada através da eficiência de blindagem (EB) que corresponde à soma dos fenômenos de reflexão e absorção, e representa a quantidade de radiação eletromagnética que é atenuada em um material ^[31, 113].

A eficiência de blindagem (EB) ou refletividade é dada em decibéis (dB) e pode ser definida em termos da relação entre a potência

da onda eletromagnética refletida (P_R) (após incidir no material) e incidente (P_I) (antes de incidir no material) ^[113] como descrita pela equação 10:

$$EB \text{ (dB)} = 10 \times \log P_R/P_I \text{ (10)}$$

A blindagem eletromagnética é influenciada pelas características do material ^[113], espessura do material e frequência de microondas, ^[31] e dependendo do material atenuador podem ser predominantes os fenômenos de absorção ou reflexão ^[113].

A condutividade elétrica está relacionada com a atenuação da radiação eletromagnética. Desta forma, à medida que a condutividade elétrica dos materiais aumenta a eficiência de blindagem também melhora ^[31]. Geralmente materiais com condutividades entre os 10^{-11} e 10^{-2} S/cm são adequados para aplicações em dissipação de carga eletrostática e 10^{-2} a 10^2 S/cm adequados para aplicações contra interferência eletromagnética ^[79].

A Figura 44 mostra que a eficiência de blindagem dos compósitos preparados em solução é independente da frequência, exceto para o compósito com 6,5% de NTC.

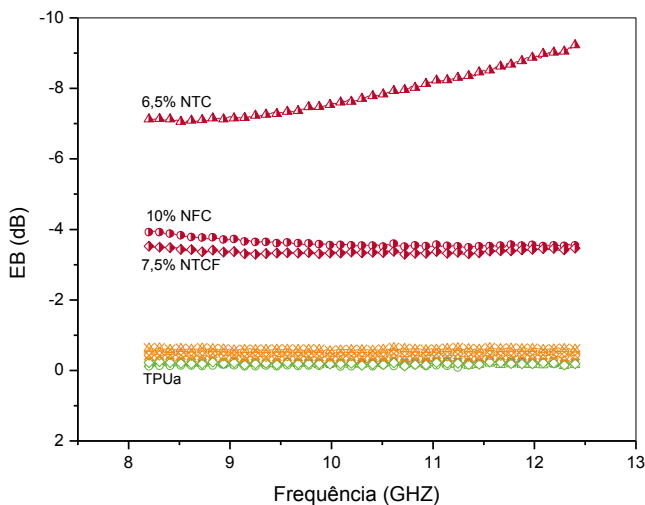


Figura 44 – Eficiência de blindagem em função da frequência, para os compósitos obtidos por solução, com 1, 3, 10% (NFC), 6,5% (NTC) e 7,5% (NTCF) em massa.

Observa-se também, que a EB aumenta com o aumento da concentração dos aditivos, devido ao aumento da condutividade elétrica dos compósitos e do número de interações dos aditivos com a radiação incidente.

A eficiência de blindagem para os compósitos TPU/NFC, TPU/NTC e TPU/NTCF, preparados por solução, pode ser observada através dos valores experimentais representados na Tabela 23.

Tabela 23 – Valores médios experimentais da refletividade e percentagem de absorção para os compósitos preparados por solução e respectivas condutividades.

<i>Sistema</i>	<i>Amostra</i>	<i>Valor médio de atenuação (dB)</i>	<i>Valor médio de Percentagem de absorção (%)</i>	<i>σ (S/cm)</i>
TPU	TPUa	$-0,20 \pm 0,03$	$4,58 \pm 0,66$	10^{-12}
TPUa/NFC	1% NF	$-0,13 \pm 0,02$	$3,10 \pm 0,45$	10^{-12}
	3% NF	$-0,24 \pm 0,02$	$5,41 \pm 0,54$	10^{-12}
	10% NF	$-3,61 \pm 0,11$	$56,47 \pm 1,11$	10^{-3}
TPUa/NTC	1% NTC	$-0,18 \pm 0,02$	$4,13 \pm 0,56$	10^{-10}
	3% NTC	$-0,60 \pm 0,02$	$12,85 \pm 0,41$	10^{-10}
	6,5% NTC	$-7,85 \pm 0,65$	$83,40 \pm 2,41$	10^{-3}
TPUa/NTCF	1% NTCF	$-0,19 \pm 0,02$	$4,32 \pm 0,55$	10^{-12}
	3% NTCF	$-0,42 \pm 0,02$	$9,13 \pm 0,50$	10^{-12}
	7,5% NTCF	$-3,37 \pm 0,05$	$53,99 \pm 0,57$	10^{-5}

A Figura 45 mostra que a eficiência de blindagem dos compósitos preparados por fusão é independente da frequência, exceto para os compósitos com 3 e 5% de NTC e 5% de NFC. A EB aumenta com aumento da concentração de aditivos exceto para os compósitos com NTCF. Este fato pode ser explicado, uma vez que a condutividade elétrica dos compósitos de TPUb/NTCF é praticamente a mesma para concentrações de 1 e 10% em massa de NTCF.

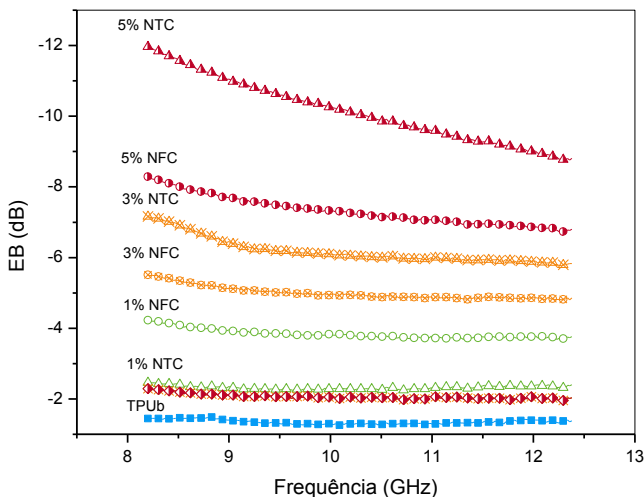


Figura 45 – Eficiência de blindagem em função da frequência, para os compósitos obtidos por fusão, com 1, 3 e 5% em massa de aditivo condutor.

A eficiência de blindagem para os compósitos TPU/NFC, TPU/NTC e TPU/NTCF, preparados por fusão, pode ser observada na Tabela 24 através dos resultados experimentais.

Tabela 24 – Valores médios experimentais da refletividade e percentagem de absorção para os compósitos preparados por fusão e respectivas condutividades.

Sistema	Amostra	Valor médio de atenuação (dB)	Valor médio de Percentagem de absorção (%)	σ (S/cm)
TPU	TPUb	$-1,37 \pm 0,03$	$26,68 \pm 1,03$	10^{-12}
TPUb/NFC	1% NF	$-3,83 \pm 0,13$	$56,62 \pm 1,22$	10^{-9}
	3% NF	$-4,99 \pm 0,18$	$68,31 \pm 1,26$	10^{-3}
	5% NF	$-7,31 \pm 0,40$	$81,33 \pm 1,67$	10^{-2}
TPUb/NTC	1% NTC	$-2,32 \pm 0,05$	$41,43 \pm 0,68$	10^{-7}
	3% NTC	$-6,18 \pm 0,35$	$75,81 \pm 1,85$	10^{-2}
	5% NTC	$-10,12 \pm 0,89$	$90,08 \pm 1,96$	10^{-2}
TPUb/NTCF	1% NTCF	$-2,06 \pm 0,07$	$38,41 \pm 1,19$	10^{-5}
	3% NTCF	$-2,06 \pm 0,07$	$38,46 \pm 1,19$	10^{-4}
	5% NTCF	$-2,06 \pm 0,07$	$37,84 \pm 0,98$	10^{-4}

Comparando-se as Tabelas 23 e 24 observam-se que os compósitos preparados por solução apresentam, para uma mesma concentração de aditivo, uma menor eficiência de blindagem eletromagnética quando comparados com os compósitos obtidos por fusão, o que já era esperado uma vez que estes apresentam maior condutividade elétrica. Devido à elevada razão de aspecto do NTC, para ambos os métodos de obtenção dos compósitos, os compósitos com NTC apresentam maior percentagem de atenuação.

No estudo de Mathur. *et al.* ^[27] com compósitos de PMMA/NTC e PS/NTC obtidos por solução e posteriormente prensados, obtiveram-se valores de EB de 18 e 17 dB, respectivamente, para concentrações de 10% em volume de NTC. No estudo de Kim *et al.* reportados por Mathur ^[27] com compósitos de PMMA/NTC foi encontrada uma eficiência de blindagem de 12 dB para 10% em massa de NTC. Assim, os valores obtidos de atenuação e radiação absorvida para os compósitos na faixa de frequências de 8 a 12 GHz indicam que os compósitos estudados são materiais promissores para aplicação em blindagem eletromagnética.

Observou-se que os compósitos preparados por solução são mais absorptivos da radiação eletromagnética que refletivos, já os compósitos preparados por fusão são mais refletivos (em Apêndice C). Este fato pode ser explicado devido à diferença entre as espessuras dos filmes que poderá influenciar nos fenômenos de absorção ou reflexão.

5.2.8. Análises Reológicas

O comportamento a baixas frequências durante as análises reológicas é muito sensível às mudanças nano e microestruturais de compósitos poliméricos com aditivos. O estado percolativo dos aditivos pode ser detectado por um aumento repentino no módulo de armazenamento (G') onde o material se torna menos dependente da frequência à medida que a concentração de aditivo aumenta, e na viscosidade complexa (η^*), onde o material se torna dependente da frequência ^[1, 4]. A Figura 46 (a) e (b) mostra a variação do módulo de armazenamento (G') e viscosidade complexa (η^*), respectivamente, medidos em função da frequência no estado fundido para o TPU e compósitos com os diferentes aditivos entre 1 e 5% em massa.

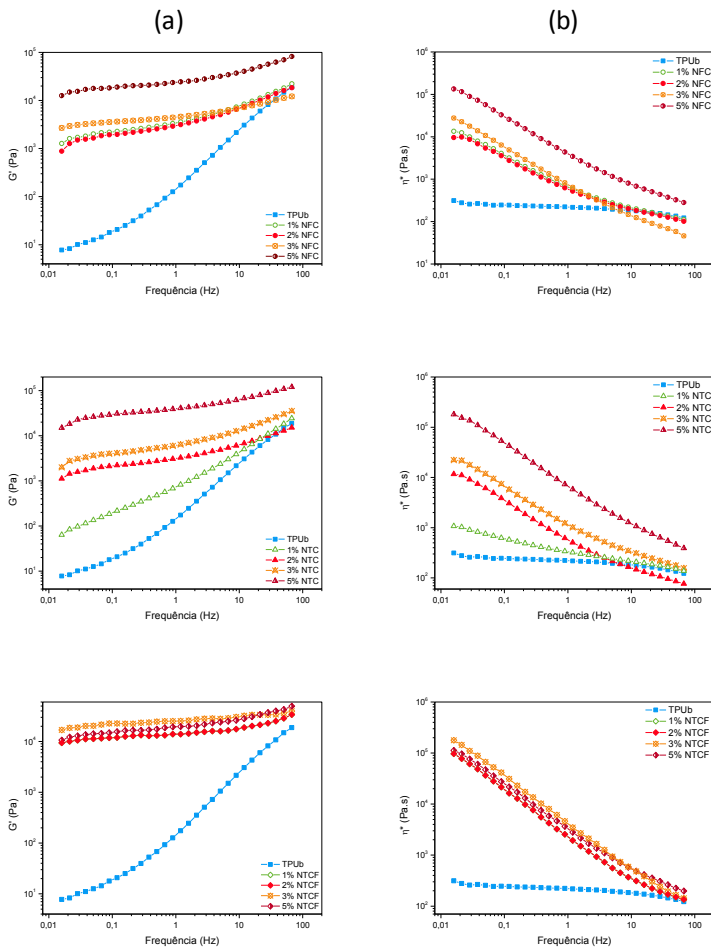


Figura 46 – Efeito da adição de aditivo condutor em função da frequência no módulo de armazenamento (G') (a) e viscosidade complexa (η^*) (b), a 190 °C, para o TPUb e compósitos preparados por fusão.

A partir da Figura 46 (a) (b) observa-se que a baixas frequências, o G' e η^* aumentam significativamente com a adição de aditivo para os compósitos com NFC, NTC e NTCF, indicando o início da formação de uma estrutura interligada. Estes aumentos abruptos indicam que os

compósitos de TPU/NFC e TPU/NTCF (99/01) e (95/05) (m/m), e compósitos de TPU/NTC (98/02) e (95/05) (m/m) apresentam um comportamento de um sólido elástico. A mesma tendência foi observada para a viscosidade complexa onde os compósitos com 5% em massa apresentam maiores valores de viscosidade.

A transição do estado de um fluido viscoso (polímero fundido) ($G'' > G'$) para o estado sólido elástico ($G' > G''$), a baixas frequências, pode ser observada quando G' se torna quase independente da frequência. Este comportamento pode ser atribuído à formação de uma rede percolada de aditivo, que restringe o movimento de longo alcance das cadeias poliméricas, aumentando G' [1, 29]. O módulo de perda (G'') apresenta uma tendência similar (encontra-se em Apêndice D). A formação da rede percolada aumenta o número de interfaces aditivo-aditivo e isto promove um aumento na resposta elástica (comportamento de sólido-elástico) e no comportamento de dissipação de energia (G'').

A viscosidade do TPU puro a baixas frequências é independente da frequência, apresentando um platô Newtoniano. Observa-se para os compósitos TPUb/NFC (99/01), TPUb/NTCF (99/01) e TPUb/NTC (98/02) (m/m) na região de baixas frequências uma inclinação mais acentuada, onde o platô Newtoniano desaparece, e as curvas de viscosidade dos compósitos desviam do comportamento do TPU puro. Este fato caracteriza um comportamento reológico de sólido elástico nestes materiais. Isto acontece devido às fortes interações aditivo-aditivo provenientes da formação de uma rede percolada nestes compósitos. Mudanças repentinas na viscosidade indicam que os compósitos atingiram o limiar, onde os aditivos impedem o movimento das moléculas do polímero e formam uma estrutura de rede [1, 29]. A mudança na viscosidade com o aumento da concentração de aditivo ocorre principalmente pela mudança abrupta de G' e G'' .

Os resultados obtidos para os compósitos com NTC são semelhantes aos trabalhos encontrados por Zhang *et al.* [1] e por Lee *et al.* [21] com NTC. Q. Zhang *et al.* [1] observaram para compósitos com PP/PEBD/NF um limiar de percolação reológico de 7,5% em massa.

O limiar de percolação reológico pode também ser identificado pelo inverso da $\tan \delta$ ($\tan \delta^{-1}$) em função da frequência [29], como mostra a Figura 47, onde um aumento na $\tan \delta^{-1}$ é uma medida de solidez dos compósitos. Observa-se um aumento significativo de $\tan \delta^{-1}$ a baixas frequências, confirmando os resultados obtidos anteriormente.

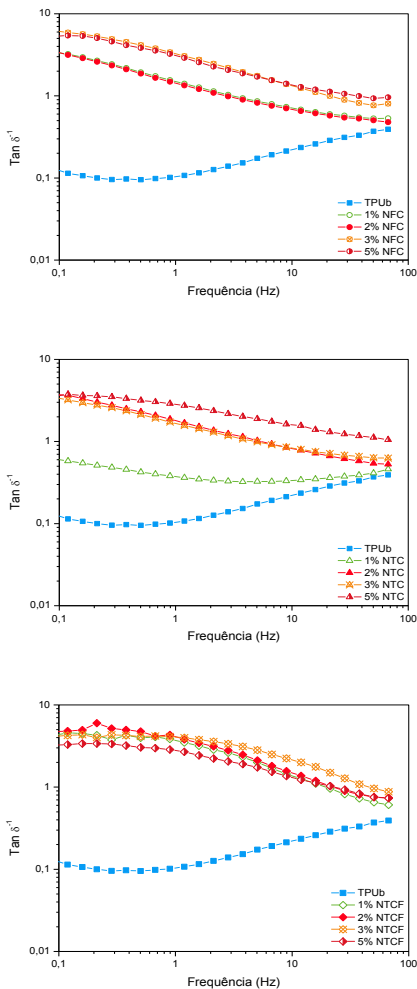


Figura 47 – Efeito da adição de aditivo condutor em função da frequência no inverso da tangente δ , a 190 °C, para o TPUb e compósitos preparados por fusão.

O limiar de percolação reológico para os compósitos pode ser determinado através da Equação 6 explicada na secção 3.4.2. Assim, a partir dos dados experimentais para uma frequência fixa de 10 rad/s (1,6 Hz), foi traçada a curva de $\log G'$ versus $\log (m - m_c)$ para determinar

a fração em massa (m_c) correspondente ao limiar de percolação reológico e o expoente crítico (t) para os compósitos.

A fração em massa (m_c) foi obtida a partir da equação da reta com melhor coeficiente de correlação linear. Os resultados obtidos para os diferentes compósitos encontram-se representados na Tabela 25.

O valor do limiar de percolação dos compósitos de TPU/NFC e TPU/NTCF foi de 1% em massa de aditivo, enquanto que para os compósitos de TPU/NTC foi de 0,01%, confirmando os resultados obtidos através da análise dos gráficos de G' , η^* e $\text{Tan } \delta^{-1}$. O baixo valor de m_c observado para o compósito de TPU/NTC pode ser explicado, pois as medidas reológicas foram feitas com apenas 4 amostras deste compósito, obtendo-se uma curva com apenas 3 pontos para o ajuste, o que pode gerar erros. O fato dos NTCs se encontrarem bastante aglomerados também pode influenciar no valor de G' , ou seja, quanto melhor a dispersão maior será o valor de G' encontrado, assim o valor de G' pode ser maior do que aquele encontrado.

Tabela 25 – Dados experimentais do limiar de percolação reológico para os compósitos preparados por fusão.

<i>Aditivo</i>	<i>m_c (% em massa)</i>	<i>Expoente crítico (t)</i>	<i>Coefficiente de correlação linear (R)</i>
NFC	1	1,32	0,92
NTC	0,01	2,08	0,98
NTCF	1	0,33	1

6. CONCLUSÕES

Neste estudo, compósitos poliméricos condutores de elastômero de poliuretano termoplástico (TPU), com diferentes concentrações de negro de fumo condutor (NFC), nanotubos de carbono puros (NTCs) e funcionalizados (NTCF) foram obtidos, através do método de mistura por solução e fusão.

A espectroscopia Raman mostrou que o tratamento químico dos nanotubos não altera o grau de desordem da estrutura cristalina desses materiais. A modificação superficial dos nanotubos pôde ser confirmada através das curvas de TG e DTG, onde se verificou uma perda de massa gradual com o aumento da temperatura, devido à perda dos grupos carboxílicos; e pela microscopia SEM-FEG, onde foi observada uma diminuição no tamanho dos aglomerados de NTCs.

A análise de GPC indicou uma diminuição nos valores da massa molar numérica (M_n) e ponderal (M_w) do TPU, sugerindo que ocorre a degradação do TPU durante o processamento por fusão. Entretanto, verificou-se que existem mudanças significativas na T_g , T_{fus} , estabilidade térmica, bem como nas propriedades viscoelásticas do TPU processado por fusão em relação ao TPU obtido por solução.

Os resultados de FTIR sugerem que a incorporação dos aditivos altera o grau de separação das fases flexível e rígida, exceto para os compósitos TPU/NTCF obtidos por fusão.

A análise de SEM-FEG mostrou que os aditivos encontram-se bem distribuídos na matriz de TPU, porém com formação de alguns aglomerados nos compósitos com NFC e NTC. A dispersão e distribuição dos NTCF na matriz de TPU para os compósitos de TPUa/NTCF preparados por solução é melhor do que os preparados por fusão (TPUb/NTCF).

A incorporação de aditivos na matriz de TPU não exerceu influência significativa nos valores de T_g , T_{fus} e estabilidade térmica inicial dos compósitos obtidos em solução. Porém, foram observadas pequenas variações na entalpia de fusão e mudanças significativas no mecanismo de degradação dos segmentos flexíveis do TPU. Por outro lado, os compósitos obtidos por fusão apresentaram variações nos valores da T_g em relação ao TPU puro, exceto para o compósito com NTCF. Observou-se que, para os compósitos obtidos por fusão com NFC e NTC, existiram mudanças de comportamento nas curvas de DSC na região de transição endotérmica referente aos segmentos rígidos da

cadeia de TPU. O mecanismo de degradação e estabilidade térmica da matriz de TPU também foi alterado com a incorporação dos aditivos.

O aumento da concentração de aditivos condutores na matriz de TPU contribui para o aumento da condutividade elétrica e atenuação de ondas eletromagnéticas para todos os compósitos obtidos neste trabalho, indicando que estes materiais têm grande potencial para serem utilizados em aplicações de dissipação de carga eletrostática e proteção contra interferência eletromagnética. Os valores de atenuação para os compósitos obtidos por fusão são maiores do que os encontrados nos compósitos obtidos por solução, e para ambos os métodos de obtenção o compósito com NTC apresentam maior percentagem de atenuação, devido à sua elevada razão de aspecto.

As propriedades reológicas dos compósitos obtidos por fusão aumentaram significativamente em relação ao TPU puro. Os limiares de percolação reológicos, calculados através da equação da lei de potência, são significativamente menores que os limiares de percolação elétricos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De forma a complementar o estudo desenvolvido sugere-se as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- ✓ Caracterizar quimicamente o TPU e os aditivos através, de análises de RMN;
- ✓ Utilizar TPU à base de poliéster e analisar a influência da matriz polimérica nas propriedades elétricas dos compósitos;
- ✓ Utilizar um surfactante nas misturas preparadas por solução, de modo a melhorar a dispersão dos aditivos na matriz polimérica;
- ✓ Aprimorar os parâmetros de processamento dos compósitos obtidos por solução e fusão;
- ✓ Realizar análises de difração e espalhamento de raios X para avaliar de forma mais precisa o estado de dispersão dos aditivos na matriz polimérica, cristalinidade do TPU e compósitos e a existência de polimorfismo nos compósitos com NFC e NTC obtidos por fusão;
- ✓ Estudar a estabilidade térmica do TPU e compósitos em atmosfera oxidativa para comparar com os resultados obtidos em nitrogênio, e se possível acoplar um FTIR;
- ✓ Estudar a eficiência de blindagem para os compósitos com 10 % em massa de NTC e 15% em massa de NFC;
- ✓ Realizar análises de DSC variando a concentração dos aditivos, de modo a avaliar a influência da concentração destes nas propriedades térmicas;
- ✓ Obter compósitos por fusão com concentrações abaixo de 1 % em massa para assim, realizar análises reológicas a fim de determinar com mais precisão o limiar de percolação elétrico e reológico;

8. REFERÊNCIAS

1. Zhang, Q.; Xiong, H.; Yan, W.; Chen, D.; Zhu, M. Electrical conductivity and rheological behavior of multiphase polymer composites containing conducting carbon black. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, p. 2090-2097, 2008.
2. Feller, J. F.; Chauvelon, P.; Linossier, I.; Glouannec, P. Characterization of electrical and thermal properties of extruded tapes of thermoplastic conductive polymer composites (CPC). **Polymer Testing**, v. 22, p. 831-837, 2003.
3. Thongruang, W.; Spontak, R. J.; Balik, C. M. Bridged double percolation in conductive polymer composites: an electrical conductivity, morphology and mechanical property study. **Polymer**, v. 43, p. 3117-3725, 2002.
4. Zhang, Q.; Rastogi, S.; Chen, D.; Lippits, D.; Lemstra, P.J. Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique. **Carbon**, v. 44, p. 778-785, 2006.
5. Santos, M. A.; Mattoso, L. H. C.; Defácio, R.; Avlyanov, J. Compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 126-134, 2001.
6. Naficy, S.; Garmabi, H. Study of the effective parameters on mechanical and electrical properties of carbon black filled PP/PA6 microfibrillar. **Compositess Science and Technology**. v. 67, p. 3233-3241, 2007.
7. Etika, K. C.; Liu, L.; Hess, L. A.; Grunlam, J. C. The influence of synergitic stabilization of carbon black and clay on the electrical and mechanical properties of epoxy composites. **Carbon**, v. 47, p. 3128-3136, 2009.
8. Al-Saleh, M. H.; Sundararaj, U. Nanostructured carbon black filled polypropylene/polystyrene blends containing styrene-butadiene-

- styrene copolymer: Influence of morphology on electrical resistivity. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1931-1939, 2008.
9. Hao, X.; Gai, G.; Yang, Y.; Zhang, Y.; Nan, C. Development of the conductive polymer matrix composites with low concentration of the conductive filler. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, p. 15-19, 2008.
 10. Leyva, M. E.; Barra, G. M. O.; Moreira, A. C. F.; Soares, B. G. Electric, dielectric, and dynamic mechanical behavior of carbon black/ styrene-butadiene-styrene composites. **Journal of Polymer Science: Part B. Polymer Physics**, v. 41, p. 2983-2997, 2003.
 11. Soares, B. G.; Ferreira, A. J. B.; Júnior., S C. Condutividade elétrica de misturas de poliestireno/polibutadieno e poliestireno/copolímero em bloco de estireno-butadieno contendo negro de fumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 61-66, 1998.
 12. Markov, A.; Fiegler, B.; Schulte, K. Electrical conductivity of carbon black/fibres filled glass-fibre-reinforced thermoplastic composites. **Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, p. 1890-1395, 2006.
 13. Huang, J. Carbon Black filled conducting polymers and polymer blends. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, p. 299-313, 2002.
 14. Chen, L.; Pang, X.; Yu, Z. Study on polycarbonate/multi-walled carbon nanotubes composite produced by melt processing. **Materials Science and Engineering A**, v. 457, p. 287-291, 2007.
 15. Barus, S.; Zanetti, M.; Bracco, P.; Musso, S.; Chiodoni, A.; Tagliaferro, A. Influence of MWCNT morphology on dispersion and thermal properties of polyethylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 756-762, 2010.
 16. Koerner, H.; Liu, W.; Alexander, M.; Mirau, P.; Dowty, H.; Vaia, R. A. Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 4405-4420, 2005.

17. Boubakri, A.; Haddar, N.; Elleuch, K.; Bienvenu, Y. Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane. **Materials and Design**, v. 31, p. 4194-4201, 2010.
18. Han, M. S.; Lee, Y. K.; Lee, H. S.; Yun, C. H.; Kim, W. N. Electrical, morphological and rheological properties of carbon nanotubes composites with polyethylene and poly(phenylene sulfide) by melt mixing. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 4649-4656, 2009.
19. Dai, K.; Xu, X.; Li, Z. Electrical conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution. **Polymer.**, v. 48, p. 849-859, 2007.
20. Lisunova, M. O.; Mamunya, Y. P.; Lebovka, N. I.; Melezhyk, A. V. Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 949-958, 2007.
21. Lee, S. H.; Cho, E.; Jeon, S. H.; Youn, J. R. Rheological and electrical properties of polypropylene composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and compatibilizers. **Carbon**, v. 45, p. 2810-2822, 2007.
22. Kanbur, Y. Electrical and mechanical properties of polypropylene/carbon black composites. **Reinforced Plastics and Composites**, v. 28, p. 2251-2260, 2009.
23. Pötschke, P.; Bhattacharyya, A. R.; Janke, A. Carbon nanotube-filled polycarbonate composites produced by melt mixing and their use in blends with polyethylene. **Carbon**, v. 42, p. 965-969, 2004.
24. Pötschke, P.; Abdel-Goad, M.; Alig, I.; Dudkin, S.; Lellinger, D. Rheological and dielectric characterization of the melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotubes composites. **Polymer**, v. 45, p. 8863-8870, 2004.
25. Wu, T.; Chen, E. Preparation and characterization of conductive carbon nanotube-polystyrene nanocomposites using latex

- technology. **Composites Science and Technology**, V. 68, p. 2254-2259, 2008.
26. Farfán, R. S. J.; López, S. H.; Barrera, G. M.; López, M. A. C.; Santiago, E. V. Electrical characterization of polystyrene-carbon black composites. **Phys. Stat. Sol.**, v. 2, p. 3762-3765, 2005.
 27. Mathur, R. B.; Pande, S.; Singh, B. P.; Dhami, T. L. Electrical and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced PMMA and PS composites. **Polymer Composites**, v. 29, p. 717-727, 2008.
 28. Pham, G. T.; Park, Y.; Liang, Z.; Zhang, C.; Wang, B. Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotubes films for strain sensing. **Composites: Part B: Engineering**, v. 39, p. 209-216, 2008.
 29. McClory, C.; McNally, T.; Baxendale, M.; Pötschke, P.; Blau, W.; Ruether, M. Electrical and rheological percolation of PMMA/MWCNT nanocomposites as a function of CNT geometry and functionality. **European Polymer Journal**, v. 46, p. 854-868, 2010.
 30. Elimat, Z. M. AC electrical conductivity of poly(methylmethacrylate)/carbon black composite. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, p. 2824-2828, 2006.
 31. Huang, Y.; Yuen, S.; Ma, C. M.; Chuang, C.; Yu, K.; Teng, C.; Tien, H.; Chiu, Y.; Wu, S.; Liao, S.; Weng, F. Morphological, electrical, electromagnetic interference (EMI) shielding, and tribological properties of functionalized multi-walled carbon nanotube/poly methyl methacrylate (PMMA) composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1991-1996, 2009.
 32. Allaoui, A.; Bai, S.; Cheng, H. M.; Bai, J. B. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 1993-1998, 2002.
 33. Bryning, M. B.; Islam, M. F.; Kikkawa, J. M.; Yodh, A. G. Very low conductivity threshold in bulk isotropic single-walled carbon

- nanotube-epoxy composites. **Advanced Materials**, v. 17, p. 1186-1191, 2005.
34. Bauhofer, W.; Kovacs, J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1486-1498, 2009.
 35. Sandler, J. K. W.; Kirk, J. E.; Kinloch, I. A.; Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. **Polymer**, v. 44, p. 5893-5899, 2003.
 36. Zhang, R.; Dowden, A.; Deng, H.; Baxendale, M.; Peijs, T. Conductive network formation in the melt of carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composite. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1499-1504, 2009.
 37. Lavall, R. L.; Sales, J. A.; Borges, R. S.; Calado, H. D. R.; Machado, J. C.; Windmöller, D.; Silva, G. G.; Lacerda, R. G.; Ladeira, L. O. Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. **Química Nova**, v. 33, p. 133-140, 2010.
 38. Xiong, C.; Zhou, Z.; Xu, W.; Hu, H.; Zhang, Y.; Dong, L. Polyurethane/carbon black composites with high positive temperature coefficient and low critical transformation temperature. **Carbon**, v. 43, p. 1788-1792, 2005.
 39. Hunley, M. T.; Pötschke, P.; Long, T. E. Melt dispersion and electrospinning of non-functionalized multiwalled carbon nanotubes in thermoplastic polyurethane. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, p. 2102-2106, 2009.
 40. Li, F.; Qi, L.; Yang, J.; Xu, M.; Luo, X.; Ma, D. Polyurethane/conducting carbon black composites: structure, electric conductivity, strain recovery behavior, and their relationships. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 75, p. 68-77, 2000.
 41. Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. William Andrew Publishing Inc. New York, 2007.

42. Brydson, J. A. **Rubbery Materials and Their Compounds**. Elsevier Science Publishers. London, 1988.
43. Oertel, G. **Polyurethane Handbook**. Hanser. New York, 1993.
44. Crawford, D. M.; Bass, R. G.; Haas, T. W. Strain effects on thermal transitions and mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers. **Thermochemica Acta**, v. 323, p. 53-63, 1998.
45. Qi, H. J.; Boyce, M. C. Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes. **Mechanics of Materials**, v. 37, p. 817-839, 2005.
46. Lu, Q. W.; Hernandez-Hernandez M. E.; Macosko C. W. Explaining the abnormally high flow activation energy of thermoplastic polyurethanes. **Polymer**, v. 44, p. 3309-3318, 2003.
47. Howard, G. T. Biodegradation of polyurethane: a review. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v.49, p. 245-252, 2002.
48. Nakajima-Kambe, T.; Shigeno-Akutsu, Y.; Nomura, N.; Onuma, F.; Nakahara, T. Microbial degradation of polyurethane, polyester polyurethanes and polyether polyurethanes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 51, p. 134-140, 1999.
49. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B. **Organic Chemistry**. J. Wiley. New York, 2008.
50. Cervantes, J. M.; Espinosa, J. I. M.; Cauich-Rodríguez, J. V.; Ávila-Ortega, A.; Vázquez-Torres, H.; Marcos-Fernández, A; Róman, J. S. TGA/FTIR studies of segmented aliphatic polyurethane and their nanocomposites prepared with commercial montmorillonites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 1666-1677, 2009.
51. Vilar, D. W.; **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Vilar Consultoria, Rio de Janeiro, 2002.
52. Vicentini, D. S. **Preparação e caracterização de blendas de Pani/TPU condutoras de eletricidade**. (Dissertação de Mestrado). Florianópolis, UFSC, 2006.

53. Sánchez-Adsuar, M. S. Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.20, p. 291-298, 2000.
54. Kroto, H. W.; Heath, J. R. O'brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C₆₀ – buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.
55. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
56. Schwob, Y.; Walker Jr, P. L.; Thrower, P. A. **Acetylene black: manufacture, properties, and applications. In: Chemistry and Physics of Carbon.** Marcel Dekker. New York, 1979.
57. Dresselhaus M. S **Carbon nanotubes: Synthesis Structure, Properties, and Applications.** Springer. New York, 2001.
58. Sánchez-González, J.; Macías-García, A.; Alexandre-Franco, M. F.; Gómez-Serrano, V. Electrical conductivity of carbon blacks under compression. **Carbon**, v. 43, p. 741-747, 2005.
59. Wang, M.; Gray, C. A.; Reznick, S. A.; Mahmud, K.; Kutsovsky, Y. Carbon Black. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, v.4, p. 761-803, 2003.
60. Saron, C.; Felisberti, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química Nova**, v. 29, 2006.
61. Al-Saleh, M. H.; Uttandaraman, S. An innovative method to reduce percolation threshold of carbon black immiscible polymer blends. **Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 284-293, 2008.
62. http://people.seas.harvard.edu/~cosuji/colloidal_aggregation.html, acesso em 14 de setembro de 2009.
63. Pantea, D.; Darmstadt, H.; Kaliaguine, S.; Roy, C. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. **Applied Surface Science**, v. 217, p. 181-193, 2003.

64. Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899-1912, 2001.
65. Ferreira, H. S.; Range M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, p. 1860-1870, 2009.
66. Colemam, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K. Small but Strong: A review of mechanical properties of carbon nanotubes-polymer composites. **Carbon**, v. 44, p. 1624-1652, 2006.
67. Popov, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering R**, v. 43, p. 61-102, 2004.
68. Green, M. J.; Behabtu, N.; Pasquali, M.; Adams, W. W. Nanotubes as polymers. **Polymer**, v. 50, p. 4979-4997, 2009.
69. Endo, M.; Iijima, S.; Dresselhaus, M. S. **Carbon Nanotubes**. Pergamon. New York, 1996.
70. K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui. **The Science and Technology of Carbon Nanotubes**. Elsevier. New York, 1999.
71. Filho, A. G. S.; Fagan, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, p. 1695-1703, 2007.
72. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Satio, R.; Jorio, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, p. 47-99, 2005.
73. Kuchibhatla, S. V. N. T.; Karakoti, A. S.; Bera, D.; Seal, S. One dimensional nanostructured materials, **Progress in Materials Science**, v. 52, p. 699-913, 2007.
74. Santos, A. R. **Síntese de nanocompósitos de polipropileno com catalisadores metalocênicos suportados em argilas**. (Dissertação de Mestrado). Rio de Janeiro, UFRJ, 2006.

75. Cota, A. P. O. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretanas elastoméricas rígidas obtidas a partir de fontes renováveis.** (Tese de doutorado). Porto Alegre, UFRS, 2007.
76. Carmona, F.; Ravier, J. Electrical properties and mesostructure of carbon black-filled polymers. **Carbon**, v. 40, p. 151-156, 2002.
77. San, K. P.; Chaki, Y. K.; Khastgir, D. Electrical and mechanical properties of conducting carbon black filled composites based on rubber and rubber blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 887-895, 1999.
78. Krause B.; Pötschke, P.; Häußler. Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1505-1515, 2009.
79. <http://www.rtpcompany.com/products/conductive/index.htm>, acesso em 21 de Julho de 2010.
80. Silva, M. J. **Preparação e caracterização elétrica do compósito de poliuretano/negro de fumo.** (Dissertação de Mestrado). São Paulo, UEP, 2009.
81. Kinler, P. J.; Liu, J.; Ding, Y.; Graham, C. R.; Remsen, E. E. Emulsion polymerization process for organically soluble and electrically conducting polyaniline. **Macromolecules**, v. 31, p. 1735-1744, 1998.
82. Levon, K.; Margolina, A.; Patashinsky, A. Z. Multiple percolation in conducting polymer blends. **Macromolecules**, v. 26, p. 4061-4063, 1993.
83. Bokobza, L. Mechanical electrical and spectroscopic investigations of carbon nanotubes-reinforced elastomers. **Vibrational Spectroscopy**, v. 51, p. 52-59, 2009.
84. Knackstedt, M. A.; Roberts, A. P. Morphology and macroscopic properties of conducting polymer blends. **Macromolecules**, v. 29, p. 1369-1371, 1996.

85. Stauffer, D.; Aharony, A. **Introduction to percolation theory**. Taylor and Francis, London, 1992.
86. Huang, J.; Wu, C. Processability, mechanical properties, and electrical conductivities of carbon black-filled ethylene-vinyl acetate copolymers. **Advances in Polymer Technology**, v. 19, p. 132-139, 2000.
87. Jin, S. H.; Choi, D. K.; Lee, D. S. Electrical and rheological properties of polycarbonate/multiwalled carbon nanotube nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, vs. 313–314, p. 242–245, 2008.
88. Ou, R; Gupta. S.; Parker, C. A.; Gerhardt, R. A. Fabrication and Electrical conductivity of poly(methyl methacrylate) (PMMA)/carbon black (CB) composites: comparison between an ordered carbon black nanowire-like segregated structure and a randomly dispersed carbon black nanostructure. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 22365-22373, 2006.
89. Osório, A. G.; Silveira, I. C. L.; Bueno, V. L.; Bergmann, C. P. H₂SO₄/HNO₃/HCl - Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2483-2489, 2008.
90. Giroto, E. M.; Santos, I.A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, p. 639-647, 2002.
91. Käfer, K. A. **Obtenção e caracterização de compósitos de poli (éter-éter-cetona) sulfonado/níquel fósforo com condução protônica e elétrica**. (Dissertação de Mestrado). Florianópolis, UFSC, 2010.
92. Bystrzejewski, M.; Huczko, A.; Lange, H.; Gemming, T.; Büchner, B.; Rummeli, M. H. Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 345, p. 138-142, 2010.

93. Jawhari, T.; Roid, A.; Casado, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. **Carbon**, v. 33, p. 1561-1565, 1995.
94. Shi, J.; Yang, B.; Goh, S. H. Covalent functionalization of multiwalled carbon nanotubes with poly(styrene-co-acrylonitrile) by reactive melt blending. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 1002-1008, 2009.
95. Shanmugaraj, A. M.; Bae, J. H.; Lee, K. Y.; Noh, W. H.; Lee, S. H.; Ryu, S. H. Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 1813-1822, 2007.
96. Wang, H.; Aubuchon, S. R.; Thompson, D. G.; Osborn, J. C.; Marsh, A. L.; Nichols, R. W.; Schoonover, J. R.; Palmer, R. A. Temperature-dependent dynamic mechanical analysis-fourier transform infrared study of a poly(ester urethane) copolymer. **Macromolecules**, v. 35, p. 8794-8801, 2002.
97. Wang, X.; Luo, X.; Wang, X. Study on blends of thermoplastic polyurethane and aliphatic polyester: morphology, rheology, and properties as moisture vapor permeable films. **Polymer Testing**, v. 24, p. 18-24, 2005.
98. Lee, Y.; Kang, B.; Kim, H.; Yoo, H.; Kim, J.; Huh, J.; Jung, Y.; Lee, D. Effect of hot pressing/melt mixing on the properties of thermoplastic polyurethane. **Macromolecular Research**, v. 17, p. 616-622, 2009.
99. Dan, C. H.; Lee, M. H.; Kim, Y. D.; Min, B. H.; Kim, J. H. Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 6718-6730, 2006.
100. Lee, S.; Chen, C.; Wang, C.; Huang, Y. The effect of EPIDA units on the conductivity of poly(ethylene glycol)-4,4'-diphenylmethane diisocyanate-EPIDA polyurethane electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 669-677, 2003.

101. Digar, M.; Wen, T. Role of PVME on the ionic conductivity and morphology of a TPU based electrolyte. **Polymer**, v. 42, p. 71-81, 2001.
102. Trovati, G.; Sanches, E. A.; Neto, S. C.; Mascarenhas, Y. P.; Chierice, G. O. Characterization of PU resins by FTIR, TGA and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 263-268, 2010.
103. Xia, H.; Song, M. Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites. **Soft Matter**, v. 1, p. 386-394, 2005.
104. Herrera, M.; Matuschek, G.; Kettrup, A. Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI. **Polymer Degradation**, v. 78, p. 323-331, 2002.
105. Pattanayak, A.; Jana, S. C. Thermoplastic polyurethane of reactive silicate clays: effects of soft segments on properties. **Polymer**, v. 46, p. 5183-5193, 2005.
106. Li, J.; Tong, L.; Fang, Z.; Gu, a.; Xu, Z. Thermal degradation behavior of multi-walled carbon nanotubes/polyamide 6 composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2046-2052, 2006.
107. Xiong, J.; Zheng, Z.; Qin, X.; Li, M.; Li, H.; Wang, X. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite. **Carbon**, v. 44, p. 2701-2707, 2006.
108. Mondal, S.; Hu, J. L. Thermal degradation study of functionalized mwnt reinforced segmented polyurethane membrane. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 38, p. 261-271, 2006.
109. Bistričić. L.; Baranovic, G.; Leskovac. M.; Bajsić, E. G. Hydrogen bonding, and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethanes-silica nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 46, p. 1975-1987, 2010.
110. Frick, A.; Rochman, A. Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). **Polymer Testing**, v. 23, p. 413-417, 2004.

111. Wessling, B. Electrical conductivity in heterogeneous polymer systems. V (1): Further experimental evidence for a phase transition at the critical volume concentration. **Polymer Engineering Science**, v 31, p. 1200-1206, 1991.
112. Pedroni, L. G.; Soto-Oviedo, M. A.; Rosolen, J. M.; Felisberti, M. I.; Nogueira, A. F. Conductivity and mechanical properties of composites based on mwcnts and styrene-butadiene-styrene blocktm copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 3241-3248, 2009.
113. Lossa, M. M. **Materiais poliméricos aplicados à blindagem eletromagnética na faixa das microondas**. (Seminário de Doutorado). Rio de Janeiro. UFRJ, 2010.

APÊNDICE A – Determinação da Massa Molar

Tabela A 1 – Valores da Massa Molar obtidos por GPC para o TPU processado por solução (TPUa) e fusão (TPUb)

Amostra	Massa Molar Ponderal Média (M_w) (g/mol)	Massa Molar Numérica Média (M_n) (g/mol)
TPUa	150122	60797
TPUb	83257	35060

APÊNDICE B – Infravermelho

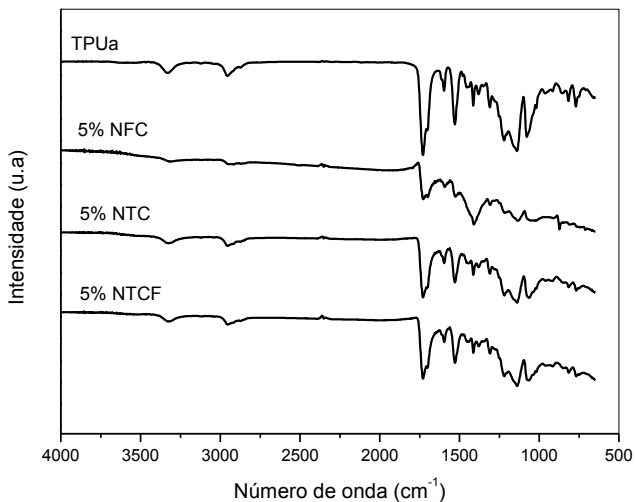


Figura B 1 - Espectro de infravermelho para o TPUa e compósitos com 5% de aditivo

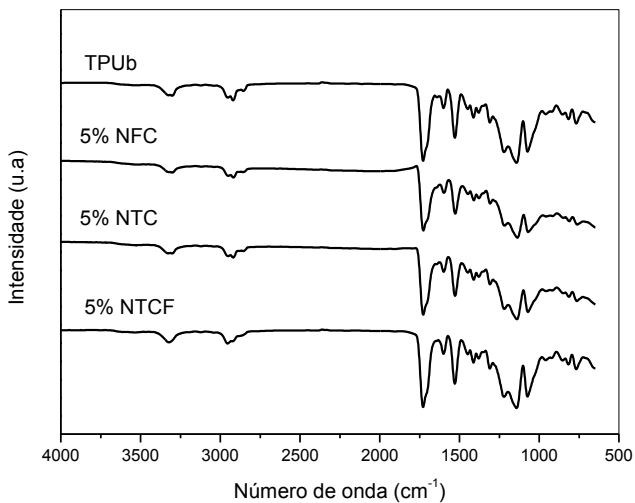


Figura B 2 - Espectro de infravermelho para o TPUB e compósitos com 5% de aditivo

Tabela B 1 – Tabela com a atribuição dos números de onda para os compósitos obtidos por solução com 1 e 5 % de aditivo condutor.

<i>Pico</i>	<i>TPUa</i>	<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>					
		<i>1% NFC</i>	<i>5% NFC</i>	<i>1% NTC</i>	<i>5% NTC</i>	<i>1% NTCF</i>	<i>5% NTCF</i>
1	3331	3321	3323	3325	3325	3325	3324
2	2956/	2956/	2954/	2956/	2954/	2954/	2955/
	2871	2871	2871	2873	2873	2871	2871
3	1731/	1733/	1731/	1732/	1733/	1734/	1733/
	1700	1703	1702	1702	1705	1703	1705
4	1595	1593	1593	1596	1595	1596	1595
5	1529	1525	1525	1529	1529	1525	1529
6	1411	1411	1411	1411	1411	1411	1411
7	1219	1223	1220	1218	1218	1223	1223
8	1140	1136	1136	1140	1136	1136	1136
9	1077	1069	1070	1073	1065	1073	1073
10	814/	814/	814/	814/	814/	814/	814/
	771	767	767	763	767	767	767

Tabela B 2 - Tabela com a atribuição dos principais números de onda para os compósitos obtidos por fusão com 1 e 5 % de aditivo condutor.

<i>Pico</i>	<i>TPUb</i>	<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>					
		<i>1% NFC</i>	<i>5% NFC</i>	<i>1% NTC</i>	<i>5% NTC</i>	<i>1% NTCF</i>	<i>5% NTCF</i>
1	3324	3324	3323	3325	3325	3326	3324
2	2960/	2954/	2954/	2954/	2953/	2957/	2959/
	2863	2867	2867	2859	2868	2865	2874
3	1732/	1730/	1729/	1730/	1730/	1730/	1730/
	1701	1701	1702	1701	1700	1699	1699
4	1596	1596	1595	1595	1596	1595	1596
5	1529	1529	1529	1529	1529	1529	1529
6	1411	1411	1411	1415	1411	1411	1411
7	1218	1218	1218	1222	1222	1223	1220
8	1140	1140	1136	1140	1136	1140	1136
9	1078	1077	1073	1074	1073	1077	1083
10	814/	814/	814/	814/	814/	814/	814/
	771	767	767	767	767	767	767

APÊNDICE C – Eficiência de Blindagem Eletromagnética

Tabela C 1 – Valores experimentais da percentagem de energia absorvida e refletida, nos ensaios de eficiência de blindagem, para o TPU e compósitos preparados por solução.

<i>Amostra</i>	<i>Absorvida (%)</i>	<i>Refletida (%)</i>
TPUa	3,6	1,0
1% NFC	2,4	0,7
3% NFC	4,1	1,3
10% NFC	36,0	20,4
1% NTC	3,5	0,6
3% NTC	9,5	3,45
6,5% NTC	62,8	20,6
1% NTFC	3,5	0,9
3% NTFC	6,5	2,7
7,5% NTFC	24,2	29,8

Tabela C 2 – Valores experimentais da percentagem de energia absorvida e refletida, nos ensaios de eficiência de blindagem, para o TPU e compósitos preparados por fusão.

<i>Amostra</i>	<i>Absorvida (%)</i>	<i>Refletida (%)</i>
TPUb	7,7	19,0
1% NFC	13,9	44,7
3% NFC	17,3	51,0
5% NFC	17,4	63,9
1% NTC	10,3	31,1
3% NTC	15,1	60,7
5% NTC	17,3	72,8
1% NTFC	9,3	29,1
3% NTFC	8,8	22,7
5% NTFC	9,1	28,7

APÊNDICE D – Análise Reológica

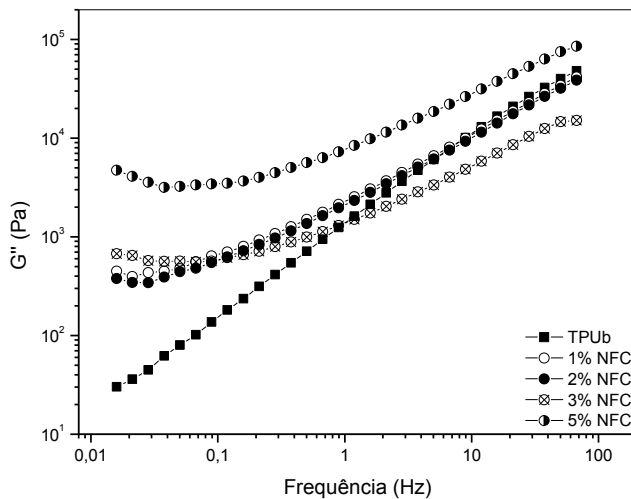


Figura D 1 - Módulo de Perda (G'') em função da frequência para TPU e compósitos com NFC.

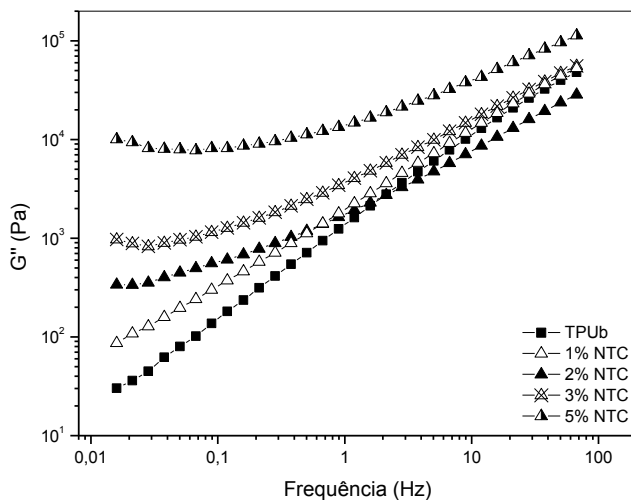


Figura D 2 - Módulo de Perda (G'') em função da frequência para TPU e compósitos com NTC.

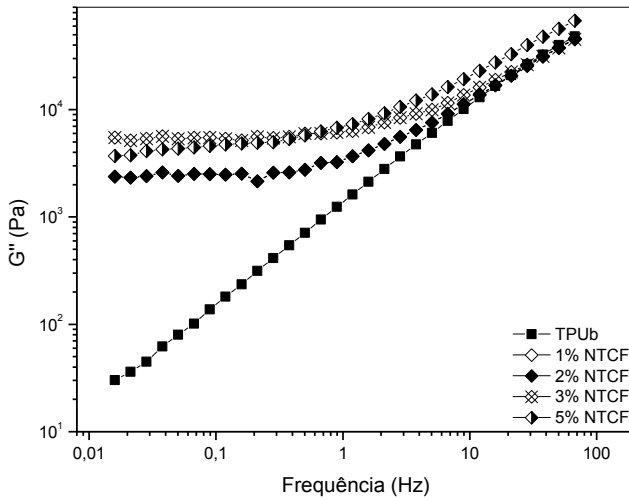


Figura D 3 Módulo de perda (G'') em função da frequência para o TPU e compósitos com NTCF.