

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Rogério Gomes Araújo

COMPÓSITOS PVC / NANOTUBOS DE CARBONO:  
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES  
ELÉTRICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS

Florianópolis  
2010



Rogério Gomes Araújo

**COMPÓSITOS PVC / NANOTUBOS DE CARBONO:  
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES  
ELÉTRICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração em Polímeros.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Tiburcio Nunes Pires

Florianópolis  
2010



COMPÓSITOS PVC / NANOTUBOS DE CARBONO:  
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES  
ELÉTRICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS

ROGÉRIO GOMES ARAÚJO

Esta tese foi julgada e aprovada para obtenção do título de  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais no Programa de  
Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da  
Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 20 de setembro de 2010

---

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires – Orientador

---

Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst – Co-orientador

---

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira – Coordenador

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Valdir Soldi

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Daniela Becker

---

Prof. Dr. Pedro Luiz Manique Barreto

---

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra



## **Dedicatória**

Dedico este trabalho ao meu pai Orlando (*in memoriam*) e às mulheres da minha vida: minha mãe Clea, minha mulher Inês e minha filha Fernanda.



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus por ter me dado saúde e perseverança para seguir os meus objetivos e pela proteção nas inúmeras viagens de carro entre Joinville e Florianópolis.

Ao professor Alfredo que considero muito mais que um orientador, mas um amigo que sempre apostou na minha capacidade. “Vamos falar de ciência?” Esta sua frase clássica ficará marcada em minha memória. E tenho muito que agradecer a estas conversas sempre me davam ânimo a seguir em frente e ver outras possibilidades que até então não eram claras para mim. Sem dúvida, eu pude amadurecer muito durante este período graças ao convívio e orientação do professor Alfredo. Agradeço também as hospedagens em Florianópolis e o agradável convívio com sua esposa Roze.

À minha esposa Inês pelo incentivo, companheirismo e equilíbrio que me mantiveram no caminho durante estes cinco anos, mesmo nos momentos mais difíceis. Seu amor, carinho e sabedoria me fizeram chegar ao fim deste trabalho.

À minha filha Fernanda pelos momentos de alegria e pelas gargalhadas que sempre demos juntos. Junto com minha esposa superaram momentos de pouco convívio e atenção devido à concorrência com viagens a Florianópolis e trabalhos de final de semana.

Ao professor Probst pela co-orientação do trabalho referente à síntese de nanotubos de carbono.

À SOCIESC pelo total apoio ao meu doutorado, através da liberação de parte do meu horário de trabalho para as atividades relacionadas com a tese, e pela liberação dos laboratórios e equipamentos, possibilitando a realização de grande parte do trabalho em Joinville.

Aos meus amigos de viagem a Florianópolis Dorly, Luciano Senff, Fernando Klein, Inês, Balzer e Palova pela companhia e risadas que tornavam a viagem cada vez mais curta.

Aos colegas do Polimat pela colaboração no laboratório, em especial ao Richard, Larissa Ferreira, Paula e Rodrigo Cercena com quem tive mais contato.

Aos colegas do Labocath, principalmente a Humberto, André e Gisele, pelo apoio e colaboração na síntese de nanotubos de carbono.

Aos funcionários da UFSC, em especial ao Rogério Campos pela ajuda nos registros e matrículas no PGMAT e a Marly Soldi pelas análises térmicas e pelas agradáveis conversas no laboratório.

Ao professor Guilherme Barra pelo apoio e colaboração nas medidas de resistividade elétrica. As discussões sobre os métodos de análise e sobre o resultados foram sempre muito elucidativas e importantes para o trabalho.

Aos amigos do laboratório do professor Guilherme, em especial a Luiz Ecco pela essencial ajuda nas medidas de resistividade elétrica.

À Braskem, em especial ao Antônio Rodolfo, pela colaboração e doação do PVC para o trabalho.

À professora Maria do Carmo Gonçalves do instituto de química da UNICAMP pela colaboração na preparação das amostras para as análises de TEM.

Aos técnicos do LCME pela realização das análises de TEM: Eliana Oliveira pela paciência e habilidade aplicadas no corte das amostras e Eduardo Isoppo pela operação do microscópio.

À professora Inês Valéria Yoshida da UNICAMP pela doação de um dos tipos de nanotubos de carbono utilizados neste trabalho e pelas micrografias de MEV dos mesmos.

À professora Maria Inês Bruno Tavares do IMA/UFRJ pela colaboração na realização das análises de RMN de baixo campo.

À FGM produtos odontológicos, em especial a Dra. Márcia e ao Thiago Alano, pela realização das medidas de área superficial específica dos nanotubos de carbono.

Ao professor Alexandre Lago e Roberto Marchiori pela colaboração nas análises de Espectroscopia Raman.

Aos meus alunos Luiz Gustavo Rovaris, Tiago Hakbart, e Yara Truppel que participaram desta linha de pesquisa em seus trabalhos de conclusão de curso de graduação.

Aos funcionários da SOCIESC que de alguma forma contribuíram para a realização do trabalho.

## EPÍGRAFE

*Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino*

Leonardo Da Vinci



## RESUMO

Nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono tem despertado grande interesse da comunidade científica devido às propriedades elétricas, térmicas e mecânicas destas partículas, que foram recentemente descobertas. A área superficial e relação entre o comprimento e do diâmetro extremamente elevadas dos nanotubos de carbono oferecem a possibilidade de mudanças significativas nas propriedades dos polímeros com a adição de pequenos teores de nanotubos. A dispersão adequada dos nanotubos de carbono na matriz polimérica é um dos principais desafios no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos de nanotubos de carbono em matriz de poli(cloreto de vinila) [PVC] pelo processo de mistura com o polímero em solução de tetraidrofurano com posterior evaporação do solvente. Nanocompósitos com teores entre 0,1 e 1,0 %m de nanotubos de carbono de parede múltipla, não funcionalizados e funcionalizados com grupos carboxila, foram estudados. Nanotubos de carbono foram sintetizados pelo processo de deposição catalítica de vapor (CVD), entretanto devido ao baixo rendimento do processo e a necessidade de um maior volume de material foram utilizados nanotubos comerciais. A dispersão dos nanotubos na matriz de PVC foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e ressonância magnética nuclear de baixo campo (RMN), indicando que os nanotubos se encontram dispersos na matriz com alguns domínios de aglomeração, independente do teor ou da funcionalização dos nanotubos. As propriedades mecânicas, módulo de elasticidade e resistência à tração máxima dos nanocompósitos permaneceram inalteradas em relação ao PVC puro. Entretanto, a deformação na ruptura foi significativamente reduzida nos nanocompósitos, independente do teor de nanotubos adicionados, sugerindo que os domínios de nanotubos aglomerados influenciam esta propriedade. A temperatura de transição vítrea do PVC nos nanocompósitos independe do teor de nanotubos de carbono, enquanto que a resistividade elétrica volumétrica foi reduzida em até dez ordens de grandeza nos nanocompósitos com teor superior a 0,4 %m de nanotubos de carbono em relação ao polímero puro. Este resultado habilita o uso dos nanocompósitos estudados em aplicações como material semicondutor.

Palavras-chave: Nanocompósitos, nanotubos de carbono, PVC



## ABSTRACT

Polymer nanocomposites with carbon nanotubes have attracted great interest of scientific community due to electrical, thermal and mechanical properties of these recently discovered particles. The enormous surface area and length-diameter ratio of carbon nanotubes lead to significant polymer properties changes even in low mass percentage additions. The suitable nanotubes dispersion along of the polymer matrix is the main challenge in nanocomposite development. In this study, carbon nanotubes nanocomposites in poly(vinyl chloride) matrix were obtained using the solution mixing process followed by solvent evaporation. Nanocomposites containing between 0.1 and 1.0 % weight of non-functionalized and carboxyl functionalized multi-walled carbon nanotubes have been studied. Carbon nanotubes were synthesized by catalytic vapor deposition process, but because of low profit and great nanotube volume required to the nanocomposite preparation process, commercial carbon nanotubes have been used in this study. Carbon nanotube dispersion was analyzed by transmission electronic microscopy and low field proton nuclear resonance, suggesting that the nanotubes were dispersed in polymer matrix with some agglomerated domains, independently of quantity and type of nanotubes added to nanocomposite. The mechanical properties of young modulus and tensile strength kept constant related to isolated polymer, however a significant reduction of elongation at break were observed even in low nanotube content nanocomposites, suggesting that nanotube agglomeration may affect this property. The PVC glass transition temperature is independent carbon nanotube content of nanocomposite, otherwise the electrical volumetric resistivity was reduced in ten magnitude orders in nanocomposite containing more than 0.4 % weight of carbon nanotube, related to isolated PVC. These results indicate the PVC/carbon nanotube nanocomposite to use in semi-conductor materials applications.

Keywords: Nanocomposites, carbon nanotube, PVC.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da estrutura de nanotubo de carbono .....	33
Figura 2: Representação de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT) e de parede simples (SWNT).....	34
Figura 3: Representação dos tipos de estruturas de nanotubos de carbono: (a) <i>armchair</i> , (b) <i>zigzag</i> , (c) <i>chiral</i> .....	35
Figura 4: Reação de polimerização de cloreto de vinila .....	37
Figura 5: Representação das forças de interação dipolo-dipolo entre as macromoléculas de PVC .....	37
Figura 6: Representação simplificada do mecanismo de degradação do PVC por desidrocloração.....	39
Figura 7: Representação dos tipos de nanopartículas: (a) lamelares, (b) tubulares e (c) isodimensionais.....	41
Figura 8: Reator de síntese de nanotubos de carbono pelo processo CVD.....	51
Figura 9: Esquema do sistema utilizado no ensaio eletromecânico.....	53
Figura 10: Fluxograma da obtenção dos filmes de nanocompósitos utilizando o processo solução/evaporação.....	55
Figura 11: Fotografias seqüenciais da preparação dos filmes de nanocompósitos utilizando o processo de solução/evaporação.....	56
Figura 12: Ilustração da amostra embutida em resina epóxi para corte em ultramicrótomo .....	58
Figura 13: Desenho esquemático do dispositivo para medição da resistividade elétrica volumétrica pelo método de duas pontas: (a) vista lateral do eletrodo; (b) vista superior da parte inferior do eletrodo. ....	59
Figura 14: Dispositivo utilizado no corte dos filmes para o ensaio de resistência à tração: (a) foto do dispositivo; (b) esquema de funcionamento. ....	60
Figura 15: Espectros Raman dos nanotubos de carbono .....	64

Figura 16: Espectro Raman dos nanotubos de carbono.....	65
Figura 17: Curvas de perda de massa dos nanotubos de carbono das análises realizadas em atmosfera de ar.....	67
Figura 18: Curvas da derivada de perda de massa (DTG) dos nanotubos de carbono das análises realizadas em atmosfera de ar.....	68
Figura 19: Comportamento da voltagem em relação à corrente aplicada aos nanotubos de carbono no ensaio eletromecânico sem tensão de compressão .....	69
Figura 20: Comportamento da voltagem em relação à tensão aplicada sob os nanotubos de carbono no ensaio eletromecânico (corrente = 10 mA).....	69
Figura 21: Curvas de perda de massa (TG) de PVC em pó e filmes de submetidos a diferentes tempos de secagem em estufa a vácuo a 65 °C.....	71
Figura 22: Curvas de TG e DTG (derivada primeira de perda de massa) de filmes de PVC após secagem em estufa a vácuo a 90 °C por 48 h.....	71
Figura 23: Espectros de infravermelho de filmes de PVC .....	73
Figura 24: Espectros de infravermelho de filmes de PVC, região entre 3100 e 2700cm <sup>-1</sup> .....	73
Figura 25: Espectros de infravermelho de filmes de PVC, região entre 1500 e 400 cm <sup>-1</sup> .....	74
Figura 26: Imagem de MEV dos nanotubos de carbono (MWNT-nfK) utilizados neste trabalho.....	75
Figura 27: Representação esquemática da conformação dos nanotubos de carbono no compósito em relação ao plano de corte das amostras no ultramicrótomo.....	75
Figura 28: Micrografias de TEM de nanotubos de carbono dispersos na matriz de PVC: (a) PVC/0,4%MWNT-COOH, (b) e (d) PVC/0,2%MWNT-nf, (c) PVC/0,6%MWNT-nf.....	76
Figura 29: Micrografias de TEM de nanocompósitos (a) PVC/0,2%MWNT-nf, (b) PVC/0,8%MWNT-COOH .....	77

Figura 30: Micrografias de TEM de nanocompósito PVC/0,2%MWNT-COOH.....	78
Figura 31: Micrografias de TEM de nanocompósito PVC/0,6%MWNT-COOH.....	78
Figura 32: Micrografias de TEM de nanocompósito PVC/0,4%MWNT-nf.....	79
Figura 33: Micrografias de TEM de nanocompósito PVC/0,6%MWNT-nf.....	79
Figura 34: Micrografias de TEM de nanocompósito PVC/0,8%MWNT-nf.....	79
Figura 35: Curvas de DSC de PVC na forma de pó e de filme .....	82
Figura 36: Curvas de DSC dos nanocompósitos PVC/MWNT .....	82
Figura 37: Resistividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos PVC/MWNT-COOH e PVC/MWNT-nf em função do teor de nanotubos de carbono .....	83
Figura 38: Resistividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos PVC/MWNT-COOH e PVC/MWNT-nfK em função do teor de nanotubos de carbono .....	84
Figura 39: Curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios de resistência à tração do PVC e dos compósitos PVC/0,2%MWNT-COOH. Em detalhe as micrografias de MEV de amostras crio-fraturadas de PVC (a) e PVC/MWNT-COOH (b) .....	86
Figura 40: Curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios de resistência à tração do PVC e dos compósitos PVC/0,2%MWNT-nf. Em detalhe as imagens de MEV de amostras crio-fraturadas de PVC (a) e PVC/MWNT-nf (b).....	87
Figura 41: Resistência à tração dos nanocompósitos PVC/MWNT em relação ao teor de nanotubos de carbono.....	89
Figura 42: Módulo de elasticidade dos nanocompósitos PVC/MWNT em relação ao teor de nanotubos de carbono.....	90
Figura 43: Deformação na ruptura dos nanocompósitos PVC/MWNT em relação ao teor de nanotubos de carbono.....	91



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades mecânicas de materiais usados como reforço em compósitos poliméricos .....	36
Tabela 2: Quadro comparativo das vantagens e desvantagens dos métodos de obtenção de nanocompósitos .....	44
Tabela 3: Propriedades físicas da resina de PVC NORVIC® SP1000 .....	49
Tabela 4: Características dos nanotubos de carbono segundo os fabricantes .....	50
Tabela 5: Teores de metais presentes nos nanotubos de carbono utilizados neste trabalho .....	66
Tabela 6: Comparação entre os resultados de espectroscopia de absorção atômica e análise termogravimétrica .....	67
Tabela 7: Valores de Relaxação de RMN de baixo campo das amostras de PVC e compósitos PVC/MWNT .....	81



## LISTA DE ABREVIATURAS

CVD .....	deposição química de vapor
DSC .....	calorimetria diferencial exploratória
DTG .....	primeira derivada da curva de TG
FID .....	queda livre da indução ( <i>free induction decay</i> )
FTIR .....	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HDPE .....	polietileno de alta densidade
MWNT .....	nanotubos de carbono de parede múltipla
MWNT-COOH .....	nanotubos de carbono de parede múltipla, funcionalizados com grupos carboxila
MWNT-nf .....	nanotubos de carbono de parede múltipla, não funcionalizados
MWNT-nfK.....	nanotubos de carbono de parede múltipla, não funcionalizados (fornecidos pela empresa coreana C <sub>NT</sub> )
PA6.....	poliamida 6 ou poli( $\epsilon$ -caprolactama)
PC.....	policarbonato
PBT .....	poli(tereftalato de butileno)
PHAE .....	poli(hidroxiaminoeter)
PMMA.....	poli(metacrilato de metila)
PS .....	poliestireno
PSMA.....	copolímero alternado de estireno e anidrido maleico
PVC .....	poli(cloreto de vinila)
PVC/MWNT .....	nanocompósito de PVC com nanotubos de carbono de parede múltipla
RBM.....	movimento radial dos átomos de carbono, presentes nos nanotubos de carbono, submetidos à análise de espectroscopia Raman ( <i>radial breathing mode</i> )
RMN.....	ressonância magnética nuclear
SD.....	desvio padrão
SWNT .....	nanotubos de carbono de parede simples
T <sub>1</sub> H .....	tempo de relaxação spin-rede (RMN)
TEM .....	microscopia eletrônica de transmissão
TG .....	análise termogravimétrica
Tg .....	temperatura de transição vítrea
THF .....	tetraidrofurano



## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	27
2.	OBJETIVOS .....	31
2.1	Objetivo Geral .....	31
2.2	Objetivos Específicos .....	31
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	33
3.1	Nanotubos de Carbono .....	33
3.2	Poli(cloreto de vinila) - PVC .....	36
3.3	Nanocompósitos de Matriz Polimérica.....	40
3.3.1	Métodos de obtenção de nanocompósitos .....	42
3.3.2	Nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono .	45
4.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	49
4.1	Materiais .....	49
4.2	Métodos .....	50
4.2.1	Estudo Preliminar de Síntese de Nanotubos de Carbono ....	50
4.2.2	Caracterização dos Nanotubos de Carbono.....	52
4.2.2.1	Espectroscopia de Absorção Atômica .....	52
4.2.2.2	Espectroscopia Raman .....	52
4.2.2.3	Análise Termogravimétrica (TG).....	53
4.2.2.4	Determinação da Resistividade Elétrica.....	53
4.2.3	Processo de Preparação dos Nanocompósitos.....	54
4.2.4	Caracterização dos Nanocompósitos.....	57
4.2.4.1	Análise Termogravimétrica (TG).....	57
4.2.4.2	Espectroscopia Infravermelho (FTIR).....	57
4.2.4.3	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	57
4.2.4.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	58
4.2.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	58
4.2.4.6	Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo (RMN) .....	59
4.2.4.7	Determinação de Resistividade Elétrica.....	59
4.2.4.8	Ensaio de Resistência à Tração .....	60
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	63
5.1	Estudo Preliminar de Síntese de Nanotubos de Carbono.....	63
5.2	Caracterização dos Nanotubos de Carbono .....	63
5.2.1	Espectroscopia Raman .....	63

5.2.2 Espectroscopia de absorção atômica.....	65
5.2.3 Análise termogravimétrica.....	66
5.2.4 Determinação da resistividade elétrica .....	68
5.3 Avaliação do Processo de Preparação dos Nanocompósitos .....	70
5.3.1 Otimização da Etapa de Eliminação do Solvente .....	70
5.3.2 Avaliação da Dispersão dos Nanotubos de Carbono na Matriz Polimérica .....	74
5.4 Caracterização das Propriedades Térmicas dos nanocompósitos	81
5.4 Caracterização da Resistividade Elétrica dos Nanocompósitos .	83
5.5 Caracterização das Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos .....	85
6. CONCLUSÕES .....	93
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	95
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

## 1. INTRODUÇÃO

---

A nanotecnologia é uma área de pesquisa que vem atraindo grande interesse por parte de cientistas e pesquisadores do mundo inteiro nas últimas décadas. O potencial para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades diferenciadas ou com funcionalidade é o principal atrativo para as pesquisas em nanotecnologia na área de ciência dos materiais. As pesquisas vêm sendo direcionadas para síntese e avaliação das propriedades, assim como o desenvolvimento de técnicas para o processamento destes materiais.

As aplicações dos nanomateriais atingem as mais diversas áreas como medicina e saúde através do desenvolvimento de novas formulações ou rotas de liberação de drogas no corpo humano ou de sensores capazes de detectar doenças graves. Na área de eletrônica e computadores os nanomateriais podem ser usados na fabricação de microprocessadores nano-estruturados, sistemas de comunicação de alta frequência e nano-dispositivos de armazenagem de altíssima capacidade.

A nanotecnologia envolve a criação e utilização de partículas cujo comprimento de pelo menos uma das dimensões seja da ordem de nanômetros ( $< 100$  nm). Tais características revelam novas propriedades e fenômenos que não eram apresentados pelos materiais tradicionais ou por moléculas isoladas. Uma vez que variações em escala nanométrica afetam as interações atômicas e eletrônicas, o projeto e o desenvolvimento da microestrutura destes materiais podem permitir o controle das propriedades sem a mudança na composição química.

Compósitos poliméricos são exemplos clássicos de materiais estruturais usados em diversos campos de aplicação. As indústrias automobilística, náutica e aeronáutica, por exemplo, utilizam compósitos em diversas aplicações visando redução de peso dos componentes e resistência mecânica e química. Estes materiais são constituídos de uma fase dispersa, e uma fase contínua polimérica, podendo ser um polímero termoplástico ou termorrígido. Quando a fase dispersa é constituída de partículas com dimensões nanométricas (nanopartículas), estes materiais são denominados de nanocompósitos. A possibilidade de alcançar propriedades químicas e físicas diferenciadas a partir da adição de pequenas percentagens de nanopartículas vem despertando grande interesse no desenvolvimento de nanocompósitos. A substituição de componentes automotivos metálicos por componentes fabricados com nanocompósitos de matriz polimérica

são aplicações voltadas à área de economia de energia e preservação do meio ambiente.

Nanotubos de carbono são estruturas compostas por uma única folha de grafite enrolada formando um cilindro com diâmetro de alguns nanômetros e comprimento de vários micrometros. A elevada razão de aspecto, relação entre comprimento e diâmetro, e as propriedades físicas promissoras deste material despertam interesse dentro da nanotecnologia para aplicações nas áreas de reforço de materiais e desenvolvimento de componentes eletrônicos e biológicos.

O poli(cloreto de vinila) [PVC] é um polímero de grande interesse industrial, destacando-se como o segundo termoplástico de maior consumo no mundo. A capacidade de incorporar aditivos torna o PVC um polímero de grande versatilidade em relação às propriedades, podendo ser utilizado na fabricação de produtos que variam de rígidos a extremamente flexíveis. O maior campo de aplicação do PVC é a construção civil através da produção de perfis rígidos, tubos e conexões, entretanto o PVC é utilizado na fabricação de outros produtos como embalagens flexíveis, laminados para acondicionamento de plasma e sangue, calçados e revestimentos de fios e cabos. A melhoria das propriedades elétricas, térmicas e mecânicas do PVC pode ampliar ainda mais o campo de aplicação deste polímero.

A obtenção de nanocompósitos PVC/nanotubos de carbono com teores de até 1,0 %m de nanotubos vem de encontro com as necessidades do campo de aplicação de materiais compósitos com propriedades elétricas diferenciadas, ou seja, o desenvolvimento de um material com condutividade elétrica na ordem de materiais semicondutores com propriedades térmicas e mecânicas adequadas para este tipo de aplicação. A utilização de um dos polímeros de menor custo como matriz e as pequenas percentagens de nanotubos de carbono empregadas nos nanocompósitos visam obter um material de custo competitivo no mercado para aplicações elétricas e estruturais, justificando a realização deste trabalho.

O maior desafio na obtenção de nanocompósitos PVC/nanotubos de carbono está na dispersão dos nanotubos na matriz polimérica, uma vez que devido à força de atração decorrente da elevada área superficial destas nanopartículas, existe uma forte tendência de formação de aglomerados dos nanotubos de carbono. Uma das contribuições desta tese de doutorado será a obtenção de nanocompósitos com nanotubos de carbono dispersos na matriz polimérica.

A tese está dividida em oito capítulos, iniciando com o capítulo de introdução que apresenta aspectos gerais da área de concentração do trabalho. No segundo capítulo são apresentados os objetivos do trabalho. No capítulo três é apresentada uma revisão da literatura sobre nanotubos de carbono, PVC e nanocompósitos de matriz polimérica. No capítulo quatro são apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho, incluindo um estudo preliminar de síntese de nanotubos de carbono e métodos de caracterização dos mesmos, bem como a preparação e caracterização dos nanocompósitos. No capítulo cinco são apresentados os resultados e a discussão dos mesmos, sendo o capítulo dividido em caracterização dos nanotubos de carbono, avaliação da dispersão dos nanotubos na matriz polimérica e caracterização das propriedades térmicas, elétrica e mecânicas dos nanocompósitos. No capítulo seis são apresentadas as conclusões do trabalho e em seguida os capítulos sete e oito apresentam, respectivamente, sugestões para trabalhos futuros e as referências bibliográficas empregadas.



## 2. OBJETIVOS

---

### 2.1 Objetivo Geral

Obter compósitos de nanotubos de carbono de parede múltipla dispersos em matriz de poli(cloreto de vinila) com propriedades mecânicas, térmicas e elétricas adequadas para aplicação em peças estruturais semicondutoras.

### 2.2 Objetivos Específicos

✓ Preparar nanocompósitos pelo processo de mistura em solução seguido de evaporação do solvente, a diferentes percentagens dos componentes.

✓ Avaliar o processo de mistura em solução / evaporação do solvente, quanto à eficiência da dispersão dos nanotubos de carbono e à degradação do PVC.

✓ Avaliar os nanocompósitos preparados com nanotubos não funcionalizados e funcionalizados com grupos carboxila quanto à capacidade de dispersão e modificação da resistividade elétrica e das propriedades térmicas e mecânicas.

✓ Analisar a influência dos nanotubos de carbono na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PVC.

✓ Avaliar a resistividade elétrica dos nanocompósitos em relação ao polímero puro.



### 3. REVISÃO DA LITERATURA

---

#### 3.1 Nanotubos de Carbono

Nanotubo de carbono é definido como um micro-cristal tubular de grafite, consistindo de uma ou mais camadas cilíndricas de grafite, nas quais átomos de carbono trivalente formam uma rede hexagonal, isto é, cada átomo de carbono está ligado a três outros átomos de carbono vizinhos. A Figura 1 mostra esquematicamente a estrutura de um nanotubo de carbono

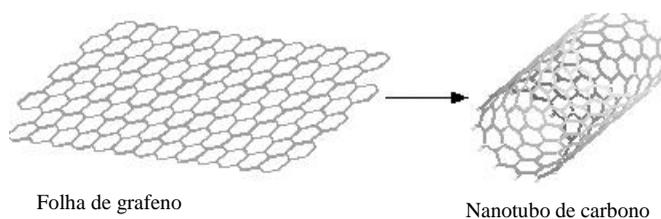


Figura 1: Representação esquemática da estrutura de nanotubo de carbono

Fonte: (ODOM *et al.*, 2000)

Nanotubos de carbono existem em duas formas básicas: nanotubos de parede múltipla (MWNT) e nanotubos de parede simples (SWNT). Nanotubos de carbono de parede múltipla consistem em diversos cilindros concêntricos dispostos de forma que o núcleo do tubo se encontra vazio e a distância entre as camadas de grafite que formam as paredes do tubo é constante. O diâmetro de nanotubos de parede múltipla varia entre 2 e 25 nm enquanto que o comprimento é da ordem de vários micra, porém MWNT com alguns milímetros de comprimento já foram sintetizados (YUN *et al.*, 2006). Os Nanotubos de parede simples (SWNT), por outro lado, são cilindros ocos compostos por uma única camada de grafite com diâmetros entre 1 e 2 nm e comprimento da ordem de vários micra. A Figura 2 mostra uma representação dos dois tipos de nanotubos de carbono.

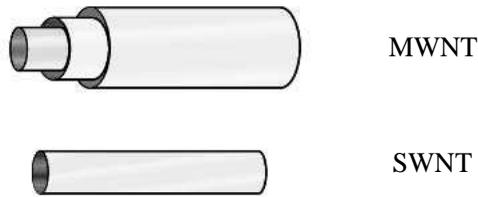


Figura 2: Representação de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT) e de parede simples (SWNT)

Fonte: (ANTONUCCI; HSIAO e ADVANI, 2003)

Os nanotubos de carbono foram reportados primeiramente em 1991 por Sumio Iijima (IJIMA, 1991) que identificou a formação de finas agulhas de carbono sobre os eletrodos usados para a preparação de fulerenos pelo processo de evaporação por descarga elétrica. Tais nanotubos eram de paredes múltiplas. Os nanotubos de paredes simples foram reportados pela primeira vez em 1993 por Iijima e Ichihashi (IJIMA e ICHIHASHI, 1993) que sintetizaram pelo mesmo método nanotubos de carbono com cerca de um nanômetro de diâmetro.

Devido à simetria da rede hexagonal de átomos de carbono nas folhas de grafite, diferentes estruturas isômeras de nanotubos podem ser obtidas, dependendo da forma como as folhas de grafite são enroladas. Portanto os nanotubos podem apresentar diferentes graus de arranjo em hélice em relação ao eixo do tubo. As três diferentes formas de estruturas são apresentadas na Figura 3: *armchair*, *zigzag* e *chiral*. O tipo de estrutura, assim como o diâmetro do tubo, exerce grande influência sobre as propriedades físicas dos nanotubos de carbono.

A estrutura gráfica dos nanotubos confere propriedades marcantes para este material, como condutividade térmica e elétrica, resistência mecânica e química. Além disto, as dimensões em escala nanométrica e a razão de aspecto (relação entre comprimento e diâmetro) das partículas tornam os nanotubos vantajosos para aplicações que requerem elevadas superfícies específicas, como é o caso de agentes de reforço em materiais compósitos.

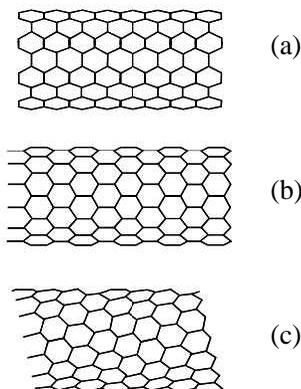


Figura 3: Representação dos tipos de estruturas de nanotubos de carbono: (a) *armchair*, (b) *zigzag*, (c) *chiral*

Fonte: (ANTONUCCI; HSIAO e ADVANI, 2003)

Apesar da dificuldade da caracterização das propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono em função do tamanho das partículas é possível estimar a resistência deste material usando grafite como referência. O módulo de elasticidade e a resistência à tração de lamelas de grafite são estimados em 1,06 TPa e 0,8 TPa, respectivamente, devido às fortes ligações covalentes entre os átomos de carbono ao longo do plano (ANTONUCCI; HSIAO e ADVANI, 2003).

Ajayan (AJAYAN, 1999) determinou o módulo de elasticidade de 1.800 GPa para MWNT, através da técnica de medida da amplitude de vibrações térmicas e de 1.000 MPa através da técnica de microscopia de força atômica. A resistência à tração máxima de nanotubos foi determinada em 30 GPa. A resistência à compressão de MWNT é de aproximadamente 100 GPa (JIN *et al.*, 2001). Li e colaboradores (LI *et al.*, 2000) determinaram a resistência à tração de feixes de SWNT entre 2,3 e 14,2 GPa e estimaram a resistência de 22,2 GPa para um único nanotubo de parede simples. Yu e colaboradores (YU *et al.*, 2000) determinaram o módulo de elasticidade e a resistência à tração de SWNT de 1.002 GPa e 30 GPa, respectivamente. A Tabela 1 mostra uma comparação entre as propriedades mecânicas dos principais tipos de reforço usados em compósitos poliméricos.

Tabela 1: Propriedades mecânicas de materiais usados como reforço em compósitos poliméricos

Partículas de Reforço		Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )
Nanotubos de Carbono	MWNT <sup>(a)</sup>	1.800	30.000	0,03 – 0,06
	SWNT <sup>(b)</sup>	1.002	22.200	0,03 – 0,06
Fibra de Vidro <sup>(c)</sup>		72,5	3450	2,58
Fibra de Carbono <sup>(c)</sup>		230 - 400	2500 - 4500	1,81
Fibra de Aramida (Kevlar) <sup>(c)</sup>		131	3600 - 4100	1,44
Fibra de Boro <sup>(c)</sup>		400	3600	2,57

Fonte: (a) (AJAYAN, 1999); (b) (LI *et al.*, 2000); (c) (CALLISTER JR, 2001)

### 3.2 Poli(cloreto de vinila) - PVC

Poli(cloreto de vinila) [PVC] vem se destacando como o segundo polímero de maior consumo no mundo, após o polietileno. O interesse comercial por PVC iniciou em 1928 com diversas patentes relacionadas a copolímeros de cloreto de vinila e acetato de vinila, uma vez que o homopolímero de cloreto de vinila apresentava altas taxas de degradação sob aquecimento na temperatura usual de processamento no estado fundido, dificultando a produção de artefatos plásticos (BRYDSON, 2000).

O PVC é produzido por polimerização de cloreto de vinila, via mecanismo de radical livre, segundo a reação mostrada na Figura 4. As técnicas de polimerização em massa, em solução e em emulsão são usadas na produção industrial de PVC, entretanto a grande maioria deste polímero é obtida por polimerização em suspensão.

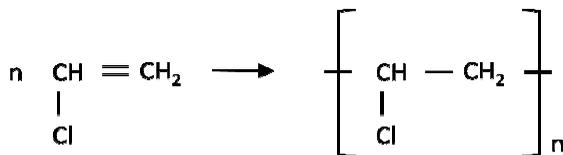


Figura 4: Reação de polimerização de cloreto de vinila

O PVC é um polímero termoplástico de cadeias moleculares lineares cuja presença de átomos de cloro confere polaridade devido ao dipolo C-Cl. As fortes interações intermoleculares, do tipo dipolo-dipolo, tornam o PVC um polímero rígido no seu estado isolado, sem a presença de aditivos. Todavia, devido a esta polaridade, o PVC possui afinidade com diversos tipos de aditivos, que necessariamente são incorporados ao polímero, obtendo-se compostos com propriedades específicas como resistência a temperatura, processabilidade, flexibilidade, dureza, entre outras. Plastificantes, estabilizantes térmicos, antioxidantes lubrificantes e cargas são exemplos de aditivos empregados em compostos de PVC. A Figura 5 apresenta uma representação esquemática da interação entre as macromoléculas do PVC.

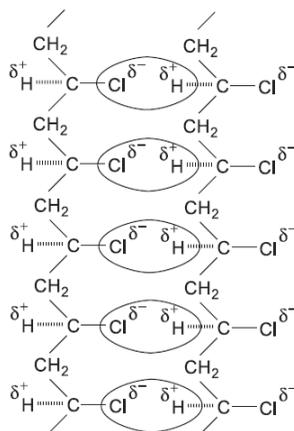


Figura 5: Representação das forças de interação dipolo-dipolo entre as macromoléculas de PVC

Fonte: (RODOLFO JR; NUNES e ORMANJI, 2006)

O PVC produzido industrialmente apresenta estrutura predominantemente amorfa com cristalinidade entre 5 e 10 %, dependendo da técnica de polimerização empregada (NASS e HEIBERGER, 1986).

O parâmetro de solubilidade do PVC é cerca de  $18,4 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$  sendo insolúvel em solventes apolares. A solubilidade do PVC é limitada a solventes receptores de prótons como ciclohexanona e tetraidrofurano que apresentam parâmetro de solubilidade de 21,3 e 19,4  $\text{(J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ , respectivamente (RODOLFO JR; NUNES e ORMANJI, 2006).

A presença de alto teor de cloro na estrutura molecular do PVC confere ao polímero resistência à flamabilidade, pois os compostos gasosos clorados resultantes da queima do PVC são mais densos que o ar, eliminando o contato do material com o oxigênio necessário para a continuidade da queima. Esta característica habilita o PVC para aplicações destinadas à construção civil e artigos elétricos e eletrônicos.

O PVC em sua forma isolada é um polímero com baixa resistência térmica, apresentando degradação térmica em temperaturas acima de 150 °C. O mecanismo de degradação do PVC mais amplamente aceito é o de desidrocloração sucessiva com formação de ligações insaturadas ao longo da cadeia polimérica, conforme mostrado na Figura 6. Esta reação é catalisada pelo próprio cloreto de hidrogênio que é eliminado da molécula e mantém-se em contato com o polímero. Para que seja possível o processamento do PVC é imprescindível o emprego de estabilizantes térmicos que são substâncias que se combinam com o cloreto de hidrogênio ou com a molécula do polímero, reduzindo ou cessando o desenvolvimento da reação de degradação.

Compostos de PVC são utilizados na fabricação de uma extensa gama de produtos devido á sua versatilidade. As suas aplicações vão desde produtos rígidos como tubos e conexões para água e esgoto até embalagens transparentes e produtos flexíveis como brinquedos, laminados para armazenamento de sangue e solados de sapato. Parte desta versatilidade se deve á adaptabilidade dos compostos, quando devidamente formulados, aos mais diversos processos de moldagem empregados industrialmente.

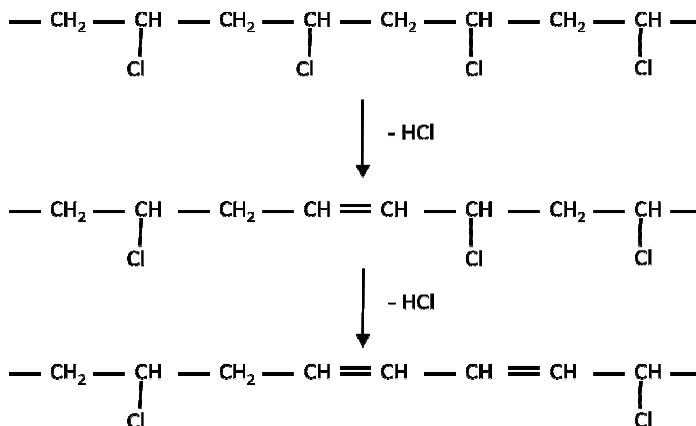


Figura 6: Representação simplificada do mecanismo de degradação do PVC por desidrocloração

Diversos estudos usando poli(cloreto de vinila) como matriz para nanocompósitos têm sido publicados, principalmente com nanopartículas de argila (montmorillonita) como agentes de reforço. Segundo Peprnicek e colaboradores (PEPRNICEK *et al.*, 2005), o uso de montmorillonita em compósitos de PVC atribui ao material maior resistência à chama, dificulta a migração de plastificante, aumenta as propriedades de barreira e a estabilidade térmica. A resistência à tração, módulo de elasticidade e tenacidade de compósitos de PVC aumentam com a presença de montmorillonita (WAN *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2004). Rodolfo e Mei (RODOLFO e MEI, 2009) prepararam nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada, obtendo aumento de 150% no módulo de elasticidade com significativa redução da tensão e do alongamento na ruptura. Turhan e colaboradores (TURHAN; DOGAN e ALKAN, 2010) reportaram que nanocompósitos PVC/Kaolinita, com teores entre 1 e 5 % de nanopartículas, apresentam estrutura intercalada com aumento da estabilidade térmica em relação ao PVC puro.

Nanopartículas de carbono demonstraram capacidade de aumentar as propriedades mecânicas do PVC. Segundo Wang e colaboradores (WANG; PRAMODA e GOH, 2006), nanocompósitos com 0,1% m de fulerenos (C<sub>60</sub>) aumentam a resistência à tração, o módulo de elasticidade e a tenacidade em 32,0 %, 12,1 % e 55,6 %, respectivamente em relação ao PVC puro. Compósitos de nanotubos de carbono em matriz de PVC estão sendo estudados para aplicações como

sensores eletrônicos para medir deformação (*sensor strain*) (DHARAP; LI e NAGARAJAIAH, 2004; LOH; LYNCH e KOTOV, 2006). Mamunya e colaboradores (MAMUNYA *et al.*, 2008) avaliaram as propriedades elétricas e térmicas de nanocompósitos PVC/MWNT obtidos por mistura no estado fundido, determinando que o limiar de percolação para a resistividade elétrica em 0,05 % vol.

### 3.3 Nanocompósitos de Matriz Polimérica

Compósitos de matriz polimérica são exemplos clássicos de materiais estruturais usados em diversos campos de aplicação. As indústrias automobilística, náutica e aeronáutica, por exemplo, utilizam compósitos em diversas aplicações visando redução de peso dos componentes e resistência mecânica e química. Estes materiais são constituídos de uma fase dispersa, e uma fase contínua polimérica, podendo ser um polímero termoplástico ou termorrígido. As partículas que constituem a fase dispersa normalmente são fibrosas, como fibras de vidro ou de carbono, mas podem ter outras formas como lamelas de talco ou esferas de vidro. Partículas com dimensões nanométricas, também chamadas de nanopartículas, vêm sendo incorporadas em matrizes poliméricas gerando materiais com propriedades químicas e físicas diferenciadas. Estes materiais são denominados de nanocompósitos.

Segundo Ajayan e colaboradores (AJAYAN; SCHADLER e BRAUN, 2003), são considerados nanopartículas os materiais com dimensões inferiores a 100 nm em pelo menos uma dimensão, podendo ser classificadas em três categorias conforme apresentado na Figura 7. As nanopartículas lamelares, como argilas e grafenos, possuem a forma de placas com espessuras na ordem de 1 nm e razão de aspecto (relação entre comprimento e espessura) maior que 25 nas outras duas dimensões. As nanopartículas tubulares apresentam diâmetro inferior a 100 nm e razão de aspecto superior a 100. Nanotubos de carbono que pertencem a esta categoria podem apresentar razão de aspecto na ordem de  $10^6$ . As nanopartículas isodimensionais ou tridimensionais apresentam as três dimensões em escala nanométrica (< 100 nm), sendo exemplos desta categoria de materiais as nanoesferas de sílica, nanopartículas metálicas e negro de fumo.

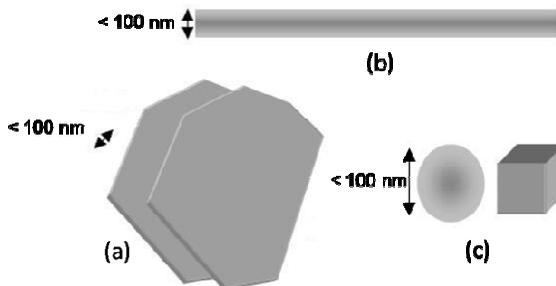


Figura 7: Representação dos tipos de nanopartículas: (a) lamelares, (b) tubulares e (c) isodimensionais.

Fonte: (AJAYAN; SCHADLER e BRAUN, 2003)

Devido às dimensões extremamente reduzidas, as nanopartículas podem modificar as propriedades do polímero de forma diferente em comparação com as partículas micrométricas tradicionais. Nanopartículas isodimensionais não espalham a luz de forma significativa, tornando possível a obtenção de nanocompósitos com propriedades elétricas e mecânicas diferenciadas mantendo a transparência do polímero matriz, por exemplo. Nanocompósitos com ductibilidade semelhante ao polímero puro podem ser obtidos, uma vez que partículas em escala nanométrica criam concentrações de tensão extremamente reduzidas. Além disto, a área interfacial com a matriz polimérica é significativamente maior em partículas com dimensões nanométricas, o que possibilita o desenvolvimento de materiais com propriedades diferenciadas com adição de baixos teores de nanopartículas. A interação entre a superfície da partícula e o polímero define as propriedades do compósito e, portanto, o controle da interface é de extrema importância no desenvolvimento de nanocompósitos. Os maiores desafios no desenvolvimento de nanocompósitos são a dispersão adequada das nanopartículas e o controle da interface com o polímero matriz.

Apesar de nanopartículas como negro de fumo serem usadas como partículas de reforço em compostos de borracha há mais de um século, o interesse pelo desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos teve um grande aumento nos últimos anos devido às propriedades sem precedentes obtidas para alguns sistemas e à evolução das técnicas de processamento de nanocompósitos, mantendo a morfologia da fase dispersa. Esta nova fase de investigação iniciou com

Usuki e colaboradores do grupo Toyota que desenvolveram nanocompósitos PA6/argila, adicionado nanopartículas de argila no processo de síntese do polímero. Os nanocompósitos obtidos com 5 %m de argila apresentaram um aumento em relação ao polímero puro de 42, 68 e 130 % nas propriedades de resistência à tração, módulo de elasticidade e temperatura de distorção ao calor, respectivamente. (USUKI *et al.*, 1993; USUKI; HASEGAWA e KATO, 2005).

Atualmente, tem sido bastante estudado nanocompósitos e apesar dos avanços alcançados nos métodos de obtenção e processamento destes materiais, ainda há muitas questões a serem entendidas relacionadas com tamanho, forma, fração volumétrica, interface e grau de dispersão e aglomeração da fase dispersa. A seguir serão apresentados os métodos atualmente usados na obtenção de nanocompósitos (KRISHNAMOORTI e VAIA, 2007).

### 3.3.1 Métodos de obtenção de nanocompósitos

Os métodos de obtenção de nanocompósitos podem ser divididos em quatro tipos: mistura com o polímero no estado fundido, mistura com polímero em solução, polimerização na presença de nanopartículas e formação de nanopartículas e polimerização simultaneamente.

O método de mistura com o polímero no estado fundido (*melt blend*) se desenvolve em equipamentos tais como extrusoras, misturadores de rolo e misturadores fechados. A dispersão das nanopartículas é promovida mecanicamente através da tensão de cisalhamento aplicada no processo. As grandes vantagens deste método são a capacidade de produção em escala industrial e a ausência do uso de solvente, dispensando a etapa de eliminação do mesmo para a obtenção do nanocompósito. Em alguns polímeros, entretanto, a viscosidade aumenta muito rapidamente com o aumento do teor de nanopartículas o que dificulta a dispersão das partículas, limitando o uso do método. Zhang e colaboradores (ZHANG *et al.*, 2004) prepararam nanocompósitos de PA6 com 1 %m de nanotubos de carbono de parede múltipla em misturador do tipo Brabender, obtendo um aumento das propriedades mecânicas de resistência á tração e dureza em relação ao polímero puro. Zou e colaboradores (ZOU *et al.*, 2004) dispersaram MWNT em polietileno de alta densidade (HDPE) com teores até 1 %m de nanotubos em extrusoras de rosca dupla, entretanto relataram a presença de aglomerados de nanotubos em composições acima deste

teor. Pegel e colaboradores (PEGEL *et al.*, 2008) reportaram que apenas altas tensões de cisalhamento são capazes de dispersar MWNT em policarbonato (PC) em formulações com 0,875 %m de nanotubos obtidas por mistura no estado fundido.

O método de mistura com polímero em solução supera alguns problemas encontrados no método de mistura no estado fundido. Neste método as nanopartículas são dispersas em uma solução do polímero base com auxílio de agitação mecânica e principalmente ultrassom (ZHANG *et al.*, 2009). A grande vantagem do método é a maior facilidade de dispersão das nanopartículas devido à baixa viscosidade da solução, além de não aplicar tensões de cisalhamento que podem promover a degradação do polímero e a quebra das nanopartículas. O uso de grandes quantidades de solvente e a necessidade de eliminação posterior do mesmo são as grandes desvantagens deste método. Musumeci e colaboradores (MUSUMECI *et al.*, 2007) prepararam por este método nanocompósitos de poli(3-hexiltiofeno) com MWNT em teores entre 0,01 e 30 %m, obtendo ótima dispersão dos nanotubos e aumento da condutividade elétrica a partir de 0,1 %m. Broza e colaboradores (BROZA *et al.*, 2007) estudaram nanocompósitos PVC/SWNT e PVC/MWNT, com teores de nanotubos entre 0,1 e 20 %m, preparados por mistura com polímero em solução. Kashiwagi e colaboradores (KASHIWAGI *et al.*, 2007) avaliaram a dispersão por este método de mistura do sistema PMMA/SWNT com teor de 0,5 %m de nanotubos.

Outro método de obtenção de nanocompósitos poliméricos é a polimerização do monômero na presença de nanopartículas (*in-situ polymerization*). Neste método as nanopartículas são dispersas no monômero, puro ou em solução, e a mistura resultante é polimerizada através das técnicas tradicionais de polimerização. Um aspecto positivo deste método é a possibilidade de reação de enxerto do polímero com a superfície da nanopartícula. Nanocompósitos de PA6/sílica (OU; YANG e YU, 1998), PMMA/alumina (ASH; SCHADLER e SIEGEL, 2002), PBT/SWNT (BROZA *et al.*, 2005), poliimida/MWNT (YUEN *et al.*, 2008) obtidos por esta técnica vem sendo estudados.

O método de obtenção de nanocompósitos que envolve a formação de nanopartículas na estrutura do polímero durante ou após a polimerização. Os materiais obtidos por este método são chamados de nanocompósitos híbridos devido à excelente dispersão e interação entre as duas fases. Nanocompósitos de PS/SiO<sub>2</sub> (HSIUE *et al.*, 2000) e PSMA/TiO<sub>2</sub> (WANG *et al.*, 1999) foram obtidos por este método. A

Tabela 2 resume as vantagens e desvantagens dos métodos de obtenção de nanocompósitos.

Tabela 2: Quadro comparativo das vantagens e desvantagens dos métodos de obtenção de nanocompósitos

Método	Vantagens	Desvantagens
Polímero fundido	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Não utiliza solvente</li> <li>- Utiliza técnicas tradicionais de processamento.</li> <li>- Capacidade de produção industrial</li> <li>- Pode ser aplicado a uma grande variedade de polímeros</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aumento da viscosidade em função do teor de nanopartículas</li> <li>- Necessidade de aplicação de elevadas tensões de cisalhamento</li> <li>- Possibilidade de degradação do polímero.</li> </ul>
Polímero em solução	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dispersão de partículas em meio líquido de baixa viscosidade.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Uso de grande quantidade de solvente</li> <li>- Necessidade de eliminação posterior do solvente</li> <li>- Restrito a polímeros solúveis</li> </ul>
Polimerização <i>in-situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Possibilidade de reação entre monômero e nanopartículas.</li> <li>- Fortes Interações entre polímero e nanopartículas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oligômeros podem ser formados se a polimerização for incompleta.</li> <li>- Presença de partículas estranhas que interferem na reação.</li> </ul>
Formação de nanopartículas <i>in-situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dispersão das nanopartícula</li> <li>- Fortes interações entre polímero e nanopartículas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Limitado a baixos teores de nanopartículas.</li> </ul>

### 3.3.2 Nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono

Devido às suas propriedades físicas promissoras os nanotubos de carbono são materiais atrativos para o uso como partículas de reforço em nanocompósitos de matriz polimérica. Como exemplos, podem ser citadas algumas características atribuídas pela adição de nanotubos em compósitos poliméricos:

- ✓ Aumento das propriedades mecânicas estruturais
- ✓ Modificação do polímero para aplicações em temperaturas elevadas
- ✓ Aumento da condutividade elétrica
- ✓ Dopagem de polímeros luminescentes para produção de materiais ativos em aplicações eletrônicas

Os nanotubos de carbono usados como partículas de reforço em compósitos de matriz polimérica oferecem diversas vantagens sobre os agentes de reforço tradicionais, como fibras de vidro e carbono. No caso de reforços de fibra contínua (longa), os compósitos apresentam propriedades mecânicas muito mais elevadas na direção paralela às fibras do que na direção transversal às mesmas, o que nem sempre é benéfico para muitas aplicações. Além disto, os processos convencionais de processamento de polímeros não são capazes de processar tais compósitos, pois provocam a quebra das fibras. Portanto estes compósitos são destinados à produção de artigos de formas simples e produção limitada. Os compósitos de fibras curtas podem ser processados normalmente, porém não oferecem propriedades tão vantajosas uma vez que a menor razão de aspecto destes materiais representa um fator crítico na influência das propriedades mecânicas finais do compósito. À medida que a razão de aspecto aumenta, a dureza e a resistência do compósito aumentam também (ANTONUCCI; HSIAO e ADVANI, 2003).

Nanotubos de carbono apresentam elevada razão de aspecto, em torno de 1000, tamanho reduzido e resistência mecânica superior aos reforços macroscópicos tradicionais conforme descrito na Tabela 1. Apresentam ainda maior resistência à quebra durante o processamento devido à capacidade de suportar grades deformações. Estas características representam uma vantagem substancial em relação às fibras de carbono ou de vidro o que torna o nanocompósito polimérico muito atrativo do ponto de vista de processamento.

A adição de nanotubos de carbono pode melhorar não só as propriedades mecânicas de polímeros, mas também a estabilidade

térmica e a condutividade elétrica do polímero matriz. Devido à alta resistência térmica os nanotubos podem melhorar o desempenho dos compósitos em aplicações em temperaturas mais elevadas.

A dispersão de nanotubos de carbono em polímeros usados em isolamento elétrico produz um aumento significativo na condutividade elétrica do material, permitindo a descarga de energia eletrostática e a proteção contra interferência radio-eletromagnética. A partir de uma determinada concentração de nanotubos de carbono os compósitos apresentam um aumento drástico de condutividade elétrica atribuído ao fenômeno de percolação, que se caracteriza pela passagem de corrente elétrica através de uma rede tridimensional formada pelas partículas condutoras dispersas na matriz polimérica. O limite de percolação varia de acordo com o grau de dispersão das partículas no compósito. Compósitos epóxi/MWNT apresentam limite e percolação na ordem de 0,04 – 0,1% em peso de nanotubos de carbono (GOJNY *et al.*, 2006), por outro lado, em matriz de polímeros termoplásticos este valor normalmente é bem superior, entre 1-5% em volume, devido à alta viscosidade do polímero que dificulta a dispersão das partículas. Nogales e colaboradores (NOGALES *et al.*, 2004) obtiveram um valor de 0,2% em peso para o limite de percolação em compósitos de SWNT em PBT. Baixos limites de percolação são desejáveis para que o compósito resultante mantenha as boas propriedades relativas ao baixo peso específico e comportamento mecânico. Devido a estas características os nanocompósitos podem ser usados em aplicações elétricas e eletrônicas em diversas áreas, tais como aeronáutica, automotiva e computação. A elevada razão de aspecto e o reduzido tamanho dos nanotubos o tornam uma alternativa interessante para substituição de partículas condutoras tradicionais, tais como negro de fumo, que em maiores concentrações afetam a tenacidade e viscosidade dos polímeros.

O grande desafio para o uso efetivo de nanotubos de carbono em compósitos de matriz polimérica está na dispersão homogênea das nanopartículas ao longo da fase contínua. O desempenho dos nanocompósitos depende do grau de dispersão e de orientação dos nanotubos e da interação superficial nanotubo/polímero. Portanto a desagregação dos nanotubos de carbono antes do processo de preparação dos compósitos é recomendada, uma vez que em função das interações de Van der Waals entre as nanopartículas os nanotubos de carbonos se entrelaçam formando agregados micro ou macroscópicos. Tratamentos químicos de oxidação e agitação por ultra-som são técnicas muito usadas para dispersar os nanotubos de carbono. Dispersões

homogêneas são obtidas em compósitos de baixa concentração de nanotubos (até 1% em peso), como no caso dos estudos em matrizes de poliestireno (QIAN *et al.*, 2000) e poli(metacrilato de metila) (STÉPHAN *et al.*, 2000). Polímeros com maior capacidade de molhamento dos nanotubos, como é o caso de polihidroxiaminoeter, conseguem dispersar concentrações maiores de nanotubos de carbono (JIN; BOWER e ZHOU, 1998).



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Na preparação dos nanocompósitos utilizou-se como matriz polimérica o PVC NORVIC<sup>®</sup> SP1000, gentilmente fornecido pela BRASKEM S.A. Este homopolímero é obtido por polimerização em suspensão e é industrialmente utilizado para a fabricação de produtos rígidos e flexíveis devido à rápida absorção de plastificantes e à boa processabilidade. A Tabela 3 apresenta algumas propriedades do polímero, segundo o fabricante.

Tabela 3: Propriedades físicas da resina de PVC NORVIC<sup>®</sup> SP1000

Propriedade	Valor	Método de Análise
Fator K	$65 \pm 1$	DIN 53726
Percentagem de compostos voláteis	$\leq 0,3 \%$	JIS K-6721
Granulometria > 250 $\mu\text{m}$	$\leq 1 \%$	ASTM D-1921 A
Granulometria > 63 $\mu\text{m}$	$\geq 95 \%$	ASTM D-1921 A
Densidade	$0,52 \pm 0,03 \text{ g cm}^{-3}$	ASTM D-1895 A

Fonte: (BRASKEM, 2010)

Foram utilizados três tipos de nanotubos de carbono de parede múltipla neste trabalho. Nanotubos de carbono não funcionalizados, denotados por MWNT-nf e funcionalizados com grupos carboxila, denotados por MWNT-COOH foram fornecidos pela empresa americana Cheap Tubes Inc. Nanotubos de carbono não funcionalizados, fornecidos pela empresa coreana C<sub>NT</sub> Co Ltd, denotados por MWNT-nfK. Todos os nanotubos de carbono são produzidos comercialmente pelo método CVD (*Chemical Vapour Deposition*) e, segundo os fabricantes, possuem as características apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Características dos nanotubos de carbono segundo os fabricantes

Propriedade	MWNT-nfK	MWNT-nf	MWNT-COOH
Diâmetro externo (nm)	10 – 40	20 – 40	20 - 40
Comprimento ( $\mu\text{m}$ )	1 – 25	10 – 30	10 - 30
Pureza (% m)	> 93	> 95	> 95
Teor de cinzas (% m)	< 7	< 1,5	< 1,5
Área superficial específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	150 - 250	110	110
Condutividade elétrica ( $\text{S cm}^{-1}$ )	-	> $10^2$	> $10^2$
Teor de grupos –COOH (% m)	-	-	1,4

Fontes: (CHEAPTUBES, 2008; 2008; CNT, 2010)

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Estudo Preliminar de Síntese de Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) foram sintetizados através do processo de deposição catalítica de vapor de hidrocarbonetos (CVD). Neste processo foi utilizado metano como fonte de carbono e catalisador metálico suportado em alumina.

O catalisador da reação foi preparado pelo método proposto por Fajardo, Martins e colaboradores (FAJARDO *et al.*, 2005) no qual nitrato de alumínio e nitrato de ferro foram dissolvidos em água destilada e adicionados a uma solução ácida de quitosana. Após agitação por 60 min, a solução foi gotejada em uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $6,5 \text{ mol L}^{-1}$ ), precipitando a quitosana em esferas contendo os nitratos de alumínio e ferro. Depois de lavadas com água destilada as esferas de catalisador foram calcinadas em forno mufla a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h. Durante a calcinação a quitosana foi totalmente decomposta e os nitratos metálicos foram convertidos em óxidos, formando partículas de catalisador de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como suporte.

O processo CVD foi conduzido em um reator tubular de quartzo alojado em um forno com controle de temperatura da ordem de  $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

conforme apresentado no esquema da Figura 8. O catalisador foi colocado em uma navícula de porcelana no centro do tubo de quartzo de forma que os gases reagentes pudessem ter o maior contato possível com as partículas do mesmo.

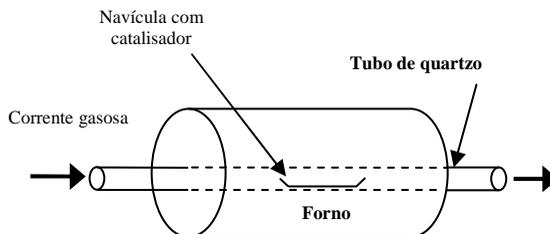
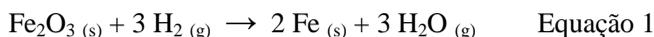
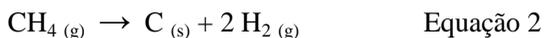


Figura 8: Reator de síntese de nanotubos de carbono pelo processo CVD

O processo CVD para obtenção de nanotubos de carbono foi dividido em três etapas: (a) redução do catalisador; (b) decomposição do metano e síntese de nanotubos de carbono; (c) resfriamento do meio reacional. A redução do catalisador foi feita com hidrogênio a uma temperatura de 500 °C. O aquecimento do reator se deu a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> e o tempo de redução foi de aproximadamente 2 h. A reação de redução do catalisador à base de Fe está descrita na Equação 1.



A etapa de síntese de nanotubos de carbono teve início logo após a redução do catalisador. O fluxo de hidrogênio foi substituído pela passagem de uma corrente de metano (CH<sub>4</sub>) a uma temperatura constante entre 700 e 1000 °C. Foram realizadas reações em diversas temperaturas buscando o maior rendimento de produção de nanotubos. A reação se desenvolveu entre 2 a 3 h e os nanotubos de carbono formados se depositaram sobre as partículas do catalisador. A reação de decomposição do metano e síntese de nanotubos de carbono está descrita na Equação 2.



Ao final da reação o reator foi resfriado até a temperatura ambiente para permitir a retirada do catalisador. Durante o resfriamento uma atmosfera livre de oxigênio foi mantida no interior do reator,

injetando-se  $N_2$  para evitar a queima dos nanotubos de carbono sintetizados.

#### 4.2.2 Caracterização dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono utilizados neste trabalho foram caracterizados por espectroscopia de absorção atômica, espectroscopia Raman, análise termogravimétrica e ensaio para determinação de resistividade elétrica. A seguir serão apresentados os métodos utilizados nas análises.

##### 4.2.2.1 Espectroscopia de Absorção Atômica

A análise de espectroscopia de absorção atômica foi realizada para determinar a percentagem de componentes metálicos presentes nos nanotubos de carbono. A preparação das amostras foi realizada seguindo dois métodos distintos. No primeiro procedimento cerca de 100 mg de nanotubos de carbono foram submetidos por 4 h a uma temperatura de 550 °C em forno mufla, para queimar a parte orgânica da amostra. O resíduo foi adicionado a 15 mL de ácido nítrico concentrado e 30 mL de ácido clorídrico concentrado e mantido a 100 °C durante 2 h. O volume foi completado para 100 mL com água destilada e deionizada. No segundo procedimento, foi adicionado somente 7 mL de ácido nítrico concentrado à 100 mg de nanotubos e mantidos em forno microondas (ETHOS PLUS da Milestone High Performance Microwave Labstation) durante 2 h a 200 °C. Em seguida o volume foi completado para 100 mL com água destilada e deionizada. As amostras de nanotubos após a digestão utilizando os dois procedimentos foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica no espectrofotômetro de plasma acoplado indutivo – ICP: PE SCIEX – ELAN 6000.

##### 4.2.2.2 Espectroscopia Raman

Análises de espectroscopia Raman foram realizadas em microscópio Renishaw Raman, do Laboratório de Espectrometria de Massa e Laser 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  $1.1 \text{ mW cm}^{-2}$ , utilizando-se o pico de Si a  $520,7 \text{ cm}^{-1}$  como calibração.

#### 4.2.2.3 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas dos nanotubos de carbono foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, entre a temperatura ambiente e 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de ar (vazão 50 mL min<sup>-1</sup>).

#### 4.2.2.4 Determinação da Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica volumétrica dos nanotubos de carbono foi determinada por ensaio eletromecânico, utilizando um eletrodo cilíndrico de cobre acoplado a uma prensa hidráulica, ligado a uma fonte de corrente contínua Keithley Mod. 6220 e a um eletrômetro Keithley Mod. 6517, conforme ilustrado na Figura 9.

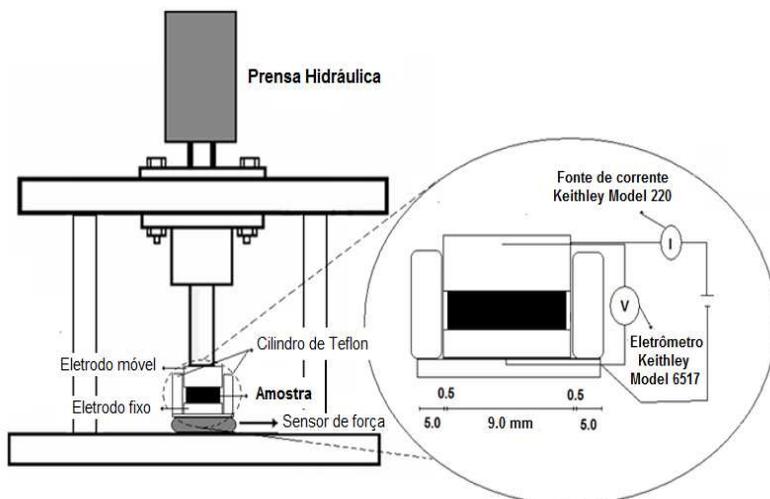


Figura 9: Esquema do sistema utilizado no ensaio eletromecânico

Fonte: (MULLER *et al.*, 2010)

Inicialmente as amostras de nanotubos de carbono foram colocadas entre os eletrodos, sem aplicação de tensão de compressão, e submetidas a diferentes correntes elétricas para determinar o intervalo

de corrente em que as amostras apresentavam comportamento ôhmico. Em seguida, manteve-se a corrente elétrica constante em 10 mA (dentro do intervalo de comportamento ôhmico) e aumentou-se gradativamente a força de compressão até o ponto em que a tensão medida não tivesse redução significativa com o aumento da compressão. A resistividade elétrica volumétrica foi calculada pela Equação 3, levando-se em consideração os valores de tensão e espessura da amostra medidas sob compressão máxima.

$$\rho = \frac{d^2 \pi V}{4wi} \quad \text{Equação 3}$$

onde:

$\rho$  = resistividade elétrica volumétrica, em  $\Omega\text{cm}$

$w$  = espessura da amostra, em cm

$V$  = tensão, em Volts

$i$  = corrente elétrica, em A

#### 4.2.3 Processo de Preparação dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos PVC/nanotubos de carbono com teores entre 0,1 e 1,0 %m de MWNT foram preparados pelo processo de mistura com o polímero em solução seguido de evaporação do solvente. O procedimento foi baseado em outros trabalhos descritos na literatura (PAIVA *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2005; CHANG *et al.*, 2006), com adaptações segundo apresentado no fluxograma mostrado na Figura 10.

Para promover a melhor dispersão, os nanotubos de carbono foram misturados com cerca de 5 mL de tetraidrofurano (THF) em um tubo de ensaio e submetidos a ultra-som por 15 min. Em seguida esta suspensão foi adicionada à solução 6 % m/v de PVC em THF. A mistura final foi mantida sob agitação magnética por 15 min e ultra-som por 15 min, alternadamente, até completar três ciclos. Ao final do processo de dispersão dos nanotubos a mistura foi transferida para um molde de vidro plano onde permaneceu por 24 h para evaporação do solvente a temperatura ambiente. Após a desmoldagem os filmes obtidos com espessura na ordem de 100  $\mu\text{m}$  foram condicionados em estufa a vácuo a 90 °C, durante 48 h, para a total eliminação do solvente. Os filmes de PVC sem adição de nanotubos de carbono foram preparados a partir da evaporação da mesma solução de PVC em THF. A Figura 11 apresenta imagens que ilustram o processo de preparação dos compósitos.

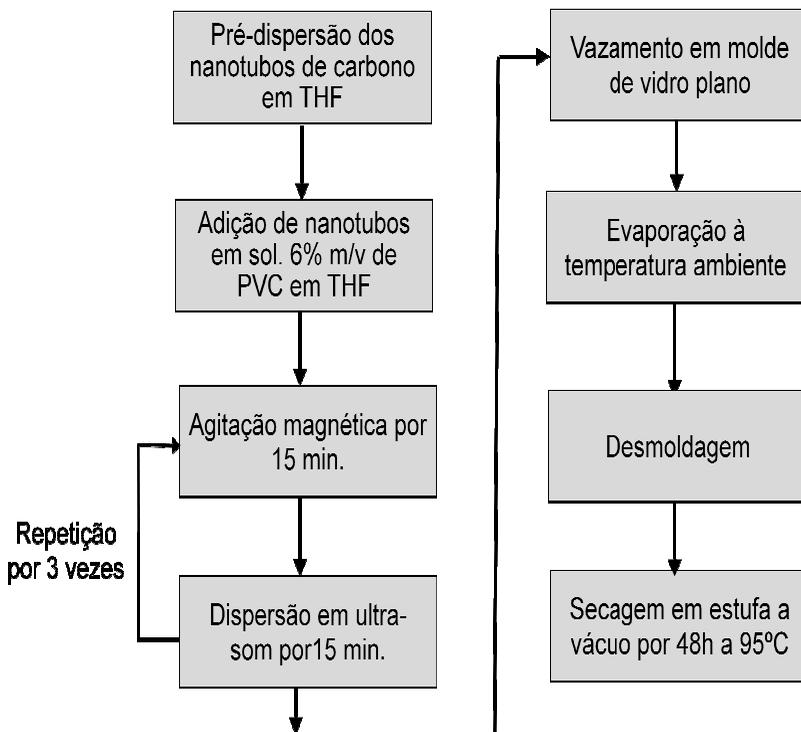


Figura 10: Fluxograma da obtenção dos filmes de nanocompósitos utilizando o processo solução/evaporação

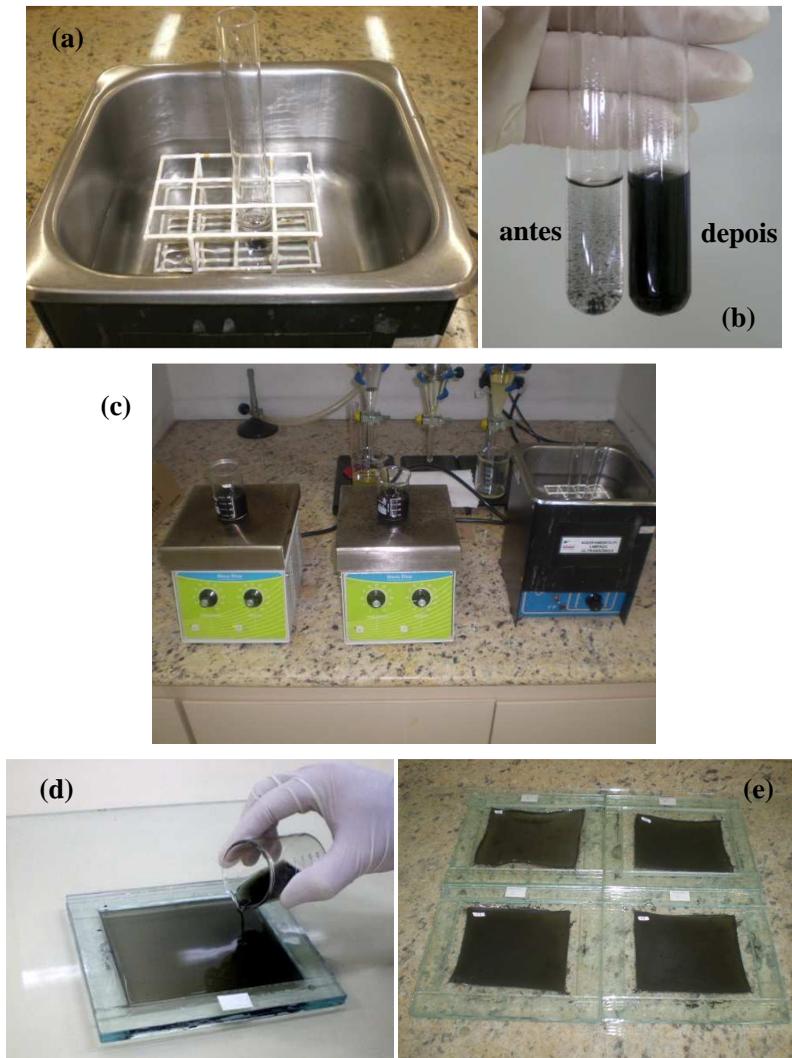


Figura 11: Fotografias seqüenciais da preparação dos filmes de nanocompósitos utilizando o processo de solução/evaporação

- (a) pré-dispersão dos nanotubos em THF; (b) comparação da suspensão MWNT/THF antes e depois da pré-dispersão; (c) dispersão da mistura PVC/MWNT/THF sob agitação magnética e ultra-som; (d) vazamento em molde de vidro; (e) evaporação do solvente.

#### 4.2.4 Caracterização dos Nanocompósitos

##### 4.2.4.1 *Análise Termogravimétrica (TG)*

Análise termogravimétrica foi realizada para caracterizar o comportamento da perda de massa resultante do aquecimento de amostras de PVC na forma de pó (estado de fornecimento) e de filmes de PVC e de nanocompósitos obtidos pelo processo de solução/evaporação do solvente. As análises foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo TGA-Q50, entre a temperatura ambiente e 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio (vazão 60 mL min<sup>-1</sup>).

##### 4.2.4.2 *Espectroscopia Infravermelho (FTIR)*

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro da Thermo Nicolet modelo IR-100 com transformada de Fourier, empregando-se a técnica de transmissão em amostras na forma de filme. Foi analisada a região entre 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

##### 4.2.4.3 *Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)*

Calorimetria diferencial exploratória foi utilizada para determinação da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) do PVC e dos compósitos PVC/MWNT. As análises foram realizadas em calorímetro TA Instruments modelo DSC-Q20. Para cada amostra foi realizada uma primeira corrida entre 0 e 180 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera de nitrogênio (vazão 50 mL min<sup>-1</sup>). Em seguida manteve-se uma isoterma de 180 °C durante 10 min para eliminação do solvente presente na amostra. Posteriormente, foi realizada a segunda corrida nas mesmas condições iniciais. As amostras foram condicionadas em panelinhas de alumínio abertas para permitir a saída do solvente.

#### 4.2.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Seções ultrafinas dos filmes de compósitos PVC/MWNT, com espessura na ordem de 70 nm, foram obtidas utilizando um ultramicrotomo RMC PowerTome XL. Os filmes foram previamente embutidos em resina epóxi (EPON 862), conforme mostrado na Figura 12, e os cortes foram obtidos na direção perpendicular ao plano de evaporação do solvente. Os cortes foram depositados em porta amostra (*grid*) de cobre de 200 *mesh* e examinados em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-1011, operando com voltagem de aceleração de 100 kV.

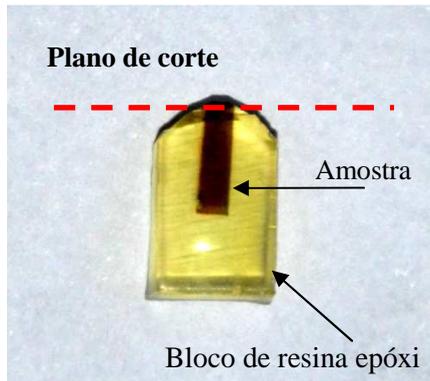


Figura 12: Ilustração da amostra embutida em resina epóxi para corte em ultramicrotomo

#### 4.2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a textura da fratura dos filmes de nanocompósitos. As amostras foram criogenicamente fraturadas e recobertas com uma fina camada de ouro num metalizador, modelo D2 Diode Sputtering System, fabricado pela ISI (International Scientific Instruments). Utilizou-se neste trabalho um microscópio Phillips, modelo XL 30, com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários.

#### 4.2.4.6 Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo (RMN)

As análises de RMN de baixo campo foram realizadas em um espectrômetro Maran Ultra 23MHz da Resonance/Oxford-UK, operando para o núcleo de hidrogênio. Foram determinados tempos de relaxação spin-rede ( $T_1H$ ) das amostras de PVC e de nanocompósitos, utilizando a técnica de inversão-recuperação (intervalo de reciclo  $180^\circ - \tau - 90^\circ$  aquisição), a partir de 40 pontos entre 0,01 e 10000 ms, com 4 acúmulos cada e intervalo de reciclo de 5 s. A temperatura de análise foi  $27^\circ\text{C}$ . Os valores de tempo de relaxação e intensidade relativa foram obtidos com o auxílio do software comercial WINFIT.

#### 4.2.4.7 Determinação de Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica volumétrica de filmes de PVC e de compósitos PVC/MWNT foi determinada pelo método duas pontas utilizando eletrômetro da Keithley, 6517A com fonte de corrente contínua (GIROTTO e SANTOS, 2002). Neste método a amostra foi colocada em um dispositivo de teste (acessório 8009-Keithley) conforme mostrado esquematicamente na Figura 13. O dispositivo foi ligado ao eletrômetro que aplica uma tensão (diferença de potencial - ddp) entre 1 e 400 V e determina a corrente elétrica que percorre a amostra. O dispositivo possui isolamento contra interferências eletromagnéticas que poderiam influenciar os resultados.

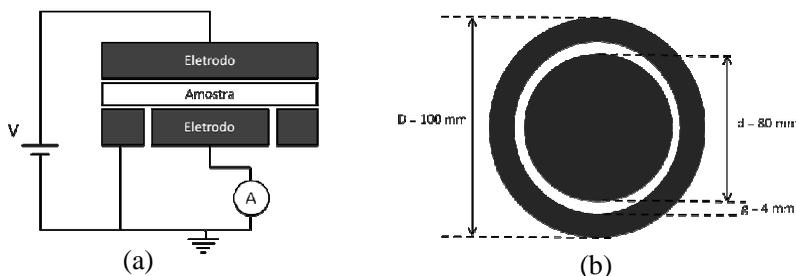


Figura 13: Desenho esquemático do dispositivo para medição da resistividade elétrica volumétrica pelo método de duas pontas: (a) vista lateral do eletrodo; (b) vista superior da parte inferior do eletrodo.

A resistividade elétrica volumétrica da amostra foi calculada pela Equação 4:

$$\rho = \frac{(d+g)^2 \pi V}{4wi} \quad \text{Equação 4}$$

onde:

$\rho$  = resistividade elétrica volumétrica, em  $\Omega\text{cm}$

$w$  = espessura da amostra, em cm

$d$  e  $g$  = dimensões do eletrodo, em cm

$V$  = tensão aplicada, em Volts

$i$  = corrente elétrica, em A

#### 4.2.4.8 Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios de resistência à tração do PVC e de compósitos PVC/MWNT foram realizados segundo a norma ASTM D882, indicada para filmes plásticos. Corpos de prova na forma de tiras retangulares de 100 mm de comprimento (50 mm de comprimento útil) por 11mm de largura foram cortados diretamente dos filmes preparados pelo processo de solução/evaporação do solvente, utilizando o dispositivo apresentado na Figura 14 que foi desenvolvido para garantir o paralelismo e a integridade da bordas laterais dos corpos de prova.



Figura 14: Dispositivo utilizado no corte dos filmes para o ensaio de resistência à tração: (a) foto do dispositivo; (b) esquema de funcionamento.

Máquina Universal de Ensaio EMIC, modelo DL2000, equipada com célula de carga com capacidade máxima de 50 kgf foi utilizada nos ensaios. A velocidade de afastamento das garras de  $5,0 \text{ mm min}^{-1}$  foi calculada segundo a Equação 5. Foram determinadas as propriedades de módulo de elasticidade, resistência à tração e deformação na ruptura dos compósitos em relação ao PVC puro.

$$v = L_0 \times C \quad \text{Equação 5}$$

onde:

$v$  = velocidade de afastamento das garras

$L_0$  = comprimento inicial do corpo de prova (50mm)

$C$  = taxa de deformação inicial ( $0,1 \text{ min}^{-1}$  para deformação na ruptura inferior a 20%)



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

### 5.1 Estudo Preliminar de Síntese de Nanotubos de Carbono

Nas reações de síntese de nanotubos de carbono inicialmente foi utilizado catalisador de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contendo 5 % de ferro. A partir de uma massa de 300 mg de catalisador obteve-se cerca de 30 mg de nanotubos de carbono, depositados sobre o catalisador. Visando aumentar a quantidade de nanotubos produzida, aumentou-se a percentagem de ferro para 10 % e a massa do catalisador para 700 mg. Entretanto, nestas condições obteve-se uma quantidade de nanotubos inferior à obtida nas condições anteriores. Esta redução de rendimento pode estar associada ao aumento do volume de catalisador no reator, o que dificulta o contato do metano com todas as camadas de partículas do catalisador.

A determinação do teor de ferro e massa de catalisador no reator que resulte num maior rendimento da reação requer um estudo mais minucioso. Em função do baixo rendimento da reação de síntese e a necessidade de purificação dos nanotubos sintetizados, o que reduziria ainda mais a quantidade do produto, optou-se por utilizar os nanotubos comerciais na preparação dos nanocompósitos PVC/MWNT.

### 5.2 Caracterização dos Nanotubos de Carbono

#### 5.2.1 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais formados por carbono, identificando os tipos de ligação química e fornecendo informações sobre o grau de desordem da estrutura cristalina (LOBO *et al.*, 2005).

Os espectros Raman dos nanotubos de carbono comerciais mostrados na Figura 15 apresentam picos a 1350 e 1580 cm<sup>-1</sup>, os quais são característicos de nanotubos de carbono. O pico a 1580 cm<sup>-1</sup> é denominado “banda G” e corresponde ao movimento de vibração da ligação C-C ao longo do plano dos grafenos que constituem os nanotubos. A banda G está presente nos espectros de todos os materiais de carbono com hibridização sp<sup>2</sup> (DRESSSELHAUS *et al.*, 2005). A banda a 1350 cm<sup>-1</sup> é denominada de “banda D” e corresponde a desordem ou defeitos na estrutura gráfica do material (GOUADEC e COLOMBAN, 2007). A ausência de bandas entre 170 e 325 cm<sup>-1</sup> nos

espectros, que são características de nanotubos de carbono de paredes simples, indicam que os nanotubos de carbono analisados são de parede múltiplas (MALARD *et al.*, 2009; DRESSELHAUS *et al.*, 2010).

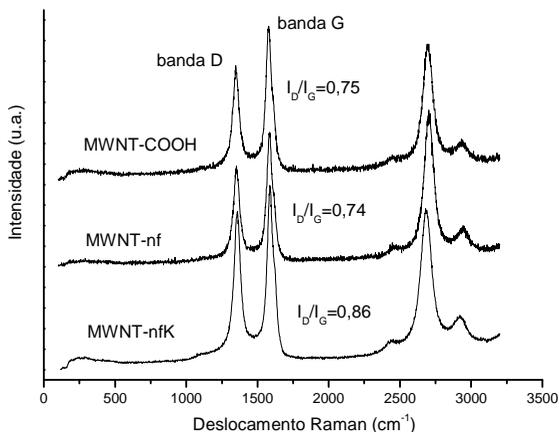


Figura 15: Espectros Raman dos nanotubos de carbono

A razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) é um indicativo da qualidade dos nanotubos, e é diretamente proporcional ao número de defeitos na estrutura cristalina dos nanotubos de carbono. Os nanotubos de carbono usados neste trabalho apresentaram relação  $I_D/I_G$  relativamente próximas, com valores de 0,75 , 0,74 e 0,86 para os nanotubos MWNT-COOH, MWNT-nf e MWNT-nfK, respectivamente.

O espectro Raman dos nanotubos de carbono sintetizados no Labocath-UFSC (Figura 16) apresenta bandas D e G indicando a obtenção de nanotubos de parede múltiplas. A relação  $I_D/I_G$  de 1,20 sugere um número maior de defeitos cristalinos em relação aos nanotubos comerciais, que pode estar associado ao alto grau de impureza, uma vez que a análise foi feita no material extraído do reator, sem prévia purificação.

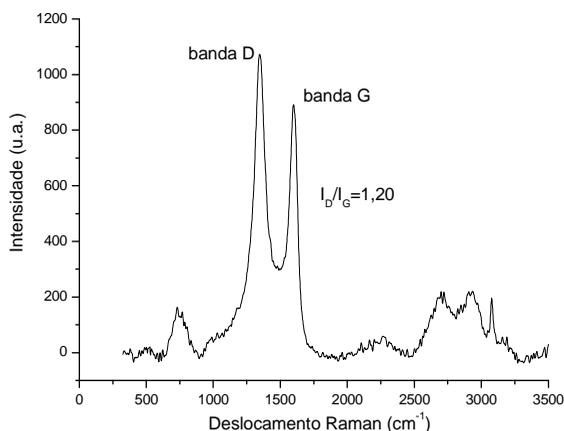


Figura 16: Espectro Raman dos nanotubos de carbono

### 5.2.2 Espectroscopia de absorção atômica

Análises de absorção atômica foram realizadas para determinar o teor de partículas metálicas nos nanotubos de carbono utilizados neste trabalho. As partículas metálicas são oriundas dos catalisadores usados no processo de síntese, mantendo-se como impurezas após a etapa de purificação dos nanotubos. A Tabela 5 apresenta as percentagens de ferro, níquel, cobalto e alumínio presentes nas amostras de nanotubos dos diferentes fabricantes, obtidas por análise de espectroscopia de absorção atômica. Os valores obtidos pelos dois procedimentos de abertura de amostras foram da mesma ordem de grandeza, sugerindo confiabilidade de cada um dos procedimentos utilizados. Os nanotubos de carbono não funcionalizados fornecidos pela C<sub>NT</sub> [MWNT-nfK] apresentaram teores de ferro e alumínio na ordem de 1,0 e 0,5 %m, respectivamente, indicando que no processo de síntese destes nanotubos deve ter sido empregado catalisador de ferro suportado em alumina. Os nanotubos não-funcionalizados fornecidos pela Cheap Tubes [MWNT-nf] apresentaram níquel como metal predominante com teor de 0,9 %m e ferro com teor de 0,2 %m. Os nanotubos funcionalizados [MWNT-COOH] apresentaram teores de ferro, níquel e cobalto de aproximadamente 0,2; 0,4 e 0,2 %m, respectivamente.

Tabela 5: Teores de metais presentes nos nanotubos de carbono utilizados neste trabalho

Elementos	Teor (%m)					
	MWNT-nfK		MWNT-nf		MWNT-COOH	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Ferro	1,01	0,79	0,19	0,20	0,13	0,08
Níquel	-	-	0,90	0,75	0,39	0,34
Cobalto	-	-	0,01	-	0,16	0,13
Alumínio	0,45	0,52	-	-	0,04	-
Total	1,46	1,31	1,10	0,95	0,72	0,55

(a) Procedimento de abertura da amostra em mufla

(b) Procedimento de abertura da amostra em microondas

Os teores de metais encontrados nos nanotubos MWNT-nf sugerem que no processo de síntese utilizado pela empresa americana são utilizados catalisadores a base de níquel e ferro, suportados provavelmente em sílica já que alumínio não foi detectado na análise. É oportuno salientar que os nanotubos de carbono funcionalizados [MWNT-COOH] apresentaram o menor teor de partículas metálicas e a presença de cobalto.

### 5.2.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica realizada sob fluxo de ar (Figura 17) apresentou uma perda de massa a partir de 600 °C para os nanotubos de carbono dos diferentes fabricantes. A massa residual mínima foi atingida em torno de 700 °C com valores de 4,5; 6,2 e 10,4 %m para os nanotubos MWNT-COOH, MWNT-nf, MWNT-nfK, respectivamente. A partir desta temperatura a massa residual aumentou, provavelmente devido à formação de compostos metálicos. Os valores residuais são superiores aos esperados tomando-se como base os resultados da análise de espectroscopia de absorção atômica, ou seja, estimando-se a quantidade de resíduo como óxidos metálicos a partir das percentagens de metais presentes (Tabela 6). Por outro lado, os valores residuais determinados na análise de TG são quatro vezes maiores que o teor de óxidos metálicos estimados para todos os nanotubos de carbono, sugerindo que no resíduo encontram-se presentes outros compostos além de óxidos, tais como carbetos metálicos. Portanto, os MWNT-nfK são nanotubos de maior impureza seguidos

dos MWNT-nf e MWNT-COOH, em concordância com as informações dos fabricantes.

Tabela 6: Comparação entre os resultados de espectroscopia de absorção atômica e análise termogravimétrica

Nanotubos de Carbono	Teor de metais <sup>(a)</sup> (%m)	Teor de óxidos metálicos <sup>(b)</sup> (%m)	Resíduo obtido na análise de TG a 700°C (%m)
MWNT-nfK	1,5	2,3	10,4
MWNT-nf	1,1	1,5	6,2
MWNT-COOH	0,7	1,0	4,5

(a) Teor total de metais determinado por espectroscopia de absorção atômica.

(b) Teor de óxidos calculado a partir do teor de metais obtidos por espectroscopia de absorção atômica.

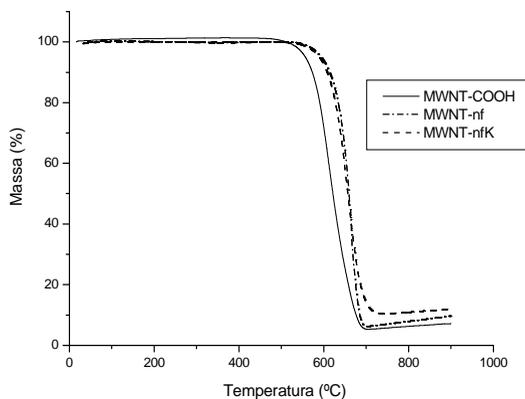


Figura 17: Curvas de perda de massa dos nanotubos de carbono das análises realizadas em atmosfera de ar.

As curvas de DTG mostradas na Figura 18 indicam que os nanotubos de carbono não funcionalizados se decompõem de forma semelhante com um pico único de decomposição a 663 °C (temperatura em que a taxa de decomposição é máxima). Os nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxila apresentaram um pico de decomposição mais largo, com temperatura inferior (614 °C) que deve estar associado à presença dos grupos funcionais que desestabilizam termicamente a estrutura gráfica dos nanotubos.

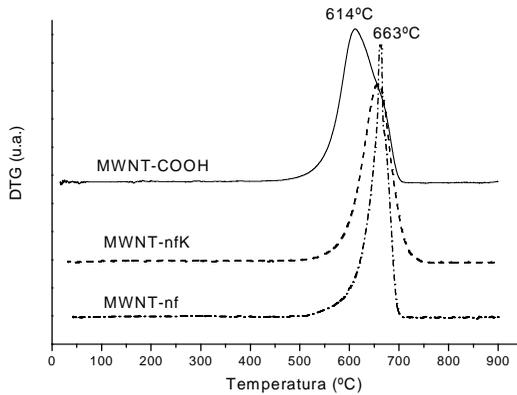


Figura 18: Curvas da derivada de perda de massa (DTG) dos nanotubos de carbono das análises realizadas em atmosfera de ar.

#### 5.2.4 Determinação da resistividade elétrica

No ensaio eletromecânico os nanotubos de carbono apresentaram comportamento ôhmico quando submetidos a diferentes correntes elétricas, entre 10 e 50 mA, sem aplicação de tensão de compressão conforme mostrado na Figura 19. A corrente elétrica escolhida para as medidas com aplicação de tensão de compressão foi de 10 mA, uma vez que este valor de corrente pertence ao intervalo de comportamento ôhmico do material. A voltagem foi medida para diferentes níveis de tensão aplicada, mantendo-se a corrente em 10 mA.

A avaliação da voltagem medida nos nanotubos de carbono em função da tensão de compressão mostrou uma redução de 0,8 para 0,3 mV para a faixa de tensão entre 1 e 7 MPa, conforme mostrado no gráfico da Figura 20. A voltagem medida se manteve invariável com a aplicação de tensão de compressão superior a 6,17 MPa. Portanto, a resistividade elétrica dos nanotubos foi calculada com este nível de tensão de compressão resultando em 0,33; 0,28 e 0,68  $\Omega$  cm para os MWNT-nfK, MWNT-nf e MWNT-COOH, respectivamente.

As resistividades elétricas determinadas para os nanotubos MWNT-COOH e MWNT-nf foram superiores a 0,01  $\Omega$  cm, indicada pelo fornecedor. Entretanto, as medidas serviram para mostrar que os três tipos de nanotubos de carbono usados na preparação dos

nanocompósitos apresentavam resistividade elétrica da mesma ordem de grandeza.

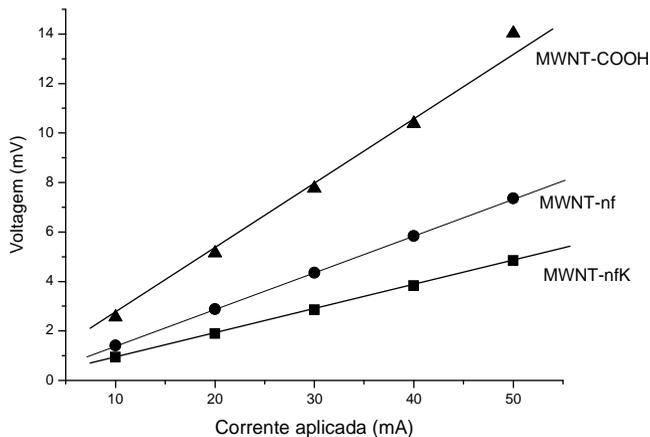


Figura 19: Comportamento da voltagem em relação à corrente aplicada aos nanotubos de carbono no ensaio eletromecânico sem tensão de compressão

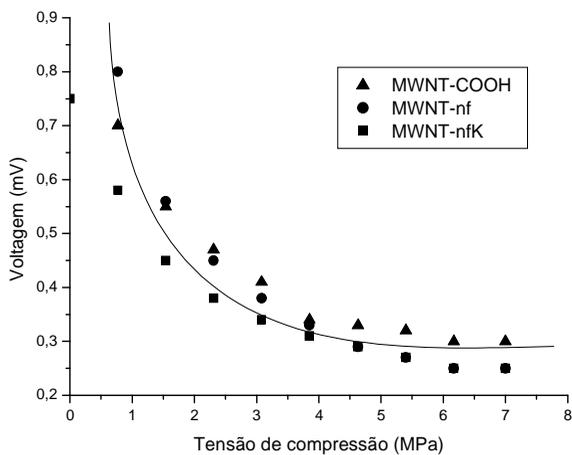


Figura 20: Comportamento da voltagem em relação à tensão aplicada sob os nanotubos de carbono no ensaio eletromecânico (corrente = 10 mA)

## 5.3 Avaliação do Processo de Preparação dos Nanocompósitos

### 5.3.1 Otimização da Etapa de Eliminação do Solvente

Análise termogravimétrica foi realizada para caracterizar o comportamento da perda de massa resultante do aquecimento de amostras de PVC na forma de pó e de filmes, obtidos pelo processo de solução/evaporação do solvente. A Figura 21 apresenta a comparação das curvas de TG de filmes de PVC submetidos a diferentes condições de secagem em comparação ao PVC em pó. A perda de massa, observada nas curvas de TG, a partir de 100 °C para filmes de PVC é atribuída ao THF residual, uma vez que inexistente perda de massa nesta faixa de temperatura para amostras de PVC em pó, sem a prévia dissolução em THF. Por outro lado, esta temperatura é superior à temperatura de ebulição do THF, devido provavelmente a existência de interação do solvente com as cadeias poliméricas da matriz. As curvas de TG, obtidas em atmosfera de nitrogênio mostram que a degradação do PVC só inicia acima de 200 °C nas condições de análise.

Os filmes de PVC preparados pelo processo de solução/evaporação de solvente apresentam traços residuais de THF que interferem nas propriedades do material, tais como Tg e resistência mecânica. Os filmes contêm cerca de 8,2 % de THF após a desmoldagem (48 h de evaporação à temperatura ambiente), determinado a partir das curvas de TG (Figura 21). Este valor é reduzido para 6,2 e 4,0 % após secagem em estufa a vácuo a 65 °C por 24 e 48 h, respectivamente. Visando a eliminação completa do solvente optou-se por utilizar as condições de secagem sob vácuo a 90 °C por 48 h. A curva de TG do filme de PVC submetido a estas condições de secagem (Figura 22) não apresentou perda de massa em temperaturas inferiores a 200 °C, constatando que o processo foi adequado para eliminação do solvente residual.

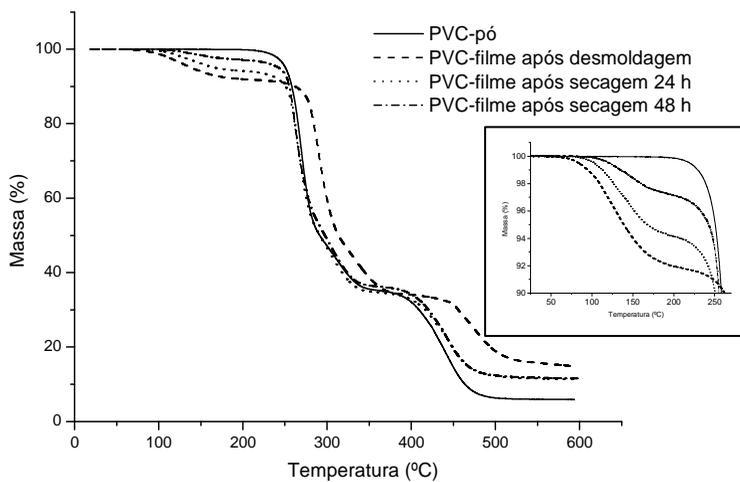


Figura 21: Curvas de perda de massa (TG) de PVC em pó e filmes de submetidos a diferentes tempos de secagem em estufa a vácuo a 65 °C (destaque para a região de eliminação de THF)

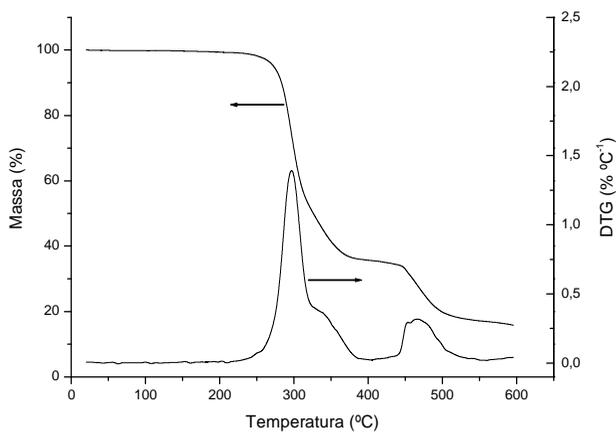


Figura 22: Curvas de TG e DTG (derivada primeira de perda de massa) de filmes de PVC após secagem em estufa a vácuo a 90 °C por 48 h

A degradação térmica do PVC ocorre em duas etapas distintas que estão bem definidas na curva de DTG apresentada na Figura 22. A primeira etapa da degradação inicia a 250 °C e é atribuída a reação de desidrocloração do PVC e formação de estrutura linear poliênica. A segunda etapa ocorre acima de 450 °C sendo atribuída à ruptura das duplas ligações da estrutura poliênica, formando hidrocarbonetos voláteis e resíduo sólido de carvão (ARACIL; FONT e CONESA, 2005; XIANG *et al.*, 2010).

Na Figura 23 estão mostrados os espectros na região do infravermelho para filmes de PVC após desmoldagem e após secagem por 48 h a 90 °C. A comparação é interessante e oportuna, visto que as amostras tanto de PVC como de nanocompósitos não contém nenhum tipo de estabilizante térmico. Bandas características do PVC são observadas em 1250, 695 e 630  $\text{cm}^{-1}$ , sendo estas duas últimas referentes à deformação axial da ligação C-Cl (SILVERSTEIN; WEBSTER e KIEMLE, 2007). Segundo Severginini (SEVERGININI, 2002), a degradação térmica do PVC ocasiona a formação de unidades com redução de massa molar e ligações C=C, normalmente observadas nos espectros vibracionais por bandas de absorção na região entre 1580 e 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Nos espectros da Figura 23 não é observada a presença de bandas nesta região, sugerindo que não houve degradação térmica do PVC nessas condições. Nas Figuras 24 e 25 estão destacadas por ampliação as regiões dos espectros entre 3100 - 2700 e 1500 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A presença do solvente THF incorporado ao filme de PVC após a desmoldagem é caracterizada pela banda da deformação axial simétrica das ligações C-O-C do THF, observada em 1060  $\text{cm}^{-1}$ , e pela banda de absorção dos grupos  $\text{CH}_2$  do THF, observada em 2970  $\text{cm}^{-1}$ , coincidente com bandas de absorção dos grupos  $\text{CH}_2$  da cadeia polimérica. O tratamento térmico elimina o THF na matriz polimérica, o que provoca a diminuição na intensidade relativa à banda de absorção dos grupos  $\text{CH}_2$ , bem como pelo desaparecimento da banda de absorção em 1060  $\text{cm}^{-1}$ . Os resultados mostram que o processo de secagem não provocou degradação do polímero.

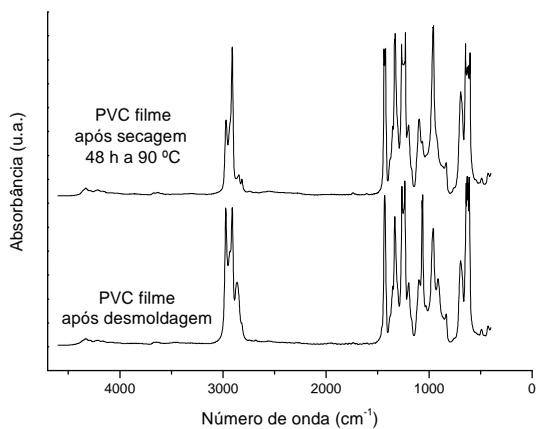
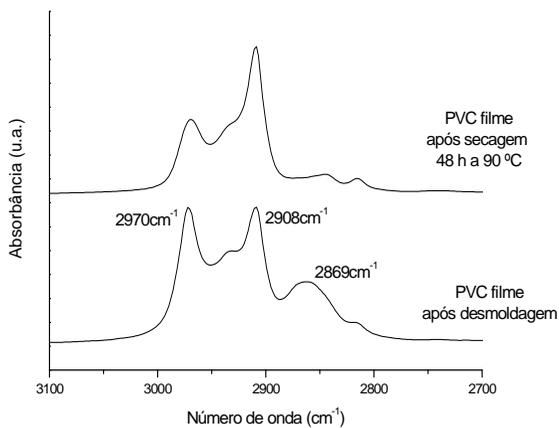


Figura 23: Espectros de infravermelho de filmes de PVC

Figura 24: Espectros de infravermelho de filmes de PVC, região entre 3100 e 2700cm<sup>-1</sup>

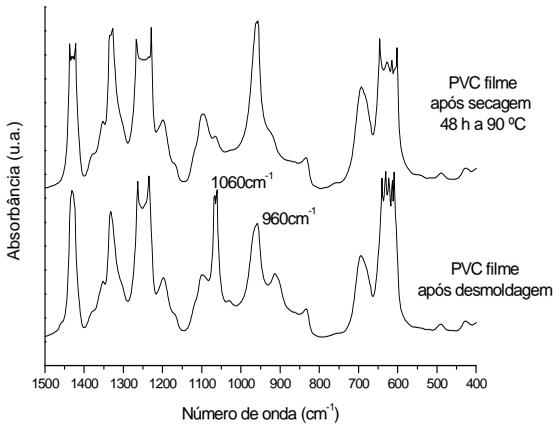


Figura 25: Espectros de infravermelho de filmes de PVC, região entre 1500 e 400  $\text{cm}^{-1}$

### 5.3.2 Avaliação da Dispersão dos Nanotubos de Carbono na Matriz Polimérica

Microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para avaliar a dispersão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica. O maior desafio da preparação de nanocompósitos poliméricos é alcançar a adequada dispersão das nanopartículas na matriz, com domínios com densidade de nanotubos da mesma ordem de grandeza.

Os nanotubos de carbono antes do processo de preparação dos nanocompósitos, devido às dimensões e forças de atração, apresentam-se de forma enovelada conforme mostrado na micrografia de MEV dos nanotubos MWNT-nfK da Figura 26. A alta flexibilidade dos nanotubos pode resultar em arranjos entrelaçados, conforme apresenta o destaque da Figura 26, que dificultam o processo de dispersão na matriz polimérica do nanocompósito.

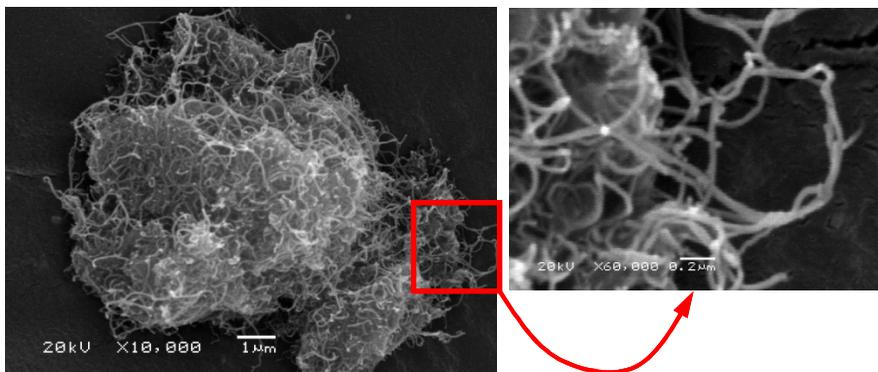


Figura 26: Imagem de MEV dos nanotubos de carbono (MWNT-nfK) utilizados neste trabalho

O processo de preparação dos nanocompósitos deve ser capaz de desagregar os nanotubos de carbono e dispersá-los uniformemente ao longo da matriz polimérica. Na forma dispersa os nanotubos de carbono podem se apresentar de forma curvilínea, sem orientação preferencial, conforme sugerido no esquema da Figura 27. Desta forma, em função do plano de corte usado na preparação das amostras para as análises de TEM, as micrografias podem apresentar segmentos de nanotubos conforme indicado na Figura 27.

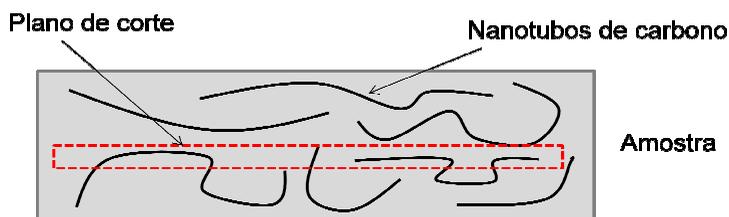


Figura 27: Representação esquemática da conformação dos nanotubos de carbono no compósito em relação ao plano de corte das amostras no ultramicrotomo

As micrografias de TEM de nanotubos de carbono dispersos na matriz polimérica de nanocompósitos PVC/MWNT-COOH e PVC/MWNT-nf são apresentadas na Figura 28. Os nanotubos apresentam diâmetros externos entre 16 e 37 nm, concordantes com os dados fornecidos pelo fabricante. O comprimento dos nanotubos em destaque nas Figuras 28-a e 28-b é inferior ao valor de 10  $\mu\text{m}$  fornecido pelo fabricante, indicando que nas imagens de TEM são mostrados

segmentos dos nanotubos já que os mesmos estão dispostos conforme o proposto na Figura 27.

A Figura 28-c mostra que os nanotubos se distribuem ao longo da matriz sem uma orientação preferencial, sugerindo pelas regiões mais escuras dos nanotubos que os mesmos se prolongam na direção ortogonal ao plano da imagem.

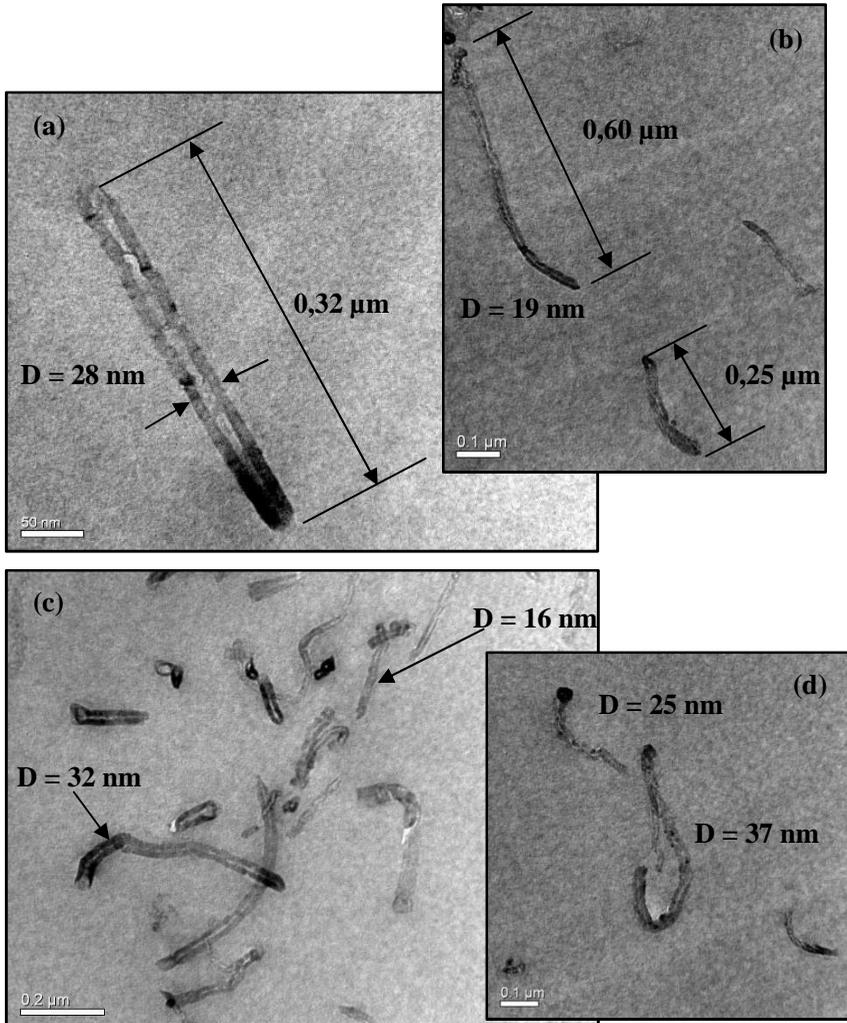


Figura 28: Micrografias de TEM de nanotubos de carbono dispersos na matriz de PVC: (a) PVC/0,4%MWNT-COOH, (b) e (d) PVC/0,2%MWNT-nf, (c) PVC/0,6%MWNT-nf

A Figura 29 mostra imagens de TEM, comparando nanocompósitos com diferentes teores de nanotubos de carbono. Independente do teor de nanotubos no compósito observa-se a presença de domínios de nanotubos de carbono ao longo da matriz, entretanto, o tamanho destes domínios é equivalente em compósitos de qualquer teor de nanotubos variando apenas o número de domínios que é maior em compósitos com maiores teores de nanotubos de carbono.

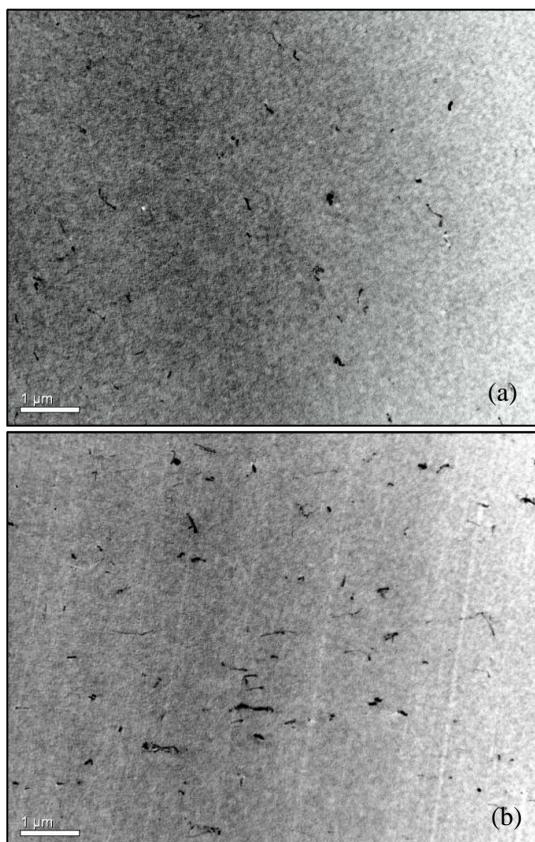


Figura 29: Micrografias de TEM de nanocompósitos (a) PVC/0,2%MWNT-nf, (b) PVC/0,8%MWNT-COOH

O processo de preparação utilizado mostrou-se capaz de dispersar os nanotubos de carbono independente do teor de nanopartículas do compósito, conforme mostram as Figuras 30 a 34. Entretanto, as micrografias mostram também que parte dos nanotubos de carbono continua aglomerada, o que pode interferir nas propriedades mecânicas e elétricas dos nanocompósitos.

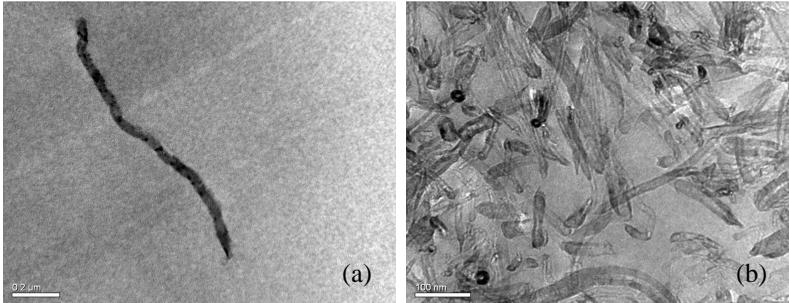


Figura 30: Micrografias de TEM de nanocompósito PVC/0,2% MWNT-COOH  
(a) Região de nanotubos dispersos; (b) nanotubos aglomerados

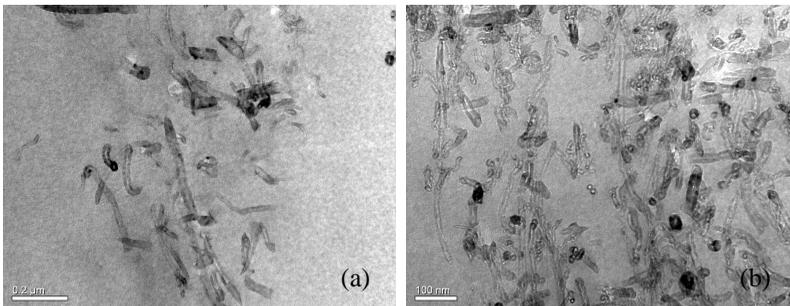


Figura 31: Micrografias de TEM de nanocompósito PVC/0,6% MWNT-COOH  
(a) Região de nanotubos dispersos; (b) nanotubos aglomerados

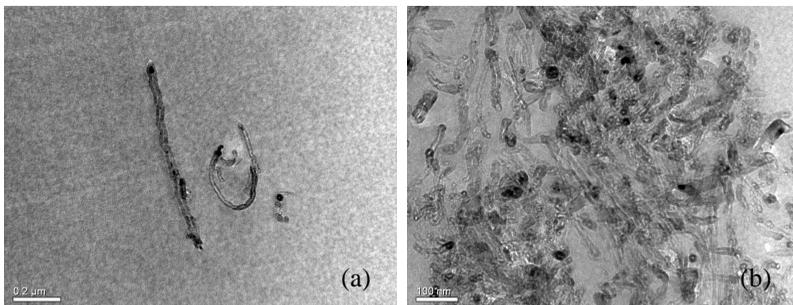


Figura 32: Micrografias de TEM de nanocompósito PVC/0,4% MWNT-nf  
(a) Região de nanotubos dispersos; (b) nanotubos aglomerados

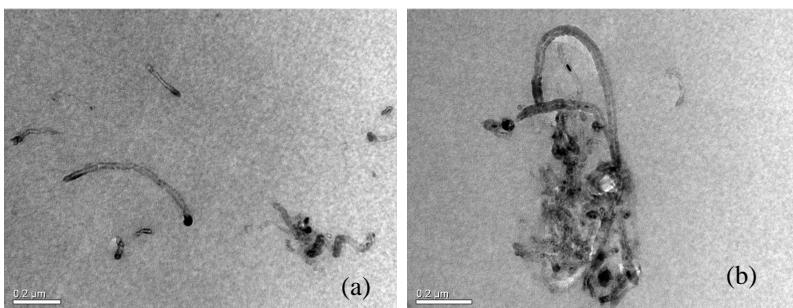


Figura 33: Micrografias de TEM de nanocompósito PVC/0,6% MWNT-nf  
(a) Região de nanotubos dispersos; (b) nanotubos aglomerados

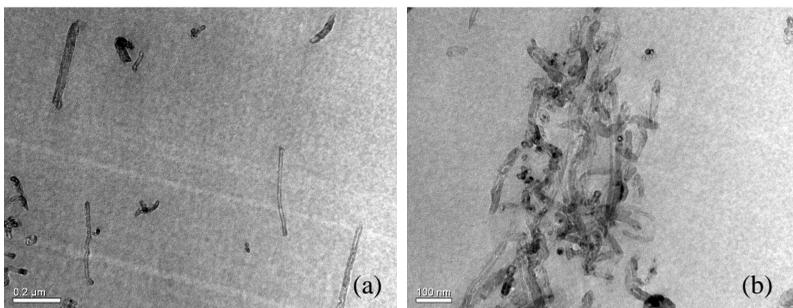


Figura 34: Micrografias de TEM de nanocompósito PVC/0,8% MWNT-nf  
(a) Região de nanotubos dispersos; (b) nanotubos aglomerados

Sendo a análise de ressonância magnética nuclear de baixo campo uma técnica usada para avaliar a dispersão de partículas de reforço em compósitos e nanocompósitos, Tavares e colaboradores avaliaram a dispersão de nanocompósitos de PP com argila por RMN de baixo campo e difração de raios-X e estudaram compósitos de PVC/sílica, concluindo, através dos resultados de RMN de baixo campo, que o sistema apresenta boa dispersão e compatibilidade entre os componentes com teores inferiores a 20 % de sílica. Em outro estudo observaram que o efeito da estrutura do polietileno (copolímero ou homopolímero), em nanocompósitos de PE/argila, é mais importante para promover a esfoliação da argila que a taxa de cisalhamento imposta no processo de mistura. (PRETO; TAVARES e DA SILVA, 2007; TAVARES *et al.*, 2007; TAVARES *et al.*, 2007; BRUNO *et al.*, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2008; DA SILVA *et al.*, 2009)

RMN de baixo campo também fornece informação sobre a mobilidade molecular das cadeias macromoleculares do polímero, que pode ser influenciada pela presença de nanopartículas na matriz polimérica do nanocompósito. Quanto maior o tempo de relaxação ( $T_1H$ ), menor a mobilidade molecular do polímero e, conseqüentemente, maior a rigidez do material. A Tabela 7 apresenta os valores referentes ao tempo de relaxação  $T_1H$  das amostras de PVC e nanocompósitos PVC/MWNT com diferentes teores de nanotubos. Os nanocompósitos contendo nanotubos não funcionalizados [MWNT-nfK] apresentaram tempos de relaxação semelhante ou ligeiramente superior ao polímero puro, sugerindo que houve uma boa dispersão dos nanotubos na matriz polimérica, indicada pela manutenção da mobilidade molecular do polímero. A adição de 0,6 %m de MWNT-nfK e 0,2 %m de MWNT-COOH causaram uma redução da mobilidade molecular do PVC, ao passo que adição de 0,2 % de MWNT-nfK e 0,6 % de MWNT-COOH resultou no aumento desta mobilidade. Entretanto, a diferença inferior a 7 % entre os valores de  $T_1H$  obtidos para as amostras de nanocompósitos e do polímero puro sugere que os nanotubos de carbono estão adequadamente dispersos na matriz polimérica.

Tabela 7: Valores de Relaxação de RMN de baixo campo das amostras de PVC e compósitos PVC/MWNT

Amostra	T <sub>1</sub> H – 1 exp. (ms)	Intensidade (%)
PVC	602	100
PVC/0,2%MWNT-nfK	602	100
PVC/0,6%MWNT-nfK	617	100
PVC/0,2%MWNT-nf	561	100
PVC/0,6%MWNT-nf	612	100
PVC/0,2%MWNT-COOH	628	100
PVC/0,6%MWNT-COOH	579	100

#### 5.4 Caracterização das Propriedades Térmicas dos nanocompósitos

A Figura 35 apresenta curvas de DSC do filme e do pó de PVC. As amostras foram mantidas a 180 °C durante 10 min entre a 1ª e a 2ª corrida, visando a eliminação total do solvente. A temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) do filme de PVC, determinada na análise utilizando porta amostra (panelinha de alumínio) fechado, foi de 59 °C na primeira corrida e de 74 °C na segunda corrida. Esta diferença é atribuída à presença de solvente residual na amostra que atua como plastificante, reduzindo a T<sub>g</sub> do polímero. Entretanto, a temperatura de 74 °C é inferior a 85 °C correspondente à T<sub>g</sub> obtida na análise do polímero em pó, o qual não teve contato com o solvente. O experimento de DSC utilizando panelinha de alumínio sem a tampa de vedação favoreceu, devido ao fluxo de gás inerte de arraste, a eliminação total do solvente do filme de PVC, obtendo-se o mesmo valor de T<sub>g</sub> do PVC puro. O procedimento de condicionar as amostras em panelinhas abertas e submeter a uma isoterma de 180 °C entre as duas corridas é adequado para a eliminação completa do solvente e foi seguido nas análises dos compósitos PVC/MWNT.

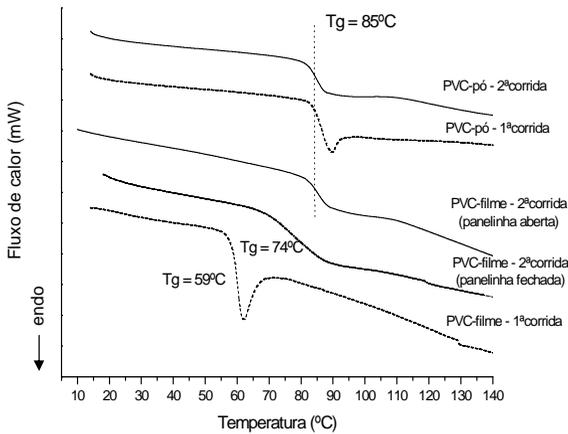


Figura 35: Curvas de DSC de PVC na forma de pó e de filme

A Figura 36 mostra curvas de DSC referentes à segunda corrida dos nanocompósitos com 0,2 %, 0,6 % e 1,0 % de nanotubos MWNT-nf e MWNT-COOH. Em todas as análises a  $T_g$  foi determinada em torno de 85 °C, que é semelhante à  $T_g$  do PVC puro, sugerindo que a temperatura de transição vítrea independe da percentagem e do tipo de nanotubos presentes nos nanocompósitos, dentro dos limites estudados.

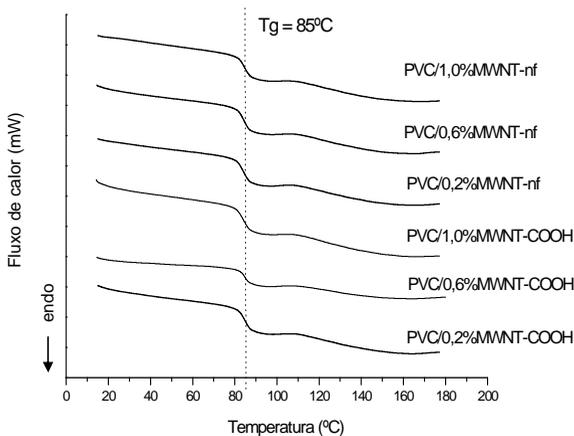


Figura 36: Curvas de DSC dos nanocompósitos PVC/MWNT

## 5.4 Caracterização da Resistividade Elétrica dos Nanocompósitos

A resistividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos PVC/MWNT-COOH e PVC/MWNT-nf em função do teor de nanotubos de carbono é apresentada na Figura 37. Os nanocompósitos com teores até 0,4 %m de nanotubos dos dois tipos avaliados apresentaram resistividade elétrica da mesma ordem de grandeza da obtida para o PVC puro. No entanto, os nanocompósitos com teores superiores a 0,4 %m de MWNT-COOH apresentaram uma redução significativa, de dez ordens de grandeza, da resistividade elétrica. Este limiar de percolação de 0,4 %m está de acordo com Chang e colaboradores (CHANG *et al.*, 2006) que relataram uma redução da resistividade elétrica da mesma ordem de grandeza em nanocompósitos de poliestireno/SWNT com teores entre 0,3 e 0,5 %m de nanotubos. Por outro lado, a resistividade dos nanocompósitos PVC/MWNT-nf manteve-se inalterada no intervalo de teores de nanotubos de carbono estudado, sugerindo que o limiar de percolação para estes nanocompósitos é superior a 1,0 %m de nanotubos. Uma vez que os dois tipos de nanotubos, funcionalizados e não funcionalizados, foram fornecidos pelo mesmo fabricante e apresentam grau de pureza e condutividade elétrica semelhantes, conforme já discutido, sugere-se que esta diferença de comportamento esteja relacionada com a dispersão dos nanotubos na matriz polimérica.

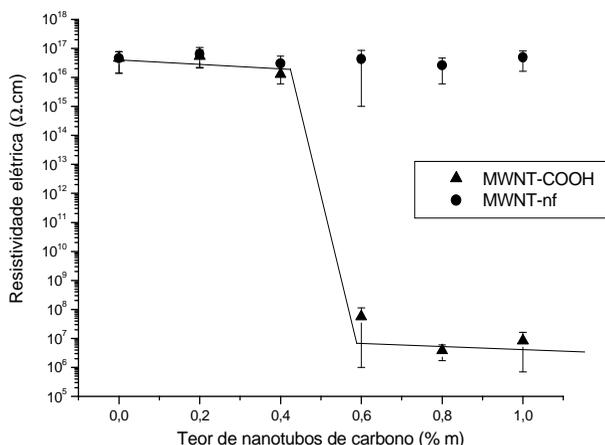


Figura 37: Resistividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos PVC/MWNT-COOH e PVC/MWNT-nf em função do teor de nanotubos de carbono

A comparação entre a resistividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos PVC/MWNT-COOH e PVC/MWNT-nfK em função do teor de nanotubos de carbono é apresentada na Figura 38. Os nanocompósitos obtidos com este outro tipo de nanotubos não funcionalizados (MWNT-nfK) também apresentaram limiar de percolação em torno de 0,4 %m de nanotubos de carbono com redução de oito ordens de grandeza no valor da resistividade elétrica. Este comportamento pode estar atribuído à menor pureza dos nanotubos MWNT-nfK, que contém maior teor de partículas de ferro e alumínio, favorecendo a redução da resistividade elétrica do nanocompósito. O sistema PVC/MWNT-COOH apresentou valores de resistividade elétrica menores que o sistema PVC/MWNT-nfK após o limiar de percolação, sugerindo que o efeito da melhor dispersão dos nanotubos, alcançada no sistema PVC/MWNT-COOH, é preponderante para a redução da resistividade elétrica em relação à diferença de pureza dos nanotubos.

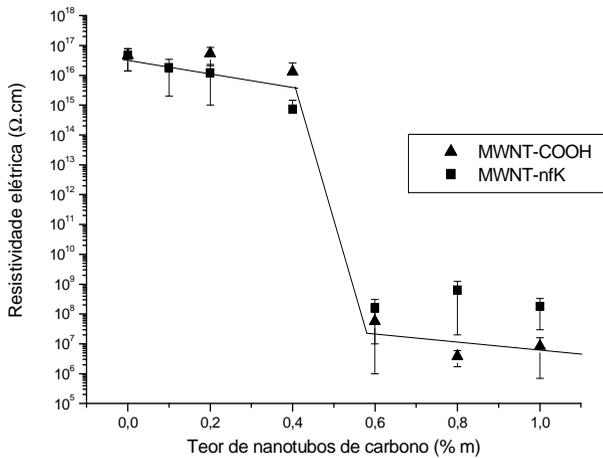


Figura 38: Resistividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos PVC/MWNT-COOH e PVC/MWNT-nfK em função do teor de nanotubos de carbono

## 5.5 Caracterização das Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos

Os filmes de PVC e de nanocompósitos PVC/MWNT foram caracterizados macroscopicamente através do ensaio de resistência à tração, determinando-se as propriedades de resistência à tração máxima, módulo de elasticidade e deformação na ruptura.

As curvas de tensão-deformação dos nanocompósitos PVC/MWNT com 0,2 %m de nanotubos, apresentadas nas Figuras 39 e 40, indicam um comportamento semelhante ao PVC puro na faixa inicial de deformação, antes do limite de escoamento, mostrando que o módulo de elasticidade e a tensão no limite de escoamento dos nanocompósitos mantiveram-se inalterados em relação ao polímero puro. Entretanto, após o limite de escoamento a tensão aplicada para promover o escoamento do material é superior à tensão aplicada ao PVC puro, sugerindo que apesar de não interferir no comportamento mecânico do nanocompósito em deformações inferiores ao limite de escoamento, os nanotubos de carbono interferem no deslocamento das cadeias poliméricas durante a deformação plástica. Este comportamento pode estar associado ao fato de os nanotubos serem flexíveis e estarem dispostos sem orientação preferencial, conforme apresentado nas micrografias de TEM. Quando as amostras são submetidas a deformações inferiores ao limite de escoamento, os nanotubos se flexionam e não interferem na resposta do material ao esforço mecânico do ensaio. Entretanto, quando as amostras são submetidas a deformações superiores ao limite de escoamento, ocorre orientação molecular do PVC e também dos nanotubos de carbono que passam a ter orientação paralela à direção de aplicação da força, aumentando a resistência do material.

As micrografias de MEV apresentadas nas Figuras 39 e 40 mostram que a superfície das fraturas dos nanocompósitos tem textura diferente da fratura do polímero puro, sugerindo que a presença de nanotubos de carbono influencia a ruptura das amostras de nanocompósitos, o que está em concordância com os resultados de resistência à tração.

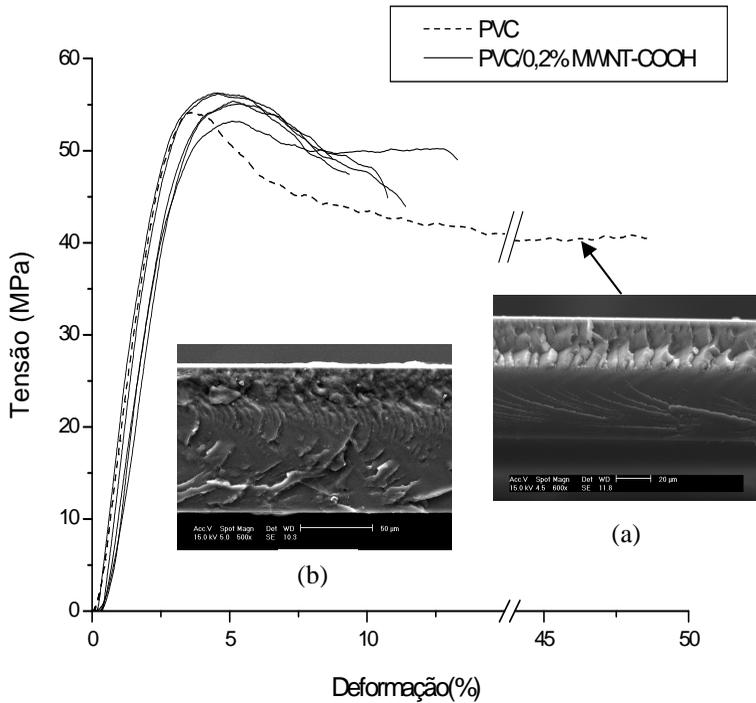


Figura 39: Curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios de resistência à tração do PVC e dos compósitos PVC/0,2% MWNT-COOH. Em detalhe as micrografias de MEV de amostras crio-fraturadas de PVC (a) e PVC/MWNT-COOH (b)

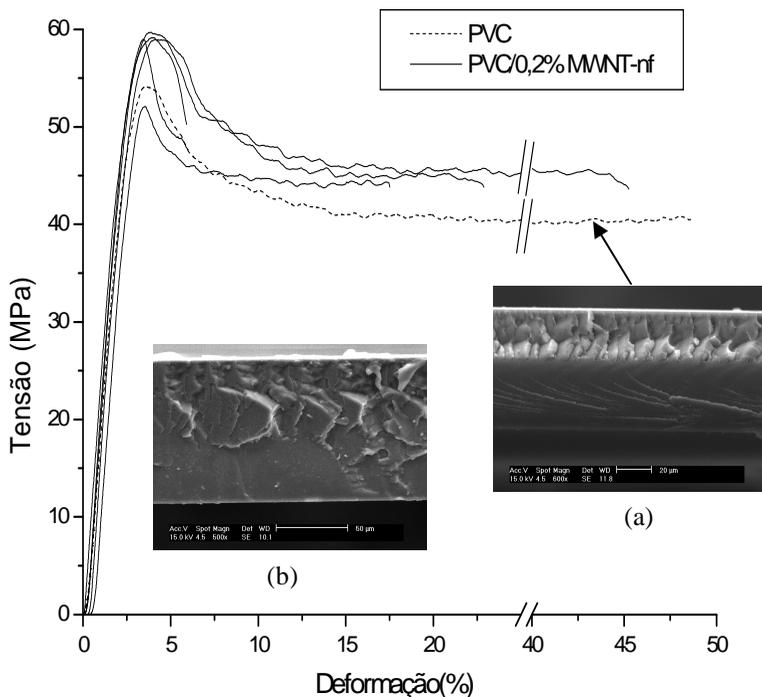


Figura 40: Curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios de resistência à tração do PVC e dos compósitos PVC/0,2% MWNT-nf. Em detalhe as imagens de MEV de amostras crio-fraturadas de PVC (a) e PVC/MWNT-nf (b)

A Tabela 8 apresenta os valores médios e os desvios-padrão obtidos para as propriedades de resistência à tração máxima, deformação na ruptura e módulo de elasticidade do PVC e dos nanocompósitos PVC/MWNT como teores de nanotubos entre 0,2 e 0,8 %m.

Tabela 8: Resultados dos ensaios de resistência à tração dos compósitos

Teor de Nanotubos de Carbono		Resistência á Tração (MPa)		Deformação na Ruptura (%)		Módulo de Elasticidade (MPa)	
MWNT-COOH (%)	MWNT-nf (%)	Média	SD	Média	SD	Média	SD
0,0	0,0	52,3	3,3	45,4	26,0	2324,8	170,2
0,2		54,9	1,4	10,6	1,6	2281,0	202,7
0,4		51,7	1,8	7,5	2,5	2363,8	205,0
0,6		50,7	3,3	13,3	4,7	2546,5	242,5
0,8		52,3	5,2	5,6	1,2	2528,6	190,9
	0,2	57,2	3,0	27,4	24,2	2559,6	114,4
	0,4	54,3	1,5	16,0	9,6	2204,1	131,1
	0,6	54,5	7,9	17,6	14,9	2480,7	299,0
	0,8	57,7	1,8	26,2	19,1	2593,0	224,2

A resistência à tração máxima dos nanocompósitos PVC/MWNT-nf e PVC/MWNT-COOH em relação ao teor de nanotubos de carbono é mostrada na Figura 41. Os nanocompósitos apresentaram resistência à tração máxima da mesma ordem de grandeza, do PVC puro, para os diferentes teores de nanotubos. Os valores obtidos para os nanocompósitos contendo nanotubos não funcionalizados foram ligeiramente superiores aos obtidos com nanotubos funcionalizados com grupos carboxila, sugerindo que a presença destes grupos funcionais não proporcionou aumento da compatibilidade entre os nanotubos e a matriz polimérica.

A análise de variância de um fator (ANOVA), realizada com os valores de resistência á tração dos seis corpos de prova ensaiados em cada formulação, apresentou *valor-p* de 0,061 e 0,269 para os sistemas PVC/MWNT-nf e PVC/MWNT-COOH, respectivamente. Tais valores confirmam, com nível de confiança de 95 % ( $\alpha = 0,05$ ), que não houve variação significativa da resistência á tração dos compósitos em relação ao PVC puro.

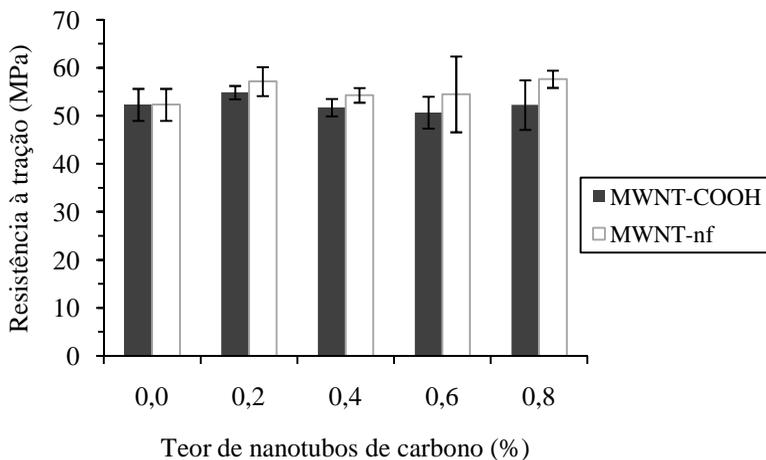


Figura 41: Resistência à tração dos nanocompósitos PVC/MWNT em relação ao teor de nanotubos de carbono

O módulo de elasticidade dos nanocompósitos PVC/MWNT-nf e PVC/MWNT-COOH em relação ao teor de nanotubos de carbono é apresentado na Figura 42. Os valores obtidos para as amostras de nanocompósitos foram da mesma ordem de grandeza dos obtidos para o polímero puro, indicando que a rigidez do polímero é mantida inalterada com a adição de nanotubos de carbono nos teores analisados. Estes resultados concordam com os resultados de RMN que sugerem que a mobilidade molecular do PVC permanece praticamente inalterada com a adição de nanotubos de carbono.

A análise de variância de um fator (ANOVA), realizada com os valores de módulo de elasticidade dos seis corpos de prova ensaiados em cada formulação, apresentou *valor-p* de 0,005 e 0,075 para os sistemas PVC/MWNT-nf e PVC/MWNT-COOH, respectivamente. O *valor-p* de 0,075 confirma, com nível de confiança de 95 % ( $\alpha = 0,05$ ), que não houve variação significativa do módulo de elasticidade dos compósitos PVC/MWNT-COOH em relação ao PVC puro. Por outro lado o *valor-p* de 0,005 indica, com o mesmo nível de confiança, que houve variação significativa entre os resultados de módulo de elasticidade para o sistema PVC/MWNT-nf. O teste de Turkey utilizado para comparar par a par as formulações analisadas indicou, com nível de confiança de 99,3 %, que há diferença significativa entre os valores de

módulo de elasticidade de PVC/0,2% MWNT-nf e PVC/0,4% MWNT-nf e entre PVC/0,4% MWNT-nf e PVC/0,8% MWNT-nf. Entretanto, estas variações podem ser desconsideradas uma vez que a maior diferença entre os valores médios do módulo de elasticidade dos compósitos PVC/MWNT-nf em relação ao polímero puro foi de 11 %, o que é insignificante para esta propriedade.

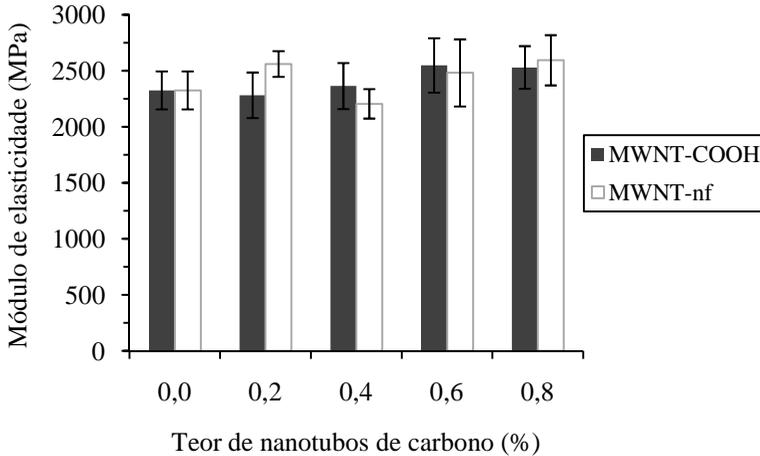


Figura 42: Módulo de elasticidade dos nanocompósitos PVC/MWNT em relação ao teor de nanotubos de carbono

A deformação na ruptura dos nanocompósitos PVC/MWNT-nf e PVC/MWNT-COOH em relação ao teor de nanotubos de carbono, apresentada na Figura 43, indica que esta propriedade foi significativamente reduzida em relação ao PVC puro para todas as composições estudadas. A análise de variância de um fator (ANOVA), realizada com os valores de deformação na ruptura dos seis corpos de prova ensaiados em cada formulação, apresentou *valor-p* de 0,029 e 0,0001 para os sistemas PVC/MWNT-nf e PVC/MWNT-COOH, respectivamente. Tais valores indicam, com nível de confiança de 95 % ( $\alpha = 0,05$ ), que houve variação significativa da deformação na ruptura dos compósitos em relação ao PVC puro. O teste de Turkey utilizado para comparar par a par as formulações analisadas indicou, com nível de confiança de 99,3 %, que há diferença significativa entre os valores de módulo de elasticidade de PVC/0,4% MWNT-nf e PVC puro, bem

como entre todos os compósitos PVC/MWNT-COOH em comparação ao PVC puro. No entanto, não houve variação significativa entre os compósitos com diferentes teores de nanotubos de carbono.

Esta redução da ductibilidade pode estar associada aos domínios de nanotubos ao longo da matriz do nanocompósito, que induzem a formação de trincas no material durante o ensaio de tração, levando à ruptura prematura do corpo de prova. A baixa adesão entre os nanotubos e a matriz polimérica contribui para este efeito.

O comportamento mecânico dos nanocompósitos estudados está de acordo com os resultados de Xie, Mai e colaboradores (XIE; MAI e ZHOU, 2005) que relataram que em nanocompósitos de Polipropileno/MWNT, com composições entre 0,5 e 10,0 %m de nanotubos de carbono, a deformação na ruptura é significativamente reduzida em relação ao polímero puro e que o módulo de elasticidade e a resistência à tração são aumentados em nanocompósitos com teores a partir de 1,0 % de nanotubos.

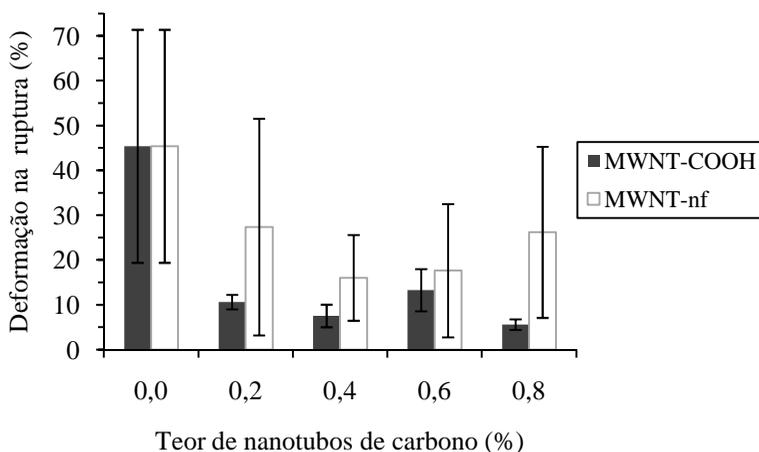


Figura 43: Deformação na ruptura dos nanocompósitos PVC/MWNT em relação ao teor de nanotubos de carbono



## 6. CONCLUSÕES

---

Ao término deste trabalho pode-se chegar às conclusões que estão descritas a seguir:

- Síntese de nanotubos de carbono

O processo de deposição catalítica de vapor de metano empregado neste trabalho para a síntese de nanotubos de carbono foi eficiente na produção de nanotubos de carbono de parede múltipla. Entretanto, o processo apresentou baixo rendimento e a necessidade de purificação do produto, ficando como proposta para trabalhos futuros o estudo mais detalhado das condições de processo para o aumento do rendimento.

- Preparação dos nanocompósitos PVC/MWNT

O método de preparação dos nanocompósitos PVC/MWNT com o polímero em solução, seguido por evaporação do solvente mostrou-se capaz de dispersar parcialmente os nanotubos ao logo da matriz polimérica. As micrografias de TEM indicaram que os nanotubos de carbono foram dispersos ao longo da matriz sem orientação preferencial em qualquer direção. Os nanocompósitos obtidos com nanotubos de carbono funcionalizados assim como os obtidos com nanotubos não-funcionalizados formaram-se domínios de nanotubos aglomerados cujo número é diretamente proporcional ao teor de nanotubos no nanocompósito.

Os tempos de relaxação do PVC obtidos na análise de RMN de baixo campo das amostras de nanocompósitos com os dois tipos de nanotubos foram semelhantes aos obtidos para as amostras de PVC puro, indicando que os nanotubos foram adequadamente dispersos na matriz, independente da funcionalização dos nanotubos.

O solvente residual do processo de preparação dos nanocompósitos pode influenciar as propriedades térmicas e mecânicas do mesmo. A etapa de eliminação do solvente deve ser realizada em estufa à vácuo por 48 h a 90 °C. A espectroscopia de infravermelho mostrou que tais condições de secagem não provocam degradação no polímero.

- Propriedades térmicas dos nanocompósitos PVC/MWNT

A temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos independe do teor ou do tipo de nanotubos de carbono, dentro do intervalo de percentagens estudado.

- Propriedades elétricas dos nanocompósitos PVC/MWNT

O limiar de percolação do sistema PVC/MWNT foi determinado em 0,4 %m de nanotubos de carbono. Os nanocompósitos obtidos com nanotubos funcionalizados com grupos carboxila apresentaram redução de dez ordens de grandeza da resistividade elétrica volumétrica, em relação ao PVC puro.

- Propriedades mecânicas dos nanocompósitos PVC/MWNT

A resistência à tração máxima e o módulo de elasticidade dos nanocompósitos PVC/MWNT mantiveram-se constante em relação ao PVC puro, independente do teor e do tipo de nanotubos de carbono presente na formulação. A deformação na ruptura dos nanocompósitos foi significativamente reduzida em relação ao PVC puro em todas as composições estudadas, o que pode estar associado à presença de domínios de nanotubos de carbono aglomerados ao longo da matriz polimérica.

As curvas tensão-deformação mostraram que a tensão aplicada para promover a deformação dos nanocompósitos, após o limite de escoamento, é superior à tensão aplicada ao PVC puro, sugerindo que os nanotubos interferem no processo de deslocamento das cadeias poliméricas do PVC, mostrando capacidade de reforço do material.

## **7. SUGETÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

---

- ✓ Estudar a síntese de nanotubos de carbono pelo processo CVD, buscando as condições do sistema para obtenção de alto rendimento da reação.
- ✓ Avaliar a influência do tempo de aplicação de ultrassom na dispersão dos nanotubos de carbono na matriz de PVC.
- ✓ Avaliar as propriedades elétricas e mecânicas de nanocompósitos PVC/MWNT com teores superiores a 1 %m de nanotubos de carbono.
- ✓ Preparar nanocompósitos PVC/MWNT através do processo de mistura no estado fundido, avaliando a dispersão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica e as propriedades mecânicas e elétricas dos nanocompósitos.
- ✓ Preparar nanocompósitos PVC/MWNT através do processo de dispersão dos nanotubos em polímero em solução, seguido de coagulação do nanocompósito em um não-solvente.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

AJAYAN, P. M. Nanotubes from Carbon. *Chemical Reviews* [S.I.], v. 99, n. 7, p. 1787-1799, 1999.

AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. *Nanocomposite science and technology*. Weinheim [Great Britain]: Wiley-VCH, 2003.

ANTONUCCI, V.; HSIAO, K.-T.; ADVANI, S. G. Review of Polymer Composites with Carbon Nanotubes. In: SHONAIKE, G.; ADVANI, S. (Ed.). *Advanced Polymeric Materials: Structure and Properties Relationships*. New York: CRC Press, 2003.

ARACIL, I.; FONT, R.; CONESA, J. A. Thermo-oxidative decomposition of polyvinyl chloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [S.I.], v. 74, n. 1-2, p. 215-223, Aug 2005.

ASH, B. J.; SCHADLER, L. S.; SIEGEL, R. W. Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites. *Materials Letters* [S.I.], v. 55, n. 1-2, p. 83-87, Jul 2002.

BRASKEM. Boletim Técnico do Produto NORVIC SP1000. 2010. Disponível em:<[http://www.braskem.com.br/upload/portal\\_braskem/pt/produtos\\_e\\_servicos/folha\\_dados/NORVIC\\_SP1000\\_port.pdf](http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/folha_dados/NORVIC_SP1000_port.pdf)>. Acesso em: 13/07/2010.

BROZA, G. *et al.* Processing and assessment of poly(butylene terephthalate) nanocomposites reinforced with oxidized single wall carbon nanotubes. *Polymer* [S.I.], v. 46, p. 5860-5867, 2005.

\_\_\_\_\_. Nanocomposites of poly(vinyl chloride) with carbon nanotubes (CNT). *Composites Science and Technology* [S.I.], v. 67, p. 890-894, 2007.

BRUNO, M. *et al.* Evaluation of PHB/Clay Nanocomposite by Spin-Lattice Relaxation Time. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* [S.I.], v. 11, n. 4, p. 483-485, Oct-Dec 2008.

BRYDSON, J. A. *Plastics Materials*. 7th. ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 2000.

CALLISTER JR, W. D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. 5<sup>th</sup>. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

CHANG, T.-E. *et al.* Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube/polystyrene composite. *Polymer* [S.I.], v. 47, p. 7740-7746, 2006.

CHEAPTUBES. COOH Functionalized Nanotubes Specifications. 2008. Disponível em:<<http://www.cheaptubesinc.com/coohfunctionalizedcnts.htm>>. Acesso em: 05/06/2008.

\_\_\_\_\_. Multi Walled Nanotubes Specifications. 2008. Disponível em:<<http://www.cheaptubesinc.com/MWNTs.htm>>. Acesso em: 05/06/2008.

CNT. Carbon Nanotube Specifications. 2010. Disponível em:<<http://www.carbonnanotube.biz/product2.html>>. Acesso em: 13/07/2010.

DA SILVA, L. P. *et al.* Characterization of pp/regenerated tire-rubber blends using proton spin-lattice relaxation time. *Polymer Testing* [S.I.], v. 28, n. 1, p. 53-56, Feb 2009.

DHARAP, P.; LI, Z.; NAGARAJIAH, S. Nanotube film based on single-wall carbon nanotubes for strain sensing. *Nanotechnology* [S.I.], v. 15, p. 379-382, 2004.

DRESSELHAUS, M. S. *et al.* Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* [S.I.], v. 409, n. 2, p. 47-99, Mar 2005.

\_\_\_\_\_. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Letters* [S.I.], v. 10, n. 3, p. 751-758, Mar 2010.

FAJARDO, H. V. *et al.* Synthesis of mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO<sub>2</sub> reforming methane. *Materials Letters* [S.I.], v. 59, p. 3963-3967, 2005.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova* [S.I.], v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.

- GOJNY, F. *et al.* Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer* [S.I.], v. 47, p. 2036-2045, 2006.
- GOUADEC, G.; COLOMBAN, P. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectrarelate to disorder, particle size, and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* [S.I.], v. 53, p. 1-56, 2007.
- HSIU, G. H. *et al.* Microstructural and morphological characteristics of PS-SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 41, n. 8, p. 2813-2825, Apr 2000.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* [S.I.], v. 354, p. 56-58, 1991.
- IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* [S.I.], v. 363, p. 603-605, 1993.
- JIN, L.; BOWER, C.; ZHOU, O. Alingment of carbon naotubes in a polymer matrix by mechanical stretching. *Applied Physics Letters* [S.I.], v. 73, p. 1197-1199, 1998.
- JIN, Z. *et al.* Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites. *Chemical physics letters* [S.I.], v. 337, p. 43-47, 2001.
- KASHIWAGI, T. *et al.* Relationship between dispersion metric and properties of PMMA/SWNT nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 48, p. 4855-4866, 2007.
- KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A. Polymer nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* [S.I.], v. 45, n. 24, p. 3252-3256, Dec 15 2007.
- LI, F. *et al.* Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes. *Applied Physics Letters* [S.I.], v. 77, n. 20, p. 3161-3163, 2000.
- LOBO, A. O. *et al.* Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* [S.I.], v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

LOH, K. J.; LYNCH, J. P.; KOTOV, N. A. Mechanical-electrical characterization of carbon-nanotube thin films for structural monitoring applications. In: Annual International Symposium on Smart Structures and Materials San Diego, California USA. SPIE, 2006.

MALARD, L. M. *et al.* Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* [S.l.], v. 473, n. 5-6, p. 51-87, Apr 2009.

MAMUNYA, Y. *et al.* Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites. *Composites Science and Technology* [S.l.], v. 68, n. 9, p. 1981-1988, Jul 2008.

MULLER, D. *et al.* SEBS/PPy.DBSA blends: Preparation and evaluation of electromechanical and dynamic-mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* [S.l.], v. in Press, 2010.

MUSUMECCI, A. W. *et al.* Structure and conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(3-hexylthiophene) composite films. *Polymer* [S.l.], v. 48, p. 1667-1678, 2007.

NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. *Encyclopedia of PVC - Resin manufacture and properties*. 2nd. ed. New York: Marcel Dekker, 1986.

NOGALES, A. *et al.* Low Percolation Threshold in Nanocomposites Based on Oxidized Single Wall Carbon Nanotubes and Poly(Butylene terephthalate). *Macromolecules* [S.l.], v. 34, p. 7669-7672, 2004.

ODOM, T. W. *et al.* Structure and electronic properties of carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B* [S.l.], v. 104, n. 13, p. 2794-2809, Apr 6 2000.

OU, Y. C.; YANG, F.; YU, Z. Z. New conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* [S.l.], v. 36, n. 5, p. 789-795, Apr 15 1998.

PAIVA, M. C. *et al.* Mechanical and morphological characterization polymer-carbon nanocomposites from functionalized carbon nanotubes. *Carbon* [S.l.], v. 42, p. 2849-2854, 2004.

PEGEL, S. *et al.* Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. *Polymer* [S.l.], v. 49, p. 974-984, 2008.

PEPRNICEK *et al.* PVC/Clay Nanocomposites: X-Ray diffraction and thermal stability. In: 8<sup>th</sup> Polymers for Advanced Technologies International Symposium, Budapest, Hungary. 2005.

PRETO, M.; TAVARES, M. I. B.; DA SILVA, E. P. Low-field NMR study of nylon 6/silica composites. *Polymer Testing* [S.l.], v. 26, n. 4, p. 501-504, Jun 2007.

QIAN, D. *et al.* Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyren composite. *Applied Physics Letters* [S.l.], v. 76, n. 20, p. 2868-2870, 2000.

RODOLFO, A.; MEI, L. H. I. PVC/Organically Modified Montmorillonite Nanocomposites: Effects of Processing and Clay Incorporation Methodology. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia* [S.l.], v. 19, n. 1, p. 1-9, Jan-Mar 2009.

RODOLFO JR, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. *Tecnologia do PVC*. 2<sup>a</sup>. ed. São Paulo: ProEditores/Braskem, 2006.

RODRIGUES, T. C. *et al.* Evaluation of Polyethylene/Organoclay Nanocomposites by Low-field Nuclear Relaxation. *International Journal of Polymeric Materials* [S.l.], v. 57, n. 12, p. 1119-1123, 2008.

SEVERGININI, V. L. S. *Estudo da degradação térmica do copolímero Poli(cloreto de vinila-co-acetato de vinila-co-2-hidróxiopropil acrilato) em atmosfera de nitrogênio*. (2002). Dissertação de mestrado - Departamento de Química, UFSC, Florianópolis, 2002.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

STÉPHAN, C. *et al.* Characterization of single-walled carbon nanotubes-PMMA composites. *Synthetic Metals* [S.l.], v. 108, p. 139-140, 2000.

TAVARES, M. I. B. *et al.* Evaluation of composites miscibility by low field NMR. *International Journal of Polymeric Materials* [S.l.], v. 56, n. 11, p. 1113-1118, 2007.

\_\_\_\_\_. Polypropylene-clay nanocomposite structure probed by HNMR relaxometry. *Polymer Testing* [S.l.], v. 26, n. 8, p. 1100-1102, Dec 2007.

TURHAN, Y.; DOGAN, M.; ALKAN, M. Poly(vinyl chloride)/Kaolinite Nanocomposites: Characterization and Thermal and Optical Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [S.l.], v. 49, n. 4, p. 1503-1513, Feb 17 2010.

USUKI, A.; HASEGAWA, N.; KATO, M. Polymer-clay nanocomposites. *Inorganic Polymeric Nanocomposites and Membranes* [S.l.], v. 179, p. 135-195, 2005.

USUKI, A. *et al.* Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid. *Journal of Materials Research* [S.l.], v. 8, n. 5, p. 1179-1184, May 1993.

WAN, C. Y. *et al.* Morphology and fracture behavior of toughening-modified poly(vinyl chloride)/organophilic montmorillonite composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [S.l.], v. 42, n. 2, p. 286-295, 2003.

WANG, D. *et al.* Melt blending preparation of PVC-sodium clay nanocomposites. *Journal of Vinyl and Additive Technology* [S.l.], v. 8, n. 2, p. 139-150, 2004.

WANG, M.; PRAMODA, K. P.; GOH, S. H. Reinforcing and Toughening of Poly(vinyl chloride) with Double-C<sub>60</sub>-End-Capped Poly(n-butyl-methacrylate). *Macromolecules* [S.l.], v. 39, p. 4932-4934, 2006.

WANG, S.-F. *et al.* Preparation and Mechanical Properties of Chitosan/Carbon Nanotubes Composites. *Biomacromolecules* [S.l.], v. 6, p. 3067-3072, 2005.

WANG, S. X. *et al.* "Anchor effect" in poly(styrene maleic anhydride)/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Journal of Materials Science Letters* [S.l.], v. 18, n. 24, p. 2009-2012, Dec 1999.

XIANG, X. Q. *et al.* Effect of the Combination of a Benzophenone-Type Ultraviolet Absorber with Thermal Stabilizers on the Photodegradation of Poly(vinyl chloride). *Journal of Vinyl & Additive Technology* [S.l.], v. 16, n. 1, p. 23-32, Mar 2010.

XIE, X.-L.; MAI, Y.-W.; ZHOU, X.-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science & Engineering R* [S.l.], v. 49, p. 89-112, 2005.

YU, M.-F. *et al.* Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties. *Physical Review Letters* [S.I.], v. 84, n. 24, p. 5552-5555, 2000.

YUEN, S. M. *et al.* Poly(vinyltriethoxysilane) modified MWCNT/polyimide nanocomposites - Preparation, morphological, mechanical, and electrical properties. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* [S.I.], v. 46, n. 3, p. 803-816, Feb 1 2008.

YUN, Y. *et al.* Growth Mechanism of Long Aligned Multiwall Carbon Nanotube Arrays by Water-Assisted Chemical Vapour Deposition. *Journal of Physical Chemistry B* [S.I.], v. 110, p. 23920-23925, 2006.

ZHANG, G. *et al.* Carbon Nanotubes reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding. *Macromolecules* [S.I.], v. 37, p. 256-259, 2004.

ZHANG, K. *et al.* Sonochemical Preparation of Polymer Nanocomposites. *Molecules* [S.I.], v. 14, n. 6, p. 2095-2110, Jun 2009.

ZOU, Y. *et al.* Processing and properties of MWNT/HDPE composites. *Carbon* [S.I.], v. 42, p. 271-277, 2004.