

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOCOMPÓSITOS DE POLI(FLUORETO DE  
VINILIDENO) COM POSS E NANOTUBOS DE CARBONO**

**Johnny De Nardi Martins**

**Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, Agosto de 2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(FLUORETO  
DE VINILIDENO) COM POSS E NANOTUBOS DE CARBONO**

**Johnny De Nardi Martins**

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2010

## DEDICATÓRIA

*Dedico esta dissertação de mestrado*

*A minha mãe Maristela;*

*Meus avós Lodovico e Irene;*

*Minha namorada Caroline;*

MUITO OBRIGADO POR TUDO!!

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira pela orientação, mas, sobretudo pelos ensinamentos, desafios propostos, pelas conversas esclarecedoras e principalmente pela oportunidade dada de realizar este trabalho no Instituto de Química da UFRGS.

Ao meu grande amigo Otávio Bianchi, pelo incentivo e apoio durante esta jornada, pelas valiosas discussões dos resultados desta pesquisa, pelo auxílio na realização das análises de DMA, mas principalmente pela amizade de todos esses anos e dos muitos que estão por vir.

A bolsista de iniciação científica Taís Sartori Bassani pelo auxílio na parte experimental, pela amizade e pelos momentos de descontração durante esta jornada.

Aos meus colegas e amigos do Laboratório K208A do Instituto de Química: César Henrique Wanke, Frederico Schimitz, Laura Brait e Gislene Zehetmeyer.

A todos os colegas do Laboratório K212 em especial a Charles Dall Castel, Hugo Tiggerman, Fabrício Celso, Luis Gustavo Barbosa e Virgínia Serra de Souza pela ajuda e amizade.

Ao técnico do LAMAT Julio Cesar Pacheco Vaguetti pela ajuda na realização das análises de DSC.

Ao amigo e professor da Universidade de Caxias do Sul, Rudinei Fiorio, pelo auxílio na realização das análises reológicas, pelas caronas nestas idas e vindas de Caxias do Sul para Porto Alegre e também pela amizade de muitos anos.

Aos colegas do PGCIMAT André Luis dos Santos da Silva e Joelson Tomedi pela amizade e pelas horas de estudo em conjunto para as disciplinas.

Ao Prof. Dr. Guilherme Moriz de Oliveira Barra da Universidade Federal de Santa Catarina por permitir o uso do seu laboratório a fim de medir a condutividade elétrica dos materiais, e também pelas valiosas discussões desta parte do trabalho.

A empresa Apta Resinas pela doação do polímero usado neste estudo.

A empresa Bayer Materials Science Brazil pela doação dos nanotubos de carbono usados neste trabalho.

A todos os professores das disciplinas que eu cursei durante o mestrado em especial à: Cesar Liberato Petzhold, Marly Antonia Maldaner Jacobi, Raquel Santos Mauler, Nadya Pesce da Silveira, Liane Lucy de Lucca Freitas e Sônia Marly Borhz Nachtigall pelo conhecimento específico da área de polímeros que contribuiu muito para o meu crescimento.

## LISTA DE TRABALHOS GERADOS PELA DISSERTAÇÃO

Partes deste trabalho foram publicados, ou enviados para a publicação em periódicos internacionais e/ou apresentados em congressos.

### Trabalhos Aceitos para a Publicação

MARTINS, N. J.; BASSANI, S. T.; BARRA, M.O.G.; OLIVEIRA, V.B.R. “Electrical and Rheological Percolation in Poly(vinylidene fluoride)/Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites” *Polymer International* (2010).

### Trabalhos Encaminhados para a Publicação

MARTINS, N. J.; BASSANI, S. T.; OLIVEIRA, V.B.R. “ Morphological, Viscoelastic and Thermal Properties of PVDF/POSS nanocomposites” *Polymer International* (2010).

### Trabalhos Publicados em Anais de Congressos

MARTINS, N. J.; BASSANI, S. T.; BIANCHI, O.; OLIVEIRA, V.B.R. “Estabilidade Térmica de Nanocompositos de Poli(fluoreto de vinilideno) e POSS” *10º Congresso Brasileiro de Polímeros (2009), Foz do Iguaçu-PR.*

MARTINS, N. J.; BASSANI, S. T.; BIANCHI, O.; DAL CASTEL, C.; OLIVEIRA, V.B.R. “Influence of POSS on Processing and Rheological Properties of PVDF” *The Polymer Processing Society – 26rd Annual Meeting (PPS 26), Banff-Canada.*

### Trabalhos Enviados para Congressos

MARTINS, N. J.; BASSANI, S. T.; BARRA, M.O.G.; OLIVEIRA, V.B.R. Morphological and Electro-Mechanical Behavior of PVDF/MWCNT Nanocomposites” *XI International Macromolecular Colloquium, 2010, Gramado. (Aceito)*

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	3
2.1 OBJETIVO GERAL .....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF).....	4
3.2 POLIÉDROS OLIGOMÉRICOS SILSESQUIOXANOS (POSS).....	8
3.3 NANOTUBOS DE CARBONO (CNT) .....	12
3.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	17
4 PARTE EXPERIMENTAL .....	25
4.1 MATERIAIS.....	25
4.2 MÉTODOS .....	26
4.2.1 Preparação dos Nanocompósitos .....	26
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	26
4.2.3 Difração de Raios-X (DRX) .....	27
4.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR).....	27
4.2.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	27
4.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	27
4.2.7 Análises Reológicas .....	28
4.2.8 Condutividade Elétrica.....	28
4.2.9 Ensaio Eletromecânico.....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	32
5.1 NANOCOMPÓSITOS PVDF/POSS.....	32
5.1.1 Caracterização Morfológica dos Nanocompósitos.....	32
5.1.2 Caracterização Microestrutural dos Nanocompósitos.....	34
5.1.3 Caracterização Viscoelástica dos Nanocompósitos .....	38
5.1.4 Caracterização Térmica dos Nanocompósitos .....	41
5.1.5 Caracterização Reológica dos Nanocompósitos .....	42
5.1.6 Caracterização Elétrica dos Nanocompósitos .....	44

5.2	NANOCOMPÓSITOS PVDF/ NANOTUBOS DE CARBONO .....	46
5.2.1	Caracterização Morfológica dos Nanocompósitos.....	46
5.2.2	Caracterização Microestrutural dos Nanocompósitos.....	48
5.2.3	Caracterização Viscoelástica dos Nanocompósitos .....	51
5.2.4	Caracterização Térmica dos Nanocompósitos .....	54
5.2.5	Caracterização Reológica dos Nanocompósitos .....	55
5.2.6	Caracterização Elétrica dos Nanocompósitos .....	60
5.2.7	Ensaio Eletromecânico.....	63
6	CONCLUSÕES .....	65
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fórmula estrutural da unidade monomérica do PVDF.....	4
Figura 2 – Fórmula estrutural representada das cadeias de PVDF nas formas cristalinas $\alpha$ e $\beta$ .....	6
Figura 3 - Representação das cadeias do PVDF na forma $\gamma$ .....	7
Figura 4 - Diferentes estruturas dos silsesquioxanos: (a)estrutura aleatória, (b) estrutura em escada (“ <i>ladder</i> ”), (c-e) estruturas em gaiola (os termos $T_8$ , $T_{10}$ e $T_{12}$ referem-se ao número de átomos de silício na gaiola) e (f) gaiola parcial. ....	9
Figura 5 - Esquema geral de uma molécula de POSS.....	10
Figura 6 - Estruturas de sistemas polímero/POSS com diferentes funcionalidades de POSS .....	11
Figura 7 - Diferentes estruturas de nanotubos de carbono: a) Nanotubos de carbono de paredes simples mostrando as extremidades preenchidas com metade de uma molécula de fulereno, b) Nanotubos de carbono de paredes múltiplas.....	13
Figura 8 - Densidades de estados eletrônicos para os nanotubos de carbono a) Nanotubos de carbono semicondutores b) Nanotubos de carbono condutores metálicos. Os estados preenchidos (orbitais $\pi$ ) estão localizados abaixo do nível de Fermi e os estados vazios (orbitais $\pi^*$ ) acima do nível de Fermi	15
Figura 9 - Esquema de partículas idealizadas com a) uma b) duas e c) três dimensões nanométricas.	18
Figura 10 - Estrutura química do Metacril POSS <i>Cage mixture</i> .....	25
Figura 11 - Esquema do procedimento experimental utilizado nos ensaios eletromecânicos. ....	30
Figura 12 – Microscopias Eletrônicas de Transmissão dos nanocompósitos PVDF/POSS.....	33
Figura 13 – Difratoogramas de raios-x do PVDF puro e seus nanocompósitos com POSS.....	1
Figura 14 – Ampliação dos difratogramas de raios-X do PVDF puro e seus nanocompósitos. ....	35
Figura 15 – Ampliação dos espectros de FTIR para o PVDF e os nanocompósitos com POSS na região de 700 a 1700 $\text{cm}^{-1}$ .....	36
Figura 16 – Espectro de FTIR para o POSS puro .....	1
Figura 17 – Módulo de Armazenamento em função da temperatura para o PVDF e os nanocompósitos.....	39
Figura 18 – Módulo de Perda em função da temperatura para o PVDF e os nanocompósitos.....	39
Figura 19 – Tangente de $\delta$ em função da temperatura para o PVDF e os nanocompósitos.....	40
Figura 20 – Curva de DSC para o nanocompósito com 5% m de POSS (aquecimento) .....	42
Figura 21 – Módulos de armazenamento e perda em função da frequência para PVDF e os nanocompósitos.....	43
Figura 22 – Curvas de fluxo para o PVDF e para os nanocompósitos.....	43
Figura 23 - Microscopias Eletrônicas de Transmissão dos nanocompósitos PVDF/CNT.....	47
Figura 24 - Difratoogramas de Raios-X do PVDF puro e dos nanocompósitos com CNT. ....	48
Figura 25 – Ampliação dos difratogramas de Raios-X mostrando a localização do pico referente à fase $\beta$ no PVDF puro e seus nanocompósitos com CNT.....	49
Figura 26 – Ampliação dos espectros de FTIR para o PVDF e os nanocompósitos com nanotubos de carbono na região de 700 a 1700 $\text{cm}^{-1}$ . ....	50
Figura 27 - Módulo de Armazenamento em função da temperatura para o PVDF e os nanocompósitos com nanotubos de carbono.....	52
Figura 28 - Módulo de Perda em função da temperatura para o PVDF e os nanocompósitos com nanotubos de carbono. ....	52
Figura 29 - Tangente de $\delta$ em função da temperatura para o PVDF e os nanocompósitos com nanotubos de carbono. ....	53

Figura 30 - Curva de DSC para o nanocompósito com 5% <i>m</i> de Nanotubos de Carbono (aquecimento)	55
Figura 31 - Módulo de Armazenamento em função da frequência para PVDF e os nanocompósitos.	56
Figura 32 - Módulo de Perda em função da frequência para PVDF e os nanocompósitos.	56
Figura 33 – Viscosidade Complexa em função da frequência para PVDF e os nanocompósitos com CNT.	57
Figura 34 – Viscosidade Complexa em Função da Fração Mássica de CNT a Frequência de 0,1 s <sup>-1</sup>	59
Figura 35 – Módulo de Armazenamento em Função da Fração Mássica de CNT a Frequência de 0,1 s <sup>-1</sup>	59
Figura 36 – Condutividade Elétrica em função da Fração Mássica de Nanotubos de Carbono na matriz de PVDF.	61
Figura 37 – Condutividade relativa em função da pressão aplicada para o nanocompósito com 2 % <i>m</i> de nanotubos de carbono.	63
Figura 38 - Condutividade relativa em função da pressão aplicada para o nanocompósito com 5 % <i>m</i> de nanotubos de carbono.	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades do PVDF.....	8
Tabela 2 – Transmissões características do PVDF e seus nanocompósitos com POSS .....	37
Tabela 3 – Transições Térmicas do PVDF e dos Nanocompósitos com POSS .....	41
Tabela 4 – Valores de Resistividade e Condutividade Elétrica para o PVDF para os nanocompósitos.....	44
Tabela 5 - Transições Térmicas do PVDF e dos Nanocompósitos com Nanotubos de Carbono. ....	54
Tabela 6 - Valores de Resistividade e Condutividade Elétrica para o PVDF para os nanocompósitos com nanotubos de carbono.....	60
Tabela 7 – Resultados de Limiar de Percolação calculados a partir de medidas reológicas e elétricas....	62

## RESUMO

Neste trabalho nanocompósitos de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) e nanotubos de carbono (CNT) foram preparados através de processamento no estado fundido utilizando uma câmara de mistura. As propriedades morfológicas, a microestrutura, as propriedades viscoelásticas, térmicas, reológicas e elétricas de ambos os nanocompósitos foram avaliadas através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de raios-X (XRD), espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise dinâmico-mecânica (DMA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análises reológicas e medidas de condutividade elétrica. A presença do POSS causou mudanças na morfologia e na microestrutura do PVDF. Foi constatada a coexistência de duas fases cristalinas distintas nestes materiais. O POSS não teve influência significativa na resposta dinâmico-mecânica do material, porém atuou como lubrificante no sistema, quando este se encontrava no estado fundido. Houve uma diminuição da condutividade elétrica do material com a incorporação de POSS. Os nanotubos de carbono também causaram mudanças na morfologia e na microestrutura do PVDF. O aumento da concentração de nanotubos de carbono causou uma mudança no comportamento reológico dos materiais de predominante líquido viscoso para resposta tendendo a sólido elástico. Os nanocompósitos com nanotubos de carbono apresentaram um aumento na condutividade elétrica em função da concentração de nanotubos. A aplicação da tensão de compressão provocou um aumento na condutividade elétrica do material de aproximadamente 8 a 12 vezes. Isto comprova que este material apresenta potencial para ser usado como sensor de pressão ou em aplicações eletro-eletrônicos.

## ABSTRACT

In this work nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) and carbon nanotubes (CNT) were prepared through melt processing using a mixing chamber. The morphological properties, microstructure, viscoelastic, thermal, rheological and electrical properties were evaluated through transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), dynamical mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), rheological analysis and electrical conductivity measurements. The presence of POSS caused changes in the morphology and microstructure of PVDF. It was found the coexistence of two distinct crystalline phases in these materials. The POSS did not significantly influence the dynamical mechanical response. However, it acted as a plasticizer in the system, when it was in the molten state. There was a decreasing in the electrical conductivity of the material with POSS loading. The carbon nanotubes caused changes in the morphology and microstructure of PVDF as well. The carbon nanotubes load changed the material rheological behavior from uppermost viscous liquid to pseudo solid like behavior. The carbon nanotubes nanocomposites showed an increasing in the electrical conductivity as a function of nanotubes loading. The application of mechanical tension caused an increasing in the electrical conductivity of about 8 to 12 orders of magnitude. This fact supports the idea that this material has potential to be used as pressure sensor or in electro-electronic applications.

# 1 INTRODUÇÃO

O campo da nanotecnologia é uma das áreas de pesquisa que mais cresce atualmente, sendo considerada a principal abordagem científica da primeira década do século XXI. As investigações e pesquisas dentro deste tema cobrem um grande número de tópicos. Isso inclui a microeletrônica, a medicina, a pesquisa em novos medicamentos e a ciência dos materiais. Dentro deste contexto, o estudo de materiais poliméricos vem tendo destaque devido às inúmeras aplicações, onde são enfatizados os biopolímeros, os sistemas de copolímeros em bloco anfifílicos utilizados como nanocarregadores de drogas, nanoeletrodos poliméricos para células de combustível, nanofibras de polímeros, misturas de polímeros e nanocompósitos de matriz polimérica.<sup>1</sup>

Os nanocompósitos de matriz polimérica têm despertado a atenção de muitos pesquisadores, gerando assim uma grande quantidade de trabalhos científicos. Esses materiais possuem potencial para substituir os materiais poliméricos tradicionais em diversas aplicações. O estudo de nanocompósitos de matriz polimérica teve início com a adição de argilas esfoliadas em polímeros, onde se observava uma melhora significativa nas propriedades mecânicas dos sistemas estudados.<sup>2-3</sup> O primeiro trabalho neste segmento foi desenvolvido pelos pesquisadores da empresa automobilística Toyota, onde um nanocompósito de poliamida 6 com argila montmorilonita foi preparado utilizando pequenas quantidades de argila, porém resultando em um grande aumento nas propriedades mecânicas e térmicas do mesmo quando comparado ao polímero puro.<sup>4</sup>

Atualmente tem se dado um grande enfoque ao estudo de nanocompósitos utilizando nanocargas como grafite expandido, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, metais nanocristalinos e cargas inorgânico-orgânicas como os poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS). Dentre estas, destacam-se os nanotubos de carbono e os poliedros oligoméricos silsesquioxanos como novas nanocargas para a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica.

Poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) são nanoestruturas híbridas em forma de gaiola poliédrica constituída de átomos de silício e oxigênio, sendo caracterizadas por possuírem uma fórmula geral  $(RSiO_{1,5})_n$  no qual  $R$  é um grupo orgânico e  $n$  um número inteiro.<sup>5</sup> As partículas de POSS são quase equivalentes em tamanho à maioria dos segmentos de um polímero, e, portanto podem exercer efeitos de reforço melhorando assim as propriedades mecânicas do material.

A incorporação de POSS pode modificar as propriedades térmicas do material, uma vez que o núcleo inorgânico formado por silício e oxigênio é mais estável termicamente que o polímero. Mudanças na temperatura de distorção térmica e na temperatura de transição vítrea são encontradas na literatura devido ao uso de POSS. A magnitude dessas mudanças está intimamente ligada à dispersão da nanocarga na matriz polimérica.<sup>6</sup>

Nanotubos de carbono (CNT) tem sido extensivamente alvo de pesquisas em vários campos da ciência como a física, a química, a engenharia elétrica e a ciência dos materiais desde a sua descoberta pelo físico japonês Sumio Iijima<sup>7</sup> em 1991. Essas nanoestruturas possuem excelentes propriedades físicas e mecânicas que causam um grande interesse em usá-los como cargas em polímeros com o objetivo de se obter materiais leves com boas propriedades térmicas, elétricas, ópticas entre outras.

Nanotubos de carbono são especialmente eficientes quando usados com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica de polímeros, devido as suas excelentes propriedades elétricas, alta razão de aspecto e sua tendência de se aglomerar e formar uma rede tridimensional interconectada dentro da matriz polimérica.<sup>8</sup> Sistemas polímero/nanotubos de carbono podem, ser usados em aplicações como dissipação eletrostática, pintura eletrostática, baterias, células combustíveis, entre outras. Esses materiais possuem vantagens sobre metais como alta flexibilidade, leveza, maior durabilidade e resistência química, permitindo assim a fabricação de componentes elétricos e eletrônicos usando esses nanocompósitos.<sup>8</sup>

Adicionalmente, o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um importante polímero de engenharia e tem sido amplamente estudado devido a suas boas propriedades mecânicas, boa resistência química, alta permissividade dielétrica e, principalmente, propriedades piezolétricas.<sup>9-10</sup> A incorporação de polímeros orgânicos, cargas inorgânicas ou diferentes nanocargas em uma matriz de PVDF tem sido investigada, com o objetivo de produzir compósitos ou nanocompósitos de alto desempenho.

É neste contexto que este trabalho está inserido, tendo em vista a preparação e caracterização de nanocompósitos utilizando poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) como matriz polimérica e duas diferentes nanocargas, poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Os nanocompósitos foram caracterizados em termos das propriedades morfológicas, viscoelásticas, térmicas e elétricas com o objetivo de avaliar a influência das diferentes nanocargas usadas nas propriedades da matriz de poli(fluoreto de vinilideno).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Relacionar as mudanças morfológicas e estruturais no PVDF induzidas pela adição das cargas com as mudanças nas propriedades físicas do sistema.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Preparar nanocompósitos de poli(fluoreto de vinilideno) com as diferentes nanocargas por processamento no estado fundido em uma câmara de mistura na proporção polímero/nanocarga de 100/0, 99,5/0,5, 99/1, 99/2 e 95/5.
- Investigar a morfologia dos nanocompósitos obtidos através de análises de microscopia eletrônica de transmissão.
- Investigar a microestrutura dos nanocompósitos através de análises de espectroscopia no infravermelho e difração de raios-x.
- Investigar as propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos no estado sólido através de análises dinâmico-mecânicas (DMA).
- Avaliar a cristalinidade dos nanocompósitos através de medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC).
- Estudar as propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos no estado fundido através de medidas reológicas em um reômetro oscilatório.
- Avaliar as propriedades elétricas dos nanocompósitos através de medidas de resistividade e condutividade elétrica.
- Identificar as principais correlações entre as morfologias e/ou microestruturas com as propriedades finais dos nanocompósitos.

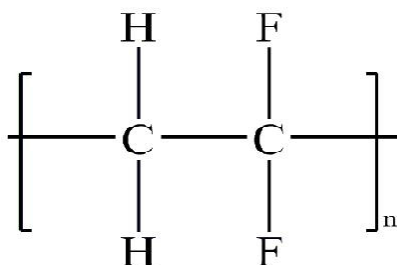


### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são abordados os principais aspectos teóricos referentes ao poli(fluoreto de vinilideno) quanto ao seu uso e aplicações. Em seqüência são abordados aspectos teóricos referentes aos poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) e aos nanotubos de carbono. Para finalizar são apresentados alguns conceitos referentes à nanocompósitos de matriz polimérica, e discutidos alguns trabalhos da literatura que abordam especificamente nanocompósitos poliméricos utilizando como matriz o poli(fluoreto de vinilideno).

#### 3.1 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)

O poli(fluoreto de vinilideno) é um polímero pertencente à família dos termoplásticos, sendo de natureza semicristalina.<sup>11</sup> O grau de cristalinidade pode variar de 35 a 70% dependendo do método de preparação e da sua história termomecânica.<sup>11</sup> Este polímero é usado principalmente em aplicações de engenharia, como válvulas para indústria química, isolamento de cabos elétricos, sensores na indústria eletroeletrônica e acabamentos arquitetônicos.<sup>12,13</sup> A Figura 1 apresenta a unidade monomérica do PVDF.



**Figura 1- Fórmula estrutural da unidade monomérica do PVDF**

A disposição simétrica espacial dos átomos de hidrogênio e flúor ao longo da cadeia polimérica confere ao PVDF certa polaridade, o que influencia nas suas propriedades, principalmente elétricas e morfológicas.<sup>14</sup> O dipolo formado pelos grupos CH<sub>2</sub> e CF<sub>2</sub> faz com que o polímero seja solúvel em solventes polares como dimetilformamida, dimetilacetamida e ésteres.<sup>14</sup> O efeito de blindagem dos átomos de flúor adjacentes ao grupo CH<sub>2</sub> confere ao polímero alta resistência química e alta estabilidade térmica.<sup>15</sup>

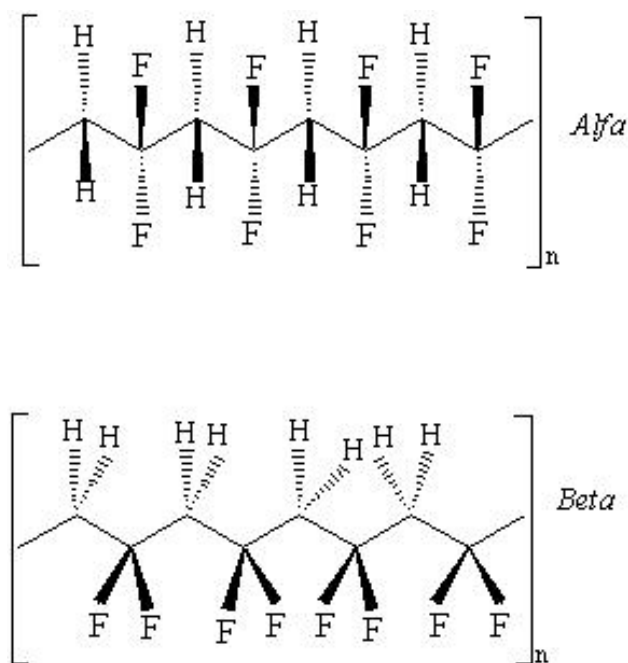
Além disso, uma das principais características do PVDF é a sua piezoeletricidade que tem sido estudada desde a década de 70.<sup>16,17</sup> O efeito piezoelétrico consiste na produção de uma polarização elétrica em um material por meio de uma deformação mecânica.<sup>17</sup> A piezoeletricidade no PVDF surge devido à alta polarização residual, que é maior em regiões cristalinas do polímero, e portanto, o aumento do grau de cristalinidade é um aspecto importante a se considerar a fim de maximizar as propriedades piezoelétricas desse material.<sup>18</sup>

O PVDF exibe um complexo comportamento polimórfico, que geralmente não é encontrado em outros polímeros sintéticos.<sup>11,12</sup> Existe no PVDF um total de quatro formas cristalinas distintas: alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ) e delta ( $\delta$ )<sup>11, 17</sup> que são diferenciadas pela conformação da ligação C-C ao longo da cadeia principal do polímero.<sup>11</sup> Estas estão presentes em diferentes proporções no material dependendo de uma variedade de fatores que afetam o desenvolvimento da estrutura cristalina.<sup>19</sup> Dentre esses fatores estão à pressão externa<sup>20</sup>, controle das condições de cristalização a partir do fundido<sup>21</sup>, influência de campo elétrico externo<sup>22</sup>, precipitação a partir de diferentes solventes<sup>23</sup> e a presença de cargas de preenchimento ou nanocargas em compósitos de matriz de PVDF.<sup>24</sup> Esse polimorfismo confere ao PVDF suas distintas propriedades piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas.<sup>17</sup>

A forma cristalina alfa ( $\alpha$ ) é obtida pela cristalização do PVDF a partir do estado fundido a temperaturas abaixo de 160°C em estruturas esferulíticas consistindo de cristais monoclinicos, na conformação de cadeia tipo *trans-gauche-trans-gauche* (TGTG').<sup>25</sup> Os parâmetros de rede para esta fase  $\alpha$  são  $a = 0,496$   $b = 0,964$  e  $c = 0,496$  nm.<sup>25,26</sup> Na conformação da fase  $\alpha$  os átomos de flúor e hidrogênio estão localizados alternadamente em cada lado da cadeia, o que faz com que a célula unitária não apresente polarização espontânea, uma vez que a polaridade estrutural intrínseca é neutralizada devido ao empacotamento antiparalelo das cadeias.<sup>17</sup>

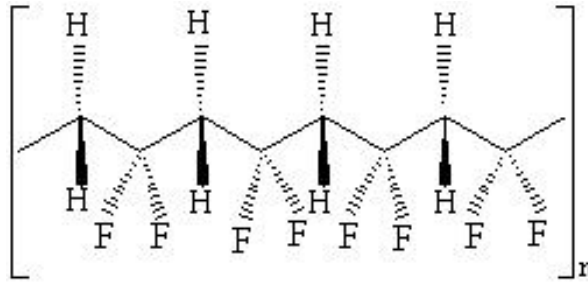
A forma cristalina beta ( $\beta$ ) pode ser obtida através de diferentes pós-tratamentos do material processado como estiramento mecânico de filmes ou fibras do polímero em um determinado intervalo de temperatura<sup>27</sup>, tratamento térmico ou tratamento corona de filmes finos do polímero<sup>28</sup>. A fase  $\beta$  também pode ser induzida diretamente sob algumas condições especiais, tais como, cristalização a partir do fundido sob altas pressões<sup>29</sup>, deposição a vapor de oligômeros de PVDF<sup>30</sup>, através de misturas de PVDF com outros polímeros<sup>31</sup>, e também através de misturas de PVDF com determinadas cargas nanoestruturadas.<sup>32</sup> Esta forma cristalina possui uma estrutura ortorrômbica com as cadeias na conformação *zig-zag* planar do tipo *trans-trans-trans-trans* (TTTT), com os átomos de flúor de um lado e os átomos de

hidrogênio de outro lado da cadeia carbônica principal.<sup>25</sup> Os parâmetros de rede para esta fase cristalina  $\beta$  são  $a = 0,858$   $b = 0,491$  e  $c = 0,253$  nm.<sup>25,26</sup> A forma  $\beta$  possui o maior empacotamento molecular dentre as formas cristalinas do PVDF sendo também, a que apresenta as melhores propriedades elétricas nesse material.<sup>33</sup> Esta fase cristalina é composta de pequenos cristalitos com dimensões em torno de 10 nm organizados em grupos de lamelas com fase interlamelar amorfa parcialmente orientada.<sup>34</sup> As fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$  são as mais importantes tecnologicamente para o PVDF, por isso são as mais investigadas em trabalhos na literatura.<sup>34</sup> A Figura 2 mostra uma representação das cadeias de PVDF nas formas cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$ .



**Figura 2 – Fórmula estrutural representada das cadeias de PVDF nas formas cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$** <sup>26</sup>

A fase cristalina gama ( $\gamma$ ) é obtida a partir da forma alfa por cristalização do fundido sob alta pressão, ou através de cristalização a partir de uma solução de polímero.<sup>35</sup> Esta fase cristalina apresenta estrutura de célula unitária ortorrômbica com conformação de cadeia do tipo *trans-trans-trans-gauche-trans-trans-trans-gauche* (TTTGTTG).<sup>35</sup> Os parâmetros de rede para esta fase cristalina  $\gamma$  são  $a = 0,496$   $b = 0,958$  e  $c = 0,923$  nm.<sup>25,26</sup> A Figura 3 mostra a representação das cadeias do PVDF para esta fase cristalina.



**Figura 3 - Representação das cadeias do PVDF na forma  $\gamma$** <sup>34</sup>

A forma delta ( $\delta$ ), também chamada de *alfa polar*, é a menos conhecida e estudada dentre as formas cristalinas do PVDF, podendo ser obtida por meio da aplicação de um campo elétrico entre 100 e 300 MV/m no PVDF no estado sólido com a forma *alfa* predominante.<sup>34-36</sup> Esta forma cristalina é muito similar à forma cristalina *alfa*, exceto pelo fato de ser eletricamente ativa devido à posição dos átomos de flúor e hidrogênio na cadeia carbônica principal.<sup>36</sup> A forma delta possui dois meros e duas cadeias na conformação molecular *trans-gauche-trans-gauche* (TGTsG) contidas em uma célula unitária ortorrômbica com os parâmetros de rede iguais aos da forma cristalina  $\alpha$ .<sup>26,34</sup>

O PVDF possui excelentes propriedades mecânicas, quando comparado com outros termoplásticos, tendo uma excelente resistência mecânica e uma vida muito mais longa em fadiga. A resistência mecânica do PVDF pode ser consideravelmente aumentada pela orientação das cadeias poliméricas. Alguns aditivos também podem ser usados para melhorar esta propriedade, tais como fibras de carbono, nanotubos de carbono entre outros.<sup>37</sup>

O PVDF caracteriza-se também por apresentar excelentes propriedades elétricas, como a piezoelectricidade, ferroelectricidade e alta condutividade elétrica quando comparado com outros polímeros termoplásticos.<sup>34</sup> A origem destas propriedades elétricas está no fato do PVDF apresentar uma polarização elétrica espontânea devido ao momento dipolar intrínseco que se forma pela posição dos átomos de hidrogênio e flúor ao longo da cadeia principal.<sup>38</sup>

A excelente resistência química também é uma característica marcante do PVDF, sendo este inerte a maioria dos ácidos inorgânicos, bases fracas, halogênios, agentes oxidantes, mesmo a altas temperaturas, e a solventes alifáticos, aromáticos e clorados. Bases fortes, aminas, ácidos e cetonas causam o seu inchamento, amolecimento e dissolução dependendo das condições.<sup>39</sup> A Tabela 1 apresenta algumas das principais propriedades do PVDF.

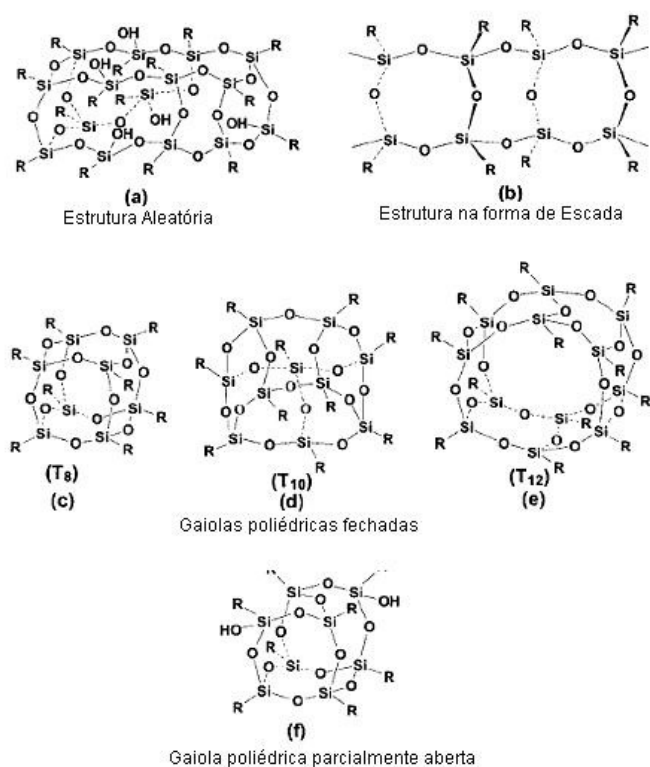
**Tabela 1 - Principais propriedades do PVDF<sup>11</sup>**

Propriedade	Valor
Densidade	1,75-1,80 g.cm <sup>-3</sup>
Índice de refração	1,42
Tensão na ruptura a 25°C	42-58,5 MPa
Alongamento na ruptura a 25°C	50-300 %
Módulo elástico sob tração a 25°C	1-2,3 GPa
Resistência ao impacto Izod a 25°C	75-253 J.m <sup>-1</sup>
Coefficiente linear de expansão térmica	0,7-1,5 x 10 <sup>-4</sup> °C <sup>-1</sup>
Condutividade térmica a 25°C	0,17-0,19 W.(mK) <sup>-1</sup>
Absorção de água	0,04 %
Constante dielétrica a 25°C 60 Hz	9-10
Fator de dissipação a 60 Hz	0,03-0,05
Resistividade Volumétrica	2 x 10 <sup>12</sup> Ω.m

### 3.2 POLIÉDROS OLIGOMÉRICOS SILSESQUIOXANOS (POSS)

Poliedros oligoméricos silsesquioxanos é um nome geral de uma família de compostos policíclicos constituídos de átomos de silício e oxigênio.<sup>40</sup> O termo silsesquioxano refere-se a todas as estruturas com fórmula empírica  $RSiO_{1,5}$ , onde  $R$  é um hidrogênio ou qualquer alquil, alquilenos, aril, arileno ou grupos organofuncionais derivados de alquil, alquilenos, aril ou arilenos.<sup>40-41</sup>

O nome silsesquioxano é derivado da palavra “sesqui” que significa uma e meia, conforme a sua fórmula empírica. A relação uma e meia é a relação entre átomos de silício e átomos de oxigênio. As moléculas de silsesquioxanos são compostas basicamente por átomos de silício e oxigênio, no qual esta nanoestrutura é disposta em diferentes formas<sup>41</sup>, tais como estruturas randômicas, de escada, de gaiola e de gaiola parcialmente aberta, sendo obtidas a partir das diferentes rotas de síntese usadas.<sup>40-42</sup> A Figura 4 ilustra as diferentes estruturas de silsesquioxanos.



**Figura 4 - Diferentes estruturas dos silsesquioxanos: (a) estrutura aleatória, (b) estrutura em escada (“ladder”), (c-e) estruturas em gaiola (os termos  $T_8$ ,  $T_{10}$  e  $T_{12}$  referem-se ao número de átomos de silício na gaiola) e (f) gaiola parcial.**<sup>41</sup>

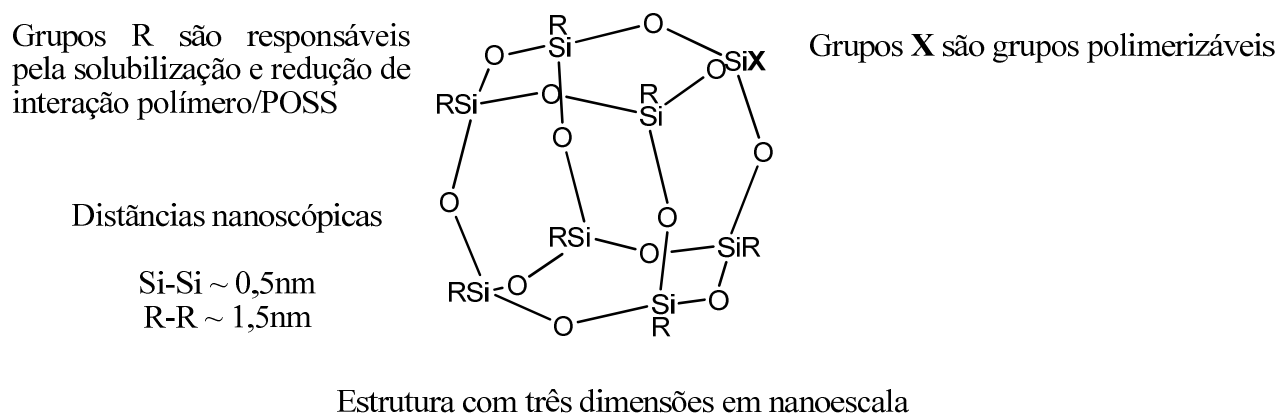
Os poliédros oligoméricos silsesquioxanos (POSS<sup>®</sup>) possuem dimensões nanométricas, sendo formados por um núcleo, geralmente em forma de gaiola poliédrica, podendo esta gaiola conter 8, 10 ou 12 átomos de silício, o que garante a esta nanoestrutura boa resistência térmica e química.<sup>43</sup> Os POSS possuem uma arquitetura altamente híbrida (inorgânico-orgânica), a qual contém uma rede interna  $(\text{SiO}_{1.5})_x$ , que é externamente coberta por substituintes orgânicos. Esses substituintes podem ser hidrocarbonetos, ou abranger um número muito grande de estruturas polares e grupos funcionais.<sup>40-43</sup> Esses grupos substituintes são responsáveis pela solubilidade do POSS em solventes orgânicos e, pelo fato deste ser ou não polimerizável através de técnicas convencionais.<sup>44</sup> Dependendo da natureza desses substituintes o tamanho das estruturas de POSS pode variar de 1 a 3 nm.<sup>40-44</sup>

Na área da ciência de materiais os POSS estão sendo cada vez mais utilizados na obtenção de novos materiais poliméricos híbridos através de mistura física, processamento reativo ou copolimerização com monômeros funcionais.<sup>45</sup> Devido a sua versatilidade química

os POSS podem reagir com inúmeros tipos de monômeros diferentes, o que garante o desenvolvimento de uma nova geração de copolímeros híbridos orgânicos-inorgânicos.<sup>45</sup>

A incorporação do POSS em polímeros resulta em um freqüente aumento na temperatura de uso do material, melhoria da resistência à oxidação, aumento da dureza superficial, aumento das propriedades mecânicas e melhoria da flamabilidade e da condução de calor do material.<sup>46</sup>

A estrutura rígida do POSS assemelha-se com a do silicone. Os átomos e moléculas vizinhas interagem entre si e juntamente com a sua estrutura em forma de gaiola tornando estas nanocargas altamente resistentes à degradação térmica.<sup>46</sup> A Figura 5 ilustra um esquema geral de uma molécula de POSS.<sup>47</sup>

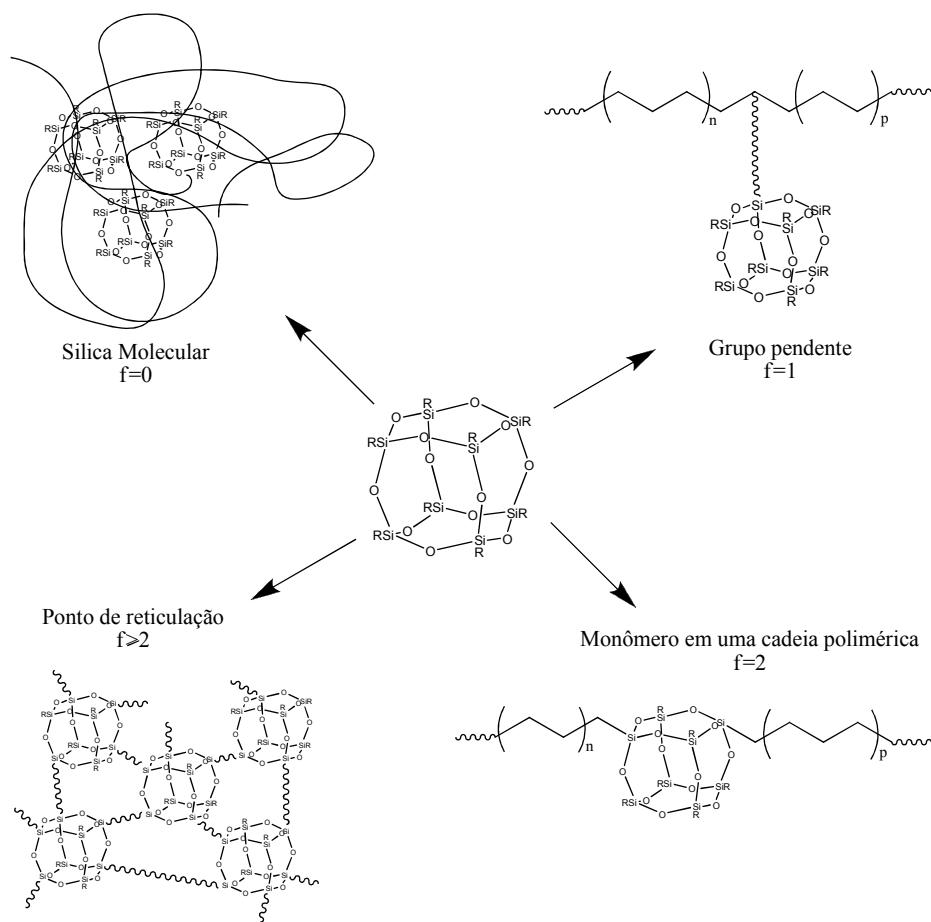


**Figura 5 - Esquema geral de uma molécula de POSS.<sup>47</sup>**

As propriedades químicas dos POSS são muito versáteis, pois estas estruturas podem combinar diferentes radicais orgânicos reativos (**X**) e não-reativos (**R**) ligados à estrutura em forma de gaiola. Os radicais reativos, tais como, vinilas, epóxidos e outros são utilizados em reações de enxertia, copolimerização ou homopolimerização. Os radicais **R** dos POSS são responsáveis pela solubilidade e compatibilidade com sistemas poliméricos. Os radicais não reativos mais utilizados nos POSS normalmente são derivados de hidrocarbonetos.<sup>47</sup> Os radicais (**X**) podem polimerizar-se entre si ou com outros monômeros para formar copolímeros híbridos.<sup>47</sup> Essas reações são normalmente conduzidas com o auxílio de catalisadores ou iniciadores que geram radicais livres.<sup>47</sup>

A principal aplicação do POSS na área de materiais é a modificação e obtenção de novos sistemas poliméricos híbridos, como anteriormente mencionados, dado à possibilidade de um ou mais radicais reativos permitir ao POSS inúmeras aplicações na modificação ou obtenção de novos polímeros. No caso de uma funcionalidade ( $f$ ) do POSS ser  $f = 0$ , este apenas fica disposto na matriz polimérica em forma de uma carga (sílica molecular). Para os POSS com funcionalidade sendo  $f = 1$  estes podem atuar como componentes enxertados na cadeia polimérica (grupos pendentes). Nos POSS em que  $f = 2$  a estrutura em forma de gaiola atua como monômero da cadeia polimérica. Para  $f = 3$  as estruturas atuam como agentes de reticulação.<sup>48</sup>

No caso dos POSS que são multifuncionais, estes podem ser utilizados como centro de polímeros hiperamificados ou polímeros com formatos de estrela.<sup>48</sup> Na Figura 6 são ilustrados as diferentes funcionalidades do POSS e diferentes tipos de estruturas que este pode formar em um sistema polimérico.



**Figura 6 - Estruturas de sistemas polímero/POSS com diferentes funcionalidades de POSS.<sup>44</sup>**



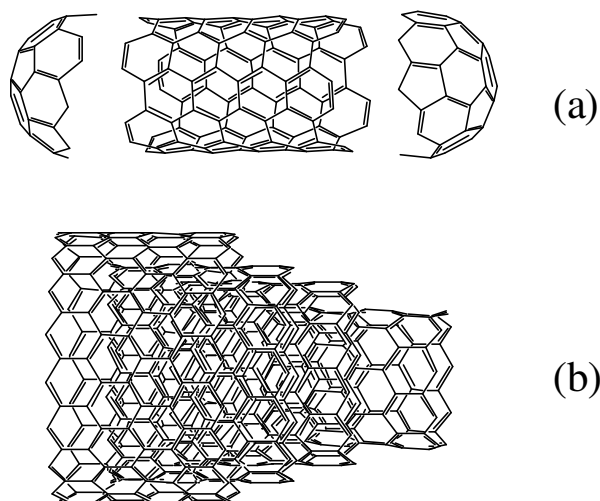
Uma grande variedade de POSS pode ser sintetizada, contendo ou não grupos polimerizáveis ligados covalentemente ao poliedro. Tais avanços permitiram o uso dessas espécies comercialmente. A comercialização do POSS foi iniciada na década de 90 pela empresa americana *Hybrid Plastics Co.* com o intuito de combinar características híbridas aos materiais plásticos e assim usá-los em aplicações avançadas.<sup>47,49</sup> Estas nanoestruturas encontram-se disponíveis comercialmente na forma de pó ou líquidos viscosos dependendo dos grupos orgânicos substituintes.<sup>47</sup>

Recentemente, esta nova tecnologia de uso dos poliédricos oligoméricos silsesquioxanos tem sido amplamente desenvolvida e estudada. Os POSS são uma das nanocargas mais promissoras no estudo e obtenção de materiais nanocompósitos de matriz polimérica.<sup>50-51</sup>

### **3.3 NANOTUBOS DE CARBONO (CNT)**

Nanotubos de carbono têm sido extensivamente alvo de pesquisas em vários campos da ciência como a física, a química, a engenharia elétrica e a ciência dos materiais desde a sua descoberta pelo físico japonês Sumio Iijima<sup>7</sup> em 1991. O nanotubo é uma forma alotrópica do carbono, sendo definido como uma rede hexagonal de átomos deste, enrolado em forma de cilindro com as extremidades preenchidas com metade de uma molécula de fulereno.<sup>52</sup> Embora similar ao grafite, em termos de composição química, os nanotubos de carbono são altamente isotrópicos, sendo essa topologia o que os distingue de outras estruturas de carbono e confere a esses materiais suas propriedades diferenciadas.<sup>52-53</sup>

Existem dois tipos principais de nanotubos: nanotubos de carbono de paredes simples, que são cilindros de 1 a 2 nm de diâmetro, sendo definidos como moléculas individuais; e nanotubos de carbono de paredes múltiplas, que são formados por cilindros concêntricos de grafeno, onde Forças de Van der Waals mantêm os tubos acoplados.<sup>52,54</sup> Os dois parâmetros estruturais mais relevantes nos nanotubos de carbono são o seu diâmetro e o ângulo quiral (também chamado de quiralidade ou helicidade), os quais determinam as propriedades do nanotubo.<sup>55</sup> A Figura 7 ilustra os dois tipos de nanotubos de carbono existentes.



**Figura 7 - Diferentes estruturas de nanotubos de carbono: a) Nanotubos de carbono de paredes simples mostrando as extremidades preenchidas com metade de uma molécula de fulereno, b) Nanotubos de carbono de paredes múltiplas.**

Nanotubos de carbono podem ser sintetizados através de muitas técnicas incluindo método do arco voltaico, métodos de laser, deposição química de vapor e outros métodos como reatores de leito fluidizado.<sup>52</sup> O método do arco voltaico foi originalmente desenvolvido para a produção de fulerenos, mas também cria nanotubos durante o processo. Esse método continua sendo usado comercialmente, porém produções em larga escala são difíceis de serem atingidas. Neste método uma corrente elétrica de alta intensidade passa através de eletrodos de grafite na presença de partículas de catalisador metálico e os nanotubos são uns dos produtos formados.<sup>52-55</sup> No método laser, um feixe é disparado contra um alvo de carbono na presença de um catalisador metálico e nanotubos são formados a partir das partículas de metal.<sup>52</sup>

Existem diferentes processos de deposição química de vapor, os quais decompõem termicamente hidrocarbonetos e usam catalisadores metálicos para induzir o crescimento dos nanotubos de carbono. Este método pode produzir tanto nanotubos de paredes simples como nanotubos de paredes múltiplas, mas também pode resultar em aglomerados de nanotubos, porém é o método de mais baixo custo e permite produção em larga escala. Novos métodos estão sendo estudados para produzir nanotubos de carbono em larga escala e com preços mais baixos viabilizando um maior uso industrial desse material.<sup>52</sup>

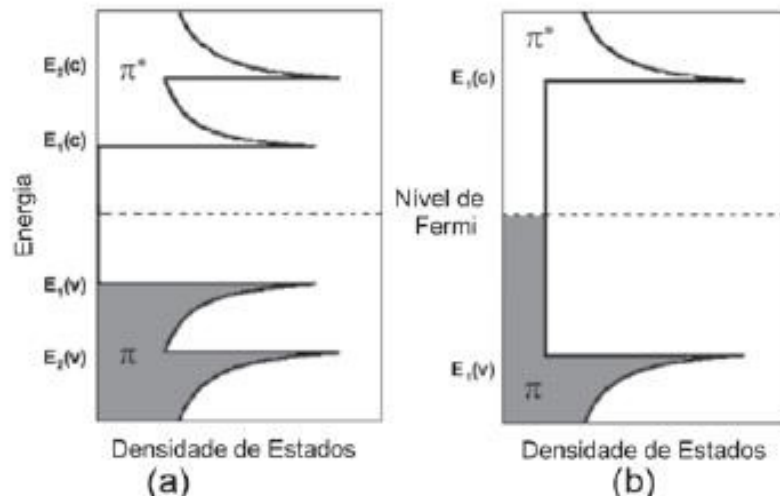
As ligações covalentes carbono-carbono estão entre as ligações químicas mais fortes existentes na natureza, por isso uma estrutura como um nanotubo de carbono, que é baseada em um arranjo perfeito dessas ligações orientadas ao longo de um eixo, produz um material

altamente resistente e com excelentes propriedades térmicas e elétricas.<sup>56</sup> As propriedades mecânicas de vários tipos de nanotubos de carbono têm sido extensivamente estudadas usando métodos experimentais e computacionais.<sup>56-57</sup>

A tensão na força máxima dos nanotubos, é de aproximadamente 100-600 GPa, sendo duas ordens de magnitude maior do que a das fibras de carbono de alta resistência.<sup>56-59</sup> A massa específica dos nanotubos de carbono é aproximadamente  $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ , sendo menor que a densidade das fibras de carbono comerciais ( $1,8-1,9 \text{ g.cm}^{-3}$ )<sup>60</sup>, por isso esses materiais estão sendo usados para substituir as fibras de carbono convencionais na obtenção, principalmente de compósitos, com maior resistência mecânica, porém com uma redução significativa no volume e na densidade do material final.<sup>52,61</sup> Os nanotubos de carbono são as estruturas mais rígidas já feitas artificialmente, o seu módulo elástico varia entre 1 e 5 TPa.<sup>52</sup>

O efeito mais impressionante nestes materiais, entretanto, é a combinação de alta flexibilidade e resistência com a rigidez, uma combinação que não é encontrada em outras estruturas de carbono.<sup>61-62</sup> Os nanotubos podem ser achatados, retorcidos e alongados, sendo estas deformações reversíveis<sup>62</sup>. A deformação na ruptura está em um intervalo entre 10-30%, e sua razão de aspecto pode ser maior que 10.000, o que representa uma vantagem em termos de condutividade térmica, elétrica e resistência mecânica em compósitos, principalmente utilizando matriz polimérica<sup>60-62</sup>. A combinação de tamanho, estrutura e topologia é o que confere aos nanotubos de carbono essas excelentes propriedades mecânicas.<sup>52, 60-62</sup>

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades elétricas únicas variando desde um comportamento de condutor metálico a um comportamento de semicondutor com um grande *gap* (separação entre as bandas de valência e condução) de energia.<sup>52, 63</sup> Os nanotubos que se comportam como condutores metálicos possuem transporte balístico de elétrons, o que significa que a resistência elétrica é zero ao longo do tubo, fazendo com que os nanotubos tenham condutividades muito maiores que do cobre.<sup>64</sup> Entretanto, a maioria dos nanotubos de carbono comporta-se como semicondutor<sup>64</sup>, sendo o fator que determina o comportamento elétrico do nanotubo o ângulo quiral entre os carbonos.<sup>64</sup> A Figura 8 mostra a densidade de estados eletrônicos de um nanotubo com comportamento de semicondutor (Figura 8a) e de um nanotubo com comportamento de material metálico (Figura 8b).



**Figura 8 - Densidades de estados eletrônicos para os nanotubos de carbono a) Nanotubos de carbono semicondutores b) Nanotubos de carbono condutores metálicos. Os estados preenchidos (orbitais  $\pi$ ) estão localizados abaixo do nível de Fermi e os estados vazios (orbitais  $\pi^*$ ) acima do nível de Fermi.<sup>65</sup>**

Existem diferentes métodos para se calcular as propriedades elétricas dos nanotubos de carbono. O mais simples é determinar as propriedades dos nanotubos considerando-se as propriedades do grafeno. O grafeno possui um *gap* de energia nulo nos pontos K da zona de *Brillouin*, ou seja, a banda de valência toca a banda de condução nestes pontos. Já para os nanotubos, os estados eletrônicos permitidos, comparados com o grafeno, são restritos, pois ao longo da circunferência do nanotubo existe uma quantização dos comprimentos de onda associados à função de onda dos elétrons. Somente são permitidos comprimentos de onda com uma relação de número inteiro com o comprimento da circunferência do nanotubo. Como os nanotubos são bastante longos (comprimento micrométrico) os vetores de onda ao longo do eixo são contínuos.<sup>65-66</sup>

Devido à quantização dos estados eletrônicos ao longo da circunferência do nanotubo, a densidade de estados apresenta picos, deixando o sistema com características quasi-moleculares. Os picos na banda de valência ( $E_1(v)$ ,  $E_2(v)$ , ...) e de condução ( $E_1(c)$ ,  $E_2(c)$ , ...) são chamados de singularidades de Van Hove. Para os nanotubos semicondutores, os estados preenchidos (estados de valência  $\pi$ ) estão localizados abaixo do nível de Fermi e existe uma lacuna de energia (“*gap*”) entre o primeiro estado preenchido da banda de valência e o primeiro estado vazio (estados de valência  $\pi^*$ ) da banda de condução. Para os nanotubos

metálicos, o nível de Fermi é ocupado e não existe lacuna de estados entre os níveis vazios e preenchidos.<sup>65-66</sup>

A condutividade térmica dos nanotubos de carbono é altamente anisotrópica, apresentando um comportamento semelhante ao diamante no sentido do comprimento do tubo e um comportamento de isolante na direção transversal. A teoria prediz que em temperatura ambiente a condutividade térmica de um nanotubo de carbono de parede simples isolado é de  $6000 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ , enquanto valores experimentais estão na faixa de  $200 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ .<sup>65-67</sup>

As propriedades mais importantes dos nanotubos de carbono e que devem ser consideradas, principalmente para a preparação de nanocompósitos a partir desse material utilizando como matriz em um polímero são as propriedades de superfície, que afetam a dispersão dos nanotubos na matriz polimérica<sup>52</sup>. A forte interação de Van der Waals entre os nanotubos fazem com que estes formem aglomerados de até 100 nm de diâmetro<sup>68</sup>. Esses aglomerados podem ser destruídos por cisalhamento ao longo do eixo horizontal. Isso pode causar falhas nos nanotubos em tensões muito abaixo da tensão que pode ser suportada por um único nanotubo isolado.<sup>67-69</sup>

Além do cisalhamento durante o processamento no estado fundido, existem outras técnicas utilizadas para destruir os aglomerados de nanotubos e aumentar a eficiência da dispersão na matriz polimérica. O método mais comum é a ultrasonicação dos nanotubos em solução, entretanto esse processo pode também introduzir defeitos nos nanotubos reduzindo o seu desempenho como nanocarga que melhora as propriedades do polímero.<sup>70</sup> Tratamento com plasma eletrostático é também usado para separar nanotubos aglomerados e também resíduos de impurezas.<sup>71</sup> Moagem de alta energia e exposição a um campo elétrico manipulado também começam a ser usados com o objetivo de separar os aglomerados, porém com menos frequência e eficiência que os outros métodos citados. A funcionalização química dos nanotubos de carbono com diferentes grupos orgânicos é uma alternativa usada para melhorar a interação entre os nanotubos e a matriz polimérica pela modificação da superfície dos mesmos. Contudo, esse processo também pode levar a destruição desses nanotubos afetando as propriedades finais dos nanocompósitos.<sup>72-74</sup>

O processamento no estado fundido usando técnicas convencionais, tais como extrusão, mistura em câmara fechada, injeção e sopro, ainda é o método mais utilizado na obtenção de nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono, principalmente devido à rapidez de execução, simplicidade e disponibilidade de equipamentos de processamento na indústria. Esses métodos são também favoráveis quando comparados a outros, pois eles são

livres de solventes e contaminantes, que estão presentes em métodos como mistura por solução e polimerização *in-situ*.<sup>75</sup>

O uso de processos de mistura no estado fundido que aliam alto cisalhamento e elevado fluxo elongacional podem aumentar a dispersão dos nanotubos na matriz de polímero e também alinhá-los causando um aumento nas propriedades mecânicas do nanocompósito obtido. Contudo, ainda há muito a ser investigado sobre a habilidade dos nanotubos em suportar altas taxas de cisalhamento e elevado fluxo elongacional e também sobre a otimização dos parâmetros de processo para atingir boa dispersão dos nanotubos minimizando a extensão da degradação do polímero durante o processamento.<sup>76</sup>

### 3.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os nanocompósitos são definidos como sendo materiais heterofásicos, nos quais, uma das fases, normalmente a dispersa, apresenta-se com pelo menos uma das dimensões na ordem nanométrica (1-300nm). Nos sistemas poliméricos, as nanopartículas fazem parte da fase dispersa do compósito, ou seja, a fase que está em menor quantidade, e a matriz é composta do material polimérico.<sup>1, 77-78</sup> O grande diferencial dos nanocompósitos em relação aos compósitos convencionais está na concentração de carga, normalmente inferior a 5% conferindo uma grande melhora nas propriedades finais do material quando comparado ao polímero puro.<sup>77-78</sup>

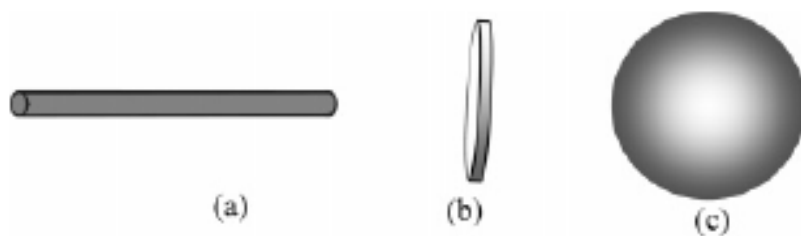
O estudo de nanocompósitos poliméricos iniciou com a adição de argilas esfoliadas em polímeros, em que se observou um aumento significativo nas propriedades mecânicas dos sistemas estudados.<sup>78</sup> O primeiro trabalho neste segmento foi desenvolvido pelos pesquisadores da empresa automobilística Toyota, onde um nanocompósito de poliamida 6 com argila montmorilonita foi preparado utilizando pequenas quantidades de argila, porém resultando em um grande aumento nas propriedades mecânicas e térmicas do mesmo quando comparado ao polímero puro.<sup>4</sup>

Os nanocompósitos poliméricos baseados em termoplásticos são muito utilizados na indústria automobilística onde estes produtos são usados em peças do tanque de combustível, interiores e exteriores dos automóveis. Esses materiais também são usados na indústria de embalagens (frascos, garrafas e recipientes), na indústria de tintas e na indústria aeroespacial (partes do corpo do avião, e pintura da superfície externa).<sup>79-80</sup>

As cargas utilizadas na preparação de nanocompósitos poliméricos apresentam diferentes dimensões em escala nanométrica podendo-se citar como exemplo:

- a) Duas dimensões na escala nanométrica: Nanotubos de carbono<sup>52</sup>
- b) Uma dimensão na escala nanométrica: Silicatos em camada, como mica<sup>81-84</sup> e argila montmorilonita.<sup>85</sup>
- c) Três dimensões em escala nanométrica: Nanopartículas esféricas de carbonato de cálcio<sup>81-82</sup> e nanopartículas de sílica<sup>83</sup>.

A Figura 9 abaixo ilustra partículas idealizadas com uma, duas e três dimensões nanométricas.



**Figura 9 - Esquema de partículas idealizadas com a) uma b) duas e c) três dimensões nanométricas**<sup>86</sup>

Existem três métodos diferentes para produzir nanocompósitos poliméricos: polimerização *in situ*, mistura da nanocarga e do polímero em solução e mistura direta da nanocarga e do polímero no estado fundido.<sup>87</sup>

A polimerização *in situ* foi a primeira estratégia utilizada para produzir nanocompósitos poliméricos. Genericamente esse método parte de uma solução ou suspensão contendo a nanocarga e o monômero no qual uma reação de polimerização é promovida a partir da adição de um iniciador ao meio reacional. Esse método facilita a dispersão da carga no polímero. Nanocompósitos de polietileno, poliamida 6 e poli(tereftalato de etileno) podem ser obtidos por esse método.<sup>88</sup>

No método em solução ou suspensão a nanocarga é dispersa usando um solvente no qual o polímero está solubilizado. O polímero adsorve na superfície da carga e quando o solvente é evaporado o nanocompósito é obtido. Esse método utiliza quantidades grandes de solvente, o que configura sua maior desvantagem. Por esta concepção também são preparados nanocompósitos de polímeros obtidos por emulsão, em que a nanocarga é dispersa na fase aquosa.<sup>89-90</sup>

No processo de mistura no estado fundido, um polímero termoplástico é misturado mecanicamente com a nanocarga utilizando temperaturas elevadas, normalmente acima da temperatura de fusão do polímero ( $T_m$ ) em equipamentos de processamento como extrusoras, injetoras e misturadores de câmara fechada, como reômetros de torque. Dessa maneira é esperada uma boa dispersão das nanopartículas na matriz polimérica devido à alta taxa de cisalhamento obtida nesses equipamentos de processo.<sup>90</sup>

Para a maioria dos polímeros tecnologicamente importantes, o uso da polimerização *in situ* ou do método da solução ou suspensão é limitado, pois nem sempre um monômero adequado ou um solvente compatível com polímero e nanopartícula está disponível. Assim a maioria dos nanocompósitos obtidos para estudos acadêmicos ou para aplicações industriais são preparados pelo método direto de mistura e processamento no estado fundido.<sup>89</sup> Embora este método apresente uma cinética de formação do nanocomposito relativamente lenta, pois é baseada no fenômeno da difusão, sua flexibilidade e os aspectos econômicos são muito interessantes tanto acadêmica quanto industrialmente.<sup>89-91</sup> Tendo em vista que os nanocompósitos utilizam quantidades menores de cargas quando comparados aos compósitos convencionais, há uma redução nas dificuldades e custos associados às técnicas de fabricação usadas na obtenção desses materiais.<sup>91</sup> Quando quantidades grandes de carga são utilizadas, como nos compósitos convencionais, a processabilidade torna-se difícil, e equipamentos de mistura com elevado torque são necessários, o que aumenta os custos e mesmo assim não garante uma boa dispersão da carga. Considerando características ambientais, a mistura direta no estado fundido também é o processo preferido na obtenção de nanocompósitos.<sup>92</sup>

Existem dois tipos de interação quando cargas são incorporadas a polímeros. As interações que existem entre a matriz e a carga determinam os processos de deformação micromecânica, o comportamento macroscópico e por conseqüência o desempenho do material. Por outro lado, as interações entre as nanopartículas favorecem a agregação das mesmas dentro da matriz polimérica, sendo que sua ocorrência e extensão são influenciadas pela adesão interfacial, forças de cisalhamento durante o processamento e pelo tamanho das partículas.<sup>93</sup>

Embora não seja desejável, partículas inorgânicas tendem a agregar em uma matriz polimérica independente do tipo de material e do tamanho. A tendência a agregação da carga aumenta muito com a diminuição do tamanho da partícula devido ao aumento da superfície de contato e das forças de interação. Por exemplo, os nanotubos de carbono possuem maior tendência à agregação dentre as nanocargas comumente usadas na obtenção de nanocompósitos, devido a existência de poderosas Forças de Van der Waals entre os



nanotubos devido à presença de carbonos  $sp^2$  nessa nanoestrutura.<sup>52,94</sup> Tendo em vista esses fatores é difícil evitar agregação das nanopartículas, mesmo em menor proporção. Fatores relevantes no controle da agregação são o uso de taxas de cisalhamento consideráveis durante a mistura no estado fundido e também, dependendo da natureza da nanocarga, a modificação da superfície da mesma.<sup>95</sup>

Diferentes nanocargas e matrizes poliméricas têm sido usadas na obtenção de nanocompósitos. Numerosos estudos podem ser encontrados na literatura, os quais utilizam técnicas de caracterização, insumos e composições variadas.

A preparação de nanocompósitos usando argila montmorilonita é o sistema mais estudado cientificamente e mais usado industrialmente. Este sistema tem apresentado algum sucesso no incremento das propriedades da matriz.<sup>94-102</sup>

Recentemente nanocompósitos poliméricos contendo nanotubos de carbono têm recebido considerável atenção da comunidade científica e da indústria. Principalmente devido as boas propriedades elétricas e mecânicas destes materiais.<sup>52</sup>

Zou e colaboradores<sup>103</sup> prepararam nanocompósitos de polietileno de alta densidade (HDPE) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). O estudo foi conduzido utilizando técnicas usuais de processamento como extrusão e injeção e estudaram a morfologia e as propriedades mecânicas desses nanocompósitos.

Liu e colaboradores<sup>104</sup> estudaram nanocompósitos de poliamida 6 e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). Os autores observaram uma boa dispersão dos nanotubos na matriz e um aumento considerável nas propriedades mecânicas.

Nanocompósitos de polietileno de alta densidade e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) funcionalizados e sem tratamento foram preparados por Kanagaraj e colaboradores.<sup>105</sup> Os autores utilizaram o método da mistura em solução e posterior moldagem por injeção.

Lee et al<sup>106</sup> prepararam nanocompósitos de polipropileno (PP) e MWCNT utilizando nanotubos funcionalizados quimicamente com ácidos, aminas e com tratamento térmico. Dois diferentes tipos de compatibilizantes também foram usados com o objetivo de melhorar a dispersão e a interação dos nanotubos com a matriz polimérica, o polipropileno graftizado com anidrido maléico (PP-g-MA) e o copolímero estireno-etileno/butileno-estireno graftizado com anidrido maléico (SEBS-g-MA). Esses autores relataram que a condutividade elétrica do material aumentou consideravelmente com a adição dos nanotubos tratados termicamente.

Li e Shimizu<sup>107</sup> utilizaram processamento de alto cisalhamento em extrusora para preparar nanocompósitos do elastômero termoplástico poli[estireno-b-(etileno/butileno)-b-

estireno] (SEBS) com MWCNT. Observaram uma melhora nas propriedades macroscópicas do sistema.

A utilização das nanopartículas híbridas de POSS tem se mostrado eficiente no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com propriedades termomecânicas melhoradas em relação à matriz, devido a sua natureza inorgânica que melhora consideravelmente a estabilidade térmica desta.<sup>108</sup>

Huang e colaboradores<sup>109</sup> prepararam nanocompósitos utilizando poliimida como matriz polimérica e três diferentes tipos de POSS através do método de mistura por solução em solvente comum. Os autores observaram aumento na estabilidade térmica do material quando comparado com o polímero puro, independentemente do tipo de POSS usado.

Recentemente, Misra e colaboradores<sup>110</sup> também prepararam nanocompósitos polímero/POSS através do método de mistura por solução em solvente comum usando poliestireno como matriz e dois tipos diferentes de POSS. Estes autores estudaram a morfologia desses nanocompósitos e a interação poliestireno/POSS.

Sanchez-Soto<sup>111</sup> e colaboradores publicaram um estudo em que foram avaliadas as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas de nanocompósitos de policarbonato (PC) e um tipo de POSS onde grupos orgânicos fenilas estão ligados a pequenas cadeias de hidrocarbonetos, e estas estão ligadas em todas as extremidades do poliedro. Os autores observaram boa dispersão do POSS na matriz de PC até quantidades de 5% em massa da nanocarga. Acima desta concentração houve formação de agregados de POSS e separação de fase.

Um estudo muito interessante na área de nanocompósitos de matriz polimérica utilizando os POSS como nanocargas foi conduzido por Fina e colaboradores<sup>112</sup>. Neste estudo, os pesquisadores prepararam um nanocompósito utilizando polipropileno graftizado com anidrido maléico (PPgMA), ligando o POSS a cadeia principal do polímero através de processamento reativo conduzido em um misturador fechado. Os autores estudaram as propriedades morfológicas, térmicas, reológicas e mecânicas deste sistema e compararam com o sistema PPgMA/POSS sem reação entre os grupos funcionais.

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) tem sido muito usado na obtenção e estudo de nanocompósitos, utilizando as mais diversas nanocargas. Esta parte da revisão bibliográfica enfatiza alguns trabalhos existentes na literatura sobre nanocompósitos de PVDF com nanotubos de carbono e PVDF com POSS.

A primeira pesquisa sobre nanocompósitos de PVDF com nanotubos de carbono foi conduzida por Levi e colaboradores<sup>113</sup>. Eles prepararam nanocompósitos através do método de solução, utilizando nanotubos de carbono de paredes simples e de paredes múltiplas com PVDF e alguns copolímeros deste como matriz polimérica. Os autores observaram boa dispersão dos nanotubos de carbono em todos os nanocompósitos e ressaltaram principalmente que a adição dos nanotubos alterava a cristalinidade do PVDF, favorecendo um aumento desta, e principalmente induzindo a formação de novas fases cristalinas como  $\beta$  e  $\gamma$  neste polímero.

Owens e colaboradores<sup>114</sup> prepararam nanocompósitos de PVDF utilizando nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) através da evaporação do solvente em suspensões de PVDF e SWCNT. Os autores estudaram a interação entre os nanotubos e o PVDF através de medidas de espectroscopia Raman e ressonância magnética nuclear (RMN). As medidas de espectro Raman indicaram certa interação entre o PVDF e os nanotubos de carbono. Os autores também observaram mudanças nas intensidades e na frequência das bandas referentes ao PVDF puro. As medidas de RMN dos nanocompósitos não apresentaram diferenças significativas em relação ao PVDF puro. Também foram observados aumentos na resistência mecânica e na condutividade elétrica do material.

Nam et al<sup>115</sup> utilizaram processamento no estado fundido em um misturador fechado para preparar nanocompósitos de PVDF com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e estudaram a relação entre a morfologia e as propriedades físicas do material. Neste estudo os MWCNT formaram estruturas enoveladas na matriz de PVDF, segundo imagens de microscopia eletrônica de transmissão, entretanto apresentaram-se homogeneamente dispersos na matriz. A presença dos MWCNT induziu um aumento da cristalinidade do material e também a formação de uma nova fase cristalina no PVDF, como evidenciado pelos autores através de medidas de difração de raios-x. Houve aumento significativo na condutividade elétrica e térmica do material em concentrações de MWCNT na ordem de 2% em massa.

Nanocompósitos de PVDF com nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram preparados por processamento no estado fundido por Chen e colaboradores<sup>116</sup>, usando uma extrusora de rosca dupla. Os autores estudaram a morfologia dos nanocompósitos formados, as propriedades térmicas e reológicas. Foi constatada uma boa dispersão dos nanotubos na matriz de PVDF sem sinais evidentes de agregação. Análises termogravimétricas mostraram um aumento na estabilidade térmica dos materiais frente ao PVDF puro. Análises dinâmico-mecânicas mostraram um aumento significativo no módulo de armazenamento ( $E'$ ) em um

intervalo de temperatura de -125 a 100°C com a adição dos nanotubos de carbono. Medidas reológicas indicaram um aumento nos valores de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) dos nanocompósitos em comparação com o PVDF puro.

Yu e colaboradores<sup>117</sup> prepararam nanocompósitos de PVDF com nanotubos de carbono usando dois diferentes métodos, através da simples mistura em solução dos componentes usando agitação mecânica e através da mistura em solução seguida de ultrasonicação. Os autores estudaram a presença e a formação de diferentes formas cristalinas nos nanocompósitos através de medidas de difração de raios-x e espectroscopia no infravermelho. Essas medidas evidenciaram a coexistência das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$  nos nanocompósitos preparados por ultrasonificação enquanto somente a fase  $\alpha$  esteve presente nos materiais preparados por simples agitação mecânica. Através de cálculos teóricos os autores descreveram o mecanismo de formação da fase cristalina  $\beta$  do PVDF e chegaram à conclusão que a formação desta nova fase cristalina é independente da conformação dos átomos de carbono nos nanotubos e sim dependente da interação superficial dos nanotubos de carbono com as cadeias do PVDF.

Existem poucos trabalhos na literatura sobre nanocompósitos de PVDF com poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS). Um dos trabalhos existentes a respeito desse sistema foi conduzido por Zeng e colaboradores<sup>118</sup> onde estes realizaram um estudo da miscibilidade do PVDF com diferentes tipos de POSS através de cálculos de simulação de Monte Carlo. Através desta simulação os autores aplicaram a Teoria de Flory-Huggins para misturas binárias e calcularam a energia livre de mistura ( $G_{mix}$ ), e o parâmetro de interação de Flory-Huggins ( $\chi$ ) em um intervalo de temperatura de 100 a 600K com o objetivo de construir diagramas de fases para os sistemas simulados. Os resultados indicaram que todos os sistemas estudados possuem miscibilidade em altas temperaturas, porém somente os POSS com substituintes fluorados são miscíveis com o PVDF em todo o intervalo de temperatura investigado. Segundo os autores essa miscibilidade total é devido à forte interação eletrostática entre os átomos de flúor dos substituintes orgânicos dos POSS e a ligação C-F do polímero.

Monticelli et al<sup>119</sup> prepararam um novo sistema de PVDF com POSS pela reação de graftização do grupo amino do substituinte orgânico do POSS com a superfície modificada do PVDF. A reação de graftização foi conduzida em solução após a modificação da superfície do PVDF. Os autores estudaram a morfologia e a interação polímero/POSS através de medidas de espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons de raios-x (XPS). Os

autores observaram uma boa dispersão do POSS na matriz do polímero modificado. Evidências da ocorrência da reação de graftização foram observadas tanto nos espectros Raman quanto nas análises de XPS. Este sistema pode ser usado na obtenção de membranas de PVDF com propriedades modificadas devido à presença do POSS ligado a cadeia principal do polímero.

Uma das principais dificuldades no estudo de nanocompósitos de matriz polimérica é correlacionar à morfologia e as mudanças estruturais do polímero, induzidas pelas nanocargas, com as mudanças nas propriedades físicas do sistema. Este trabalho está inserido neste contexto, com o objetivo de relacionar estas mudanças com as propriedades físicas do sistema.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

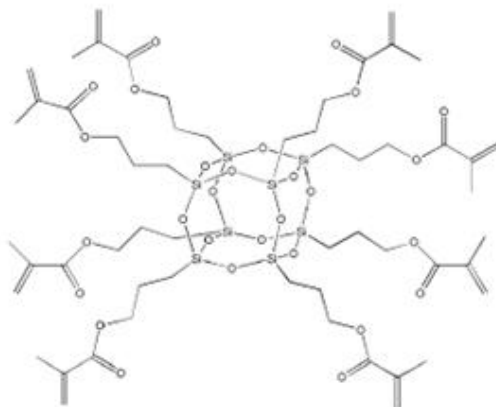
Este capítulo apresentará a parte experimental da preparação dos nanocompósitos de PVDF/POSS e PVDF/CNT estudados neste trabalho. Primeiramente serão apresentados os materiais utilizados para obtenção e caracterização dos nanocompósitos. O método utilizado para a preparação destes será descrito posteriormente, e finalizando, serão descritas as técnicas de caracterização empregadas neste estudo.

### 4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram adquiridos de forma comercial.

- O Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) (Solef 6008 densidade  $1,78 \text{ g.cm}^{-3}$ , Índice de Fluidez  $8 \text{ g.10 min}^{-1}$ , massa molecular  $340.000 \text{ g.mol}^{-1}$ )<sup>120</sup> foi gentilmente doado pela empresa APTA Resinas na forma de grânulos e foi usado sem tratamento prévio.

- O poliedro oligomérico silsesquioxano foi adquirido junto à empresa Hybrid Plastics, Inc. A denominação comercial do tipo de políedro oligomérico usado neste trabalho é *Methacryl POSS Cage mixture* (MA 0735)<sup>121</sup>, que será tratado neste trabalho somente como POSS. O poliedro possui massa molecular de  $1434 \text{ g.mol}^{-1}$ , com densidade de  $1,20 \text{ g.cm}^{-3}$  e foi adquirido na forma de um líquido viscoso, sendo usado sem tratamento prévio. A estrutura molecular do *Methacryl POSS Cage mixture* está ilustrada na Figura 10.



**Figura 10 - Estrutura química do Metacril POSS *Cage mixture***

- Os nanotubos de carbono (CNT) (95% pureza, 10-20 nm diâmetro, 5-15  $\mu\text{m}$  comprimento)<sup>122</sup> foram gentilmente doados pela empresa Bayer Materials Science Brazil sendo estes do tipo nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) sendo usados sem tratamento prévio.

- Dimetilformamida ACS PA foi fornecida pela empresa Synth Química.

## **4.2 MÉTODOS**

Os métodos usados na preparação e caracterização dos nanocompósitos de PVDF/POSS e PVDF/CNT estão descritas nesta seção do trabalho.

### **4.2.1 Preparação dos Nanocompósitos**

Os nanocompósitos foram preparados através de processamento no estado fundido em um reômetro de torque (Haake rheocord) ao qual foi acoplada uma câmara de mistura (Rheomix 600p) utilizando rotores do tipo *roller*. Os experimentos foram conduzidos a 200°C, uma velocidade de rotação dos rotores de 200 rpm durante 10 minutos. A massa total de material usado nos processamentos foi de 50 g. As quantidades de POSS ou nanotubos de carbono usados foram de 0 a 5% em massa, para ambas as nanocargas.

Após o processamento, os materiais obtidos foram moldados por compressão em uma prensa hidráulica a 200°C e uma força de 3000 kgf com o objetivo de produzir filmes com uma espessura de 1 a 3 mm. Esses filmes foram cortados manualmente para posterior injeção em uma mini-injetora (Haake Minijet) com o objetivo de produzir corpos de prova para subsequente caracterização. As amostras foram injetadas a temperatura de 200°C, pressão de injeção de 510 bar, tempo total de injeção de 8 segundos, com molde a temperatura ambiente.

### **4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A morfologia dos nanocompósitos foi observada através de análises de microscopia eletrônica de transmissão, conduzidas em um microscópio JEOL JEM-1200 Ex II (Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS) com uma voltagem de aceleração de 80 kV. Todas as amostras foram preparadas dissolvendo aproximadamente 5 mg do nanocompósito em 1 mL

de dimetilformamida, e duas a três gotas dessa solução foram depositadas em um *grid* de cobre coberto com carbono amorfo.

#### **4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)**

As fases cristalinas presentes no PVDF e nos nanocompósitos foram estudadas através de medidas de difração de raios-X utilizando um equipamento Siemens D500 no modo reflexão, com uma radiação incidente Cu  $K\alpha$  com comprimento de onda de 1,54 Å. Os dados foram coletados em uma faixa angular ( $2\theta$ ) de 5 a 45° e ângulo de passo de 0,05°. As amostras utilizadas foram corpos de prova moldados por injeção como descrito anteriormente.

#### **4.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)**

Os espectros de FT-IR foram coletados em um espectrômetro TA Nicolet 6700 usando o modo de Reflexão Total Atenuada (ATR). As medidas foram conduzidas com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  com 64 varreduras de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras utilizadas foram os filmes obtidos por prensagem como descrito anteriormente.

#### **4.2.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)**

As análises dinâmico-mecânicas dos materiais foram conduzidas em um equipamento TA Instruments Q800 usando a geometria de *single cantilever*. As amostras analisadas com dimensões de 19,35 x 12,6 x 3,3 mm foram obtidos da região central dos corpos de prova injetados. Os experimentos foram conduzidos dentro do regime viscoelástico linear usando uma amplitude de deformação de 0,1% em um intervalo de temperatura de -100 a 120°C. A taxa de aquecimento foi fixada em 3°C.min<sup>-1</sup> e a frequência mantida em 1 Hz.

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

As medidas de calorimetria exploratória diferencial dos nanocompósitos foram realizadas em um equipamento DSC Q20 TA Instruments utilizando atmosfera de nitrogênio



(50 ml/min) e aproximadamente  $10 \pm 1$  mg de amostra na forma de filmes. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 220°C e mantidas nesta condição por cinco minutos para apagar a história térmica do material. As amostras foram então resfriadas até -50°C e aquecidas novamente até 220°C. Todas as corridas foram conduzidas a uma taxa de 10°C/min. A partir dessas medidas foram avaliadas a temperatura de fusão ( $T_m$ ), a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) dos materiais, pelo segundo aquecimento, a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e a entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) pelo resfriamento. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos materiais foi calculado a partir da equação 1.

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \phi_m} * 100 \quad (1)$$

Onde  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão (J/g) da amostra,  $\Delta H_m^0$  é a entalpia de fusão do PVDF 100% cristalino ( $104,6 \text{ J.g}^{-1}$ )<sup>123</sup> e  $\phi_m$  é a fração mássica do polímero.

#### 4.2.7 Análises Reológicas

O comportamento reológico dos materiais, no estado fundido, foi analisado em um reômetro oscilatório Anton Parr MCR 101 equipado com uma geometria cone e placa de 25 mm. As medidas foram conduzidas a 200°C sob atmosfera de nitrogênio com uma distância entre o cone e a placa mantida em 0,05 mm. O regime viscoelástico linear foi determinado através de um experimento de varredura de tensão. As análises foram conduzidas utilizando varredura de frequência (0,1 a 500 s<sup>-1</sup>), usando uma tensão controlada determinada pelo experimento de varredura de tensão. As medidas foram realizadas no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul.

#### 4.2.8 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica superficial e volumétrica dos materiais foi medida através do método padrão dois pontos (DP) a temperatura ambiente. Os equipamentos utilizados foram um eletrômetro e um suporte para teste de resistividade da Keithley Instruments, modelos 6517A e 6220, respectivamente. As amostras usadas foram os filmes prensados, conforme

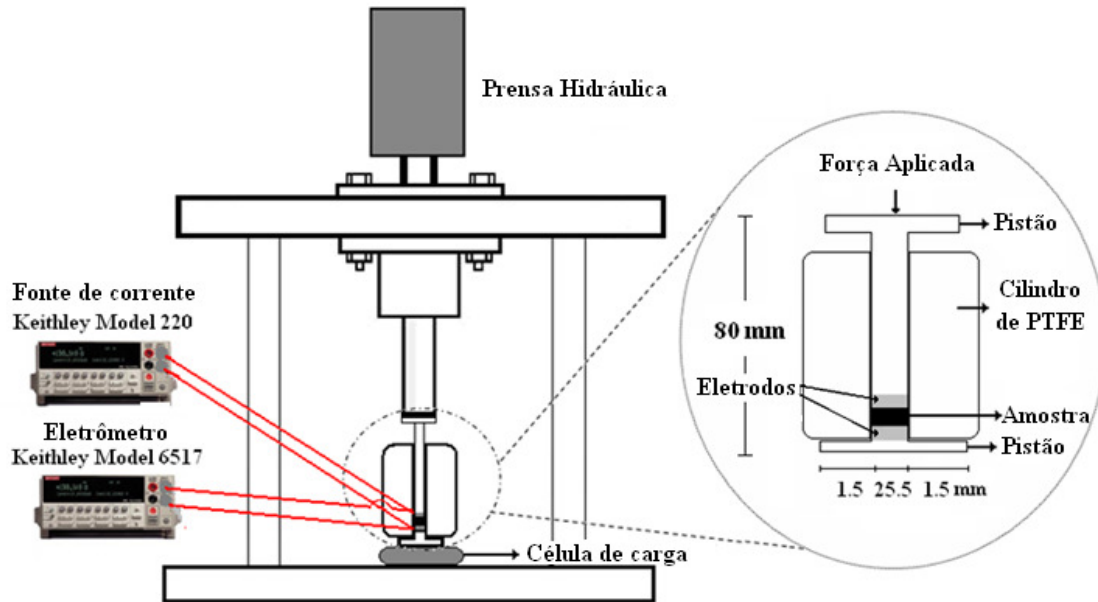
descrito anteriormente, na forma circular com espessura entre 0,3-0,5 mm e diâmetro médio de 2,5 cm. Para cada amostra foram realizadas 3 medidas e os resultados apresentados correspondem a média dos valores encontrados. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM), do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### **4.2.9 Ensaio Eletromecânico**

O ensaio eletromecânico foi realizado com o objetivo de verificar a variação da condutividade elétrica dos nanocompósitos, em função da tensão de compressão aplicada, devido à característica piezoelétrica do PVDF. Para a realização destes ensaios foi utilizado um procedimento experimental para adquirir simultaneamente os dados de força de compressão, corrente elétrica aplicada e tensão elétrica medida. Dessa maneira, para as medidas de compressão e condutividade elétrica padrão duas pontas foi utilizado um molde que possui um cilindro externo de poli (tetrafluoretileno) (PTFE) e dois pistões de aço com diâmetros de 25,5 mm. Os equipamentos utilizados para o ensaio eletromecânico foram: molde cilíndrico, prensa hidráulica Marconi com célula de carga MK Instrumentos para medida da força aplicada, eletrômetro e fonte de corrente descrito no item anterior. O sistema estava montado e foi usado no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM), do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

O procedimento experimental utilizado para realização deste ensaio consistiu em: i) corte dos filmes prensados dos nanocompósitos com diâmetros de aproximadamente 2,54 cm os quais foram posicionados entre o pistão superior e inferior; ii) o molde foi ajustado entre a placa fixa e móvel da prensa hidráulica; iii) Conectou-se ao molde dois cabos coaxiais os quais foram ligados à fonte de corrente Keithley modelo 224 e ao Eletrômetro Keithley 6517A. Após a montagem do equipamento, foi aplicada uma corrente elétrica na amostra na qual foi medida a tensão elétrica. Este procedimento foi repetido várias vezes para verificar qual a corrente adequada que seria utilizada no experimento e para avaliar se os valores de tensão elétrica medidos eram reproduzíveis. Estabelecidos todos os parâmetros adequados para a realização do ensaio eletromecânico, foram aplicadas diferentes forças de compressão e registrados os valores de tensão elétrica medidas no Eletrômetro. Torna-se importante destacar que a corrente utilizada foi constante durante todo o experimento e que as medidas

de tensão elétrica estavam relacionadas exclusivamente com a variação de força aplicada. A Figura 11 ilustra o sistema usado nos ensaios eletromecânicos.



**Figura 11 - Esquema do procedimento experimental utilizado nos ensaios eletromecânicos.**<sup>124</sup>

Os cálculos da condutividade elétrica volumétrica e tensão de compressão foram feitos a partir das equações<sup>125</sup> 2 e 3.

$$\sigma_c = \frac{F_c}{A_t} \quad (2)$$

Sendo:  $\sigma_c$  – tensão de compressão em Pa.

$F_c$  - força de compressão medida pela célula de carga (N);

$A_t$  – área da secção transversal da amostra (m<sup>2</sup>).

$$\rho = \frac{d^2}{4} \cdot \frac{\pi}{w} \cdot \frac{V}{I} \quad (3)$$

Sendo:  $\rho$  – é a resistividade da amostra ( $\Omega \cdot \text{cm}$ );

$d$  - diâmetro interno do eletrodo (cilindro) (cm);

$w$  - espessura da amostra (cm);

$I$  - Corrente aplicada (A);

$V$  - Voltagem medida (V).

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Nesta seção serão apresentados os resultados das análises experimentais realizadas neste trabalho. Esta seção foi dividida em duas partes, uma que trata dos resultados referentes ao sistema PVDF/POSS e outra referente ao sistema PVDF/CNT.

### **5.1 NANOCOMPÓSITOS PVDF/POSS**

#### **5.1.1 Caracterização Morfológica dos Nanocompósitos**

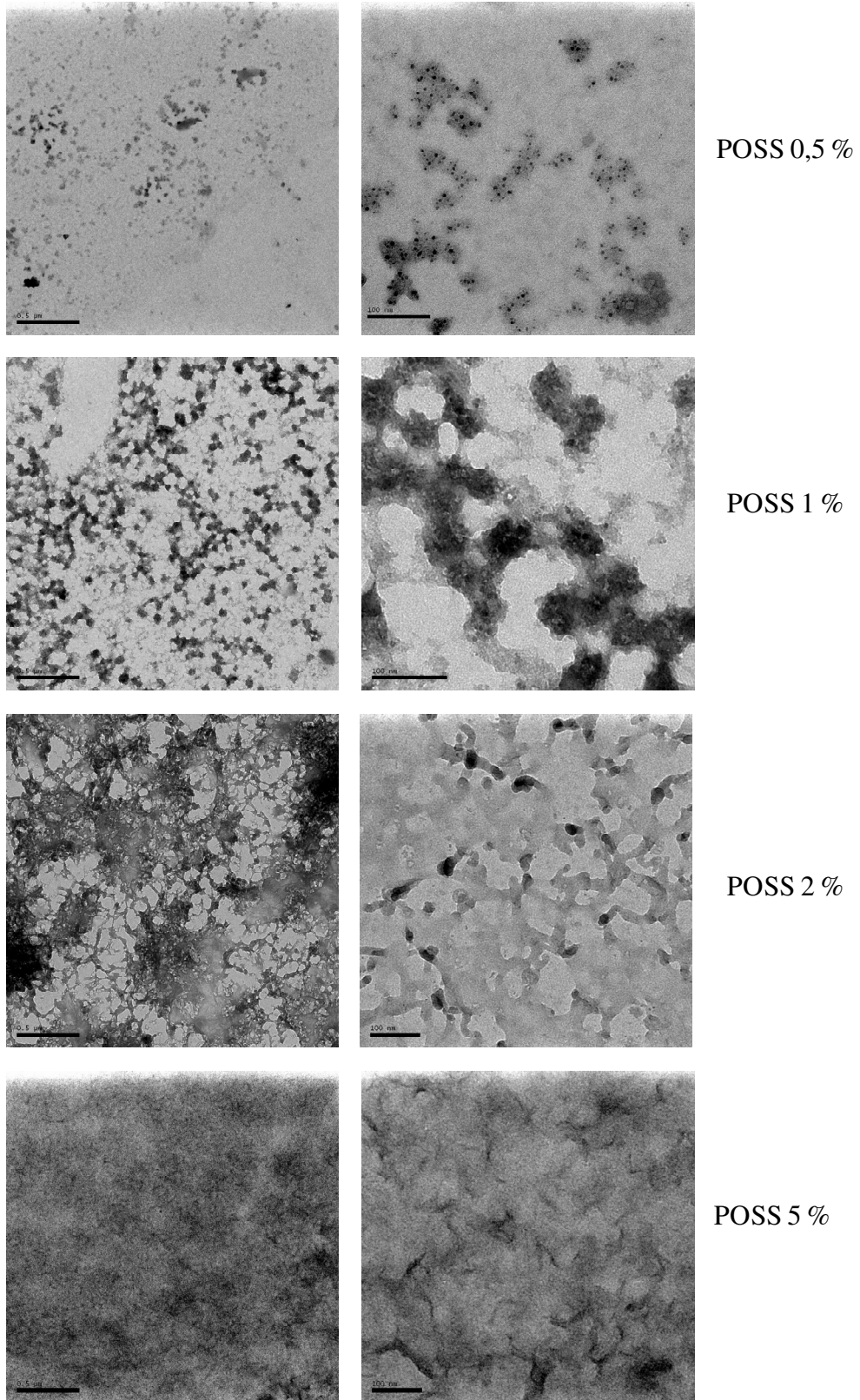
A caracterização morfológica das amostras dissolvidas em dimetilformamida foi conduzida através de microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 12 mostra a morfologia dos nanocompósitos obtidos com POSS. É possível observar a diferente distribuição do POSS na matriz de PVDF com o aumento da quantidade de nanocarga no sistema. O POSS aparece nas micrografias como a região mais escura.

O nanocompósito com 0,5% de POSS apresentou uma dispersão homogênea das nanopartículas na matriz de PVDF. Isso mostra que as condições de processamento usadas foram suficientes para garantir uma boa dispersão das nanocargas, quando estas estão presentes no sistema em baixa quantidade.

No nanocompósito com 1% de POSS os aglomerados são maiores do que no nanocompósito com 0,5%. Estes também estão distribuídos homogeneamente na matriz de PVDF e em ambos os aglomerados estão presentes em escala nanométrica. Neste caso as condições de processamento também foram suficientes para assegurar boa dispersão.

Com 2% de POSS, há grandes aglomerados presentes em ordem submicrométrica. Nesta concentração as interações entre as moléculas de POSS são grandes devido à maior presença destas e ao cisalhamento usado durante o processamento não foi suficiente para garantir uma dispersão homogênea.

No nanocompósito com 5%, não foi possível distinguir claramente as fases POSS e PVDF, devido principalmente a maior quantidade da nanocarga no sistema. Isso mostra que as partículas de POSS estão totalmente aglomeradas na matriz polimérica.

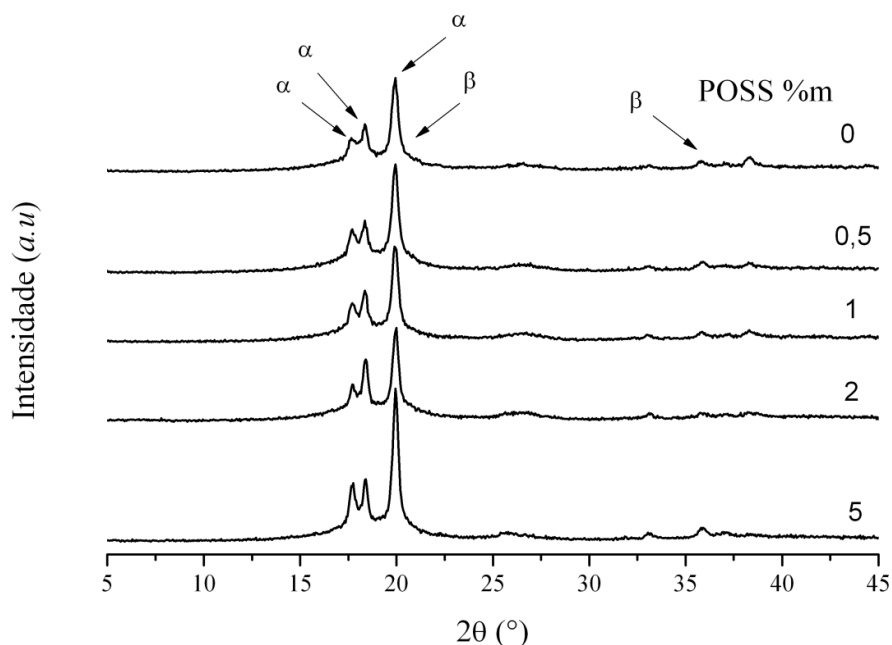


**Figura 12 – Microscopias Eletrônicas de Transmissão dos nanocompósitos PVDF/POSS**

### 5.1.2 Caracterização Microestrutural dos Nanocompósitos

A caracterização da estrutura cristalina dos nanocompósitos foi realizada através de medidas de difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho. Ambas as técnicas são usadas para averiguar a presença de diferentes fases cristalinas no PVDF e em seus nanocompósitos.

A Figura 13 ilustra os difratogramas de raios-X para o PVDF e para os nanocompósitos com POSS.

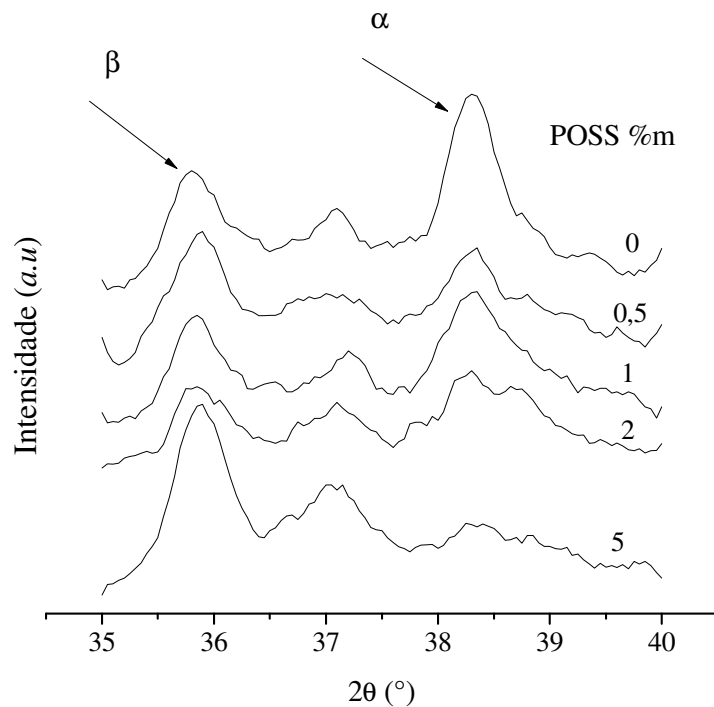


**Figura 13 – Difratogramas de raios-x do PVDF puro e seus nanocompósitos com POSS.**

O PVDF puro apresenta três picos característicos de difração localizados em valores de  $2\theta$  iguais a 17,6°; 18,4° e 19,9°. Estes correspondem, respectivamente, aos planos cristalinos (100), (110) e (020) da fase cristalina  $\alpha$  do PVDF.<sup>115,126</sup> Um pequeno ombro correspondente a  $2\theta$  igual a 20,7° também pôde ser observado no PVDF puro e nos nanocompósitos com POSS. Este ombro é referente aos planos (110) e (200) correspondentes a presença da fase cristalina  $\beta$  nos materiais utilizados<sup>126</sup>. Podem ser observados, juntamente com os picos característicos citados acima, a presença de outros dois pequenos picos a  $2\theta$  igual a 36° e 38,9° correspondendo, respectivamente, aos planos (001) referente a fase cristalina  $\beta$  e (002) referente a fase cristalina  $\alpha$  presente no material.<sup>126</sup>

Isso mostra a coexistência das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$  no PVDF puro e nos nanocompósitos com POSS. A formação da fase cristalina  $\beta$  pode ter sido induzida pelas condições de resfriamento do material após os diversos processamentos a que este foi submetido, visto que no PVDF puro também foi observada a presença da fase  $\beta$ . Contudo a presença de nanocargas em PVDF, também induz a formação desta fase cristalina.<sup>24,126</sup>

O aumento na quantidade de POSS não mudou consideravelmente os picos referentes às fases cristalinas nos nanocompósitos quando comparados com o PVDF puro. Entretanto o nanocompósito com 5% de POSS apresentou picos mais intensos, para ambas as fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$ . A Figura 14 ilustra uma parte do difratograma que mostra claramente o pico referente à fase  $\beta$  localizado a  $36^\circ$ .



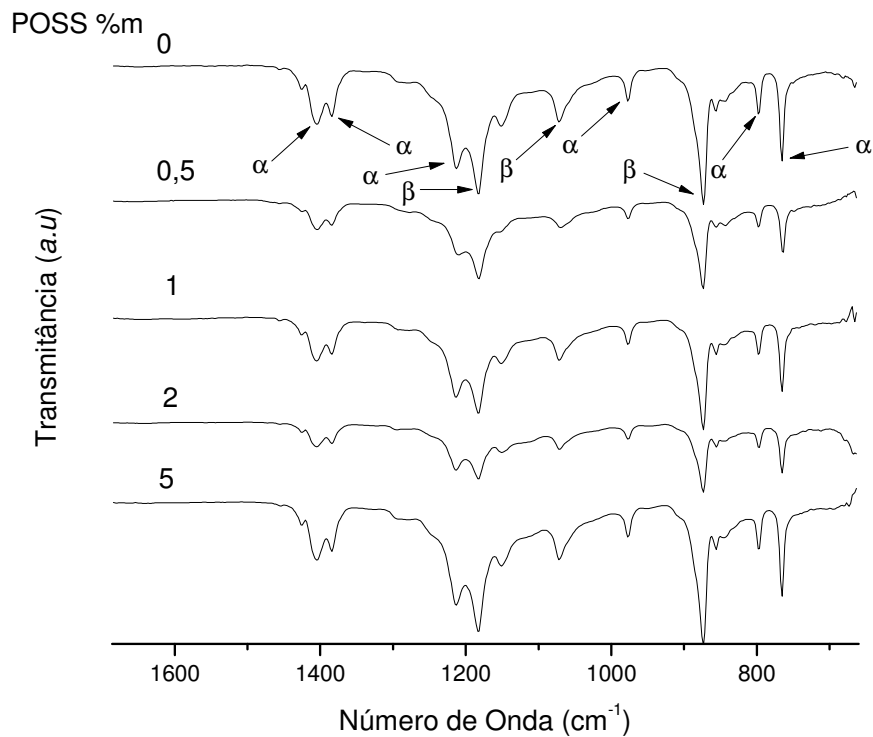
**Figura 14 – Ampliação dos difratogramas de raios-X do PVDF puro e seus nanocompósitos.**

Na Figura 14 observa-se o pico referente ao plano (001) da fase cristalina  $\beta$  e também o pico referente ao plano (002) da fase cristalina  $\alpha$ . Observa-se a diminuição da intensidade do pico referente à fase  $\alpha$  com o aumento do teor de POSS no nanocompósito. O pico referente à fase cristalina  $\beta$  se mantém inalterado, porém, como comentado anteriormente, o

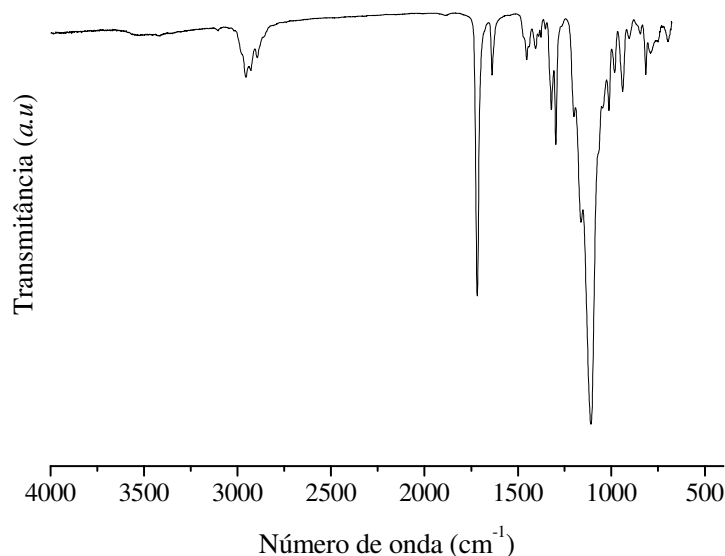


nanocompósito com 5% de POSS apresentou esse pico com uma intensidade maior. Isso se deve provavelmente a presença do POSS em maior quantidade, o qual está influenciando na cristalinidade do material.

Medidas de espectroscopia no infravermelho (FTIR) também foram usadas para investigar a microestrutura do PVDF e o efeito da adição de POSS sobre esta. As Figuras 15 e 16 ilustram os espectros de FTIR para o PVDF puro juntamente com os nanocompósitos e para o POSS puro respectivamente. A Tabela 2 apresenta as bandas características observadas para o PVDF puro e os nanocompósitos com POSS.



**Figura 15 – Ampliação dos espectros de FTIR para o PVDF e os nanocompósitos com POSS na região de 700 a 1700 cm<sup>-1</sup>.**



**Figura 16 – Espectro de FTIR para o POSS puro**

No espectro do POSS puro observam-se claramente duas bandas principais. A banda a  $1109\text{ cm}^{-1}$  referente à ligação Si-O presente em grande quantidade na molécula de POSS. O pico a  $1717\text{ cm}^{-1}$  é referente à presença da ligação C=O, contida nos radicais orgânicos metacrilatos que constituem a parte orgânica do POSS usado neste estudo. Não foi possível observar essas bandas características do POSS nos nanocompósitos. Isto, provavelmente, devido à sobreposição destas com bandas características do polímero e também pelo fato do POSS estar presente em pequena quantidade no sistema.

**Tabela 2 – Bandas características do PVDF e seus nanocompósitos com POSS<sup>127</sup>**

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupamento	Modo Vibracional
611	$\text{CF}_2$	Deformação Angular
766	$\text{CH}_2 + \text{CF}_2$	Deformação Angular
796	$\text{CH}_2$	Deformação Angular no plano
856	$\text{CF}_2$	Deformação Angular no plano
870	$\text{CF}_2$	Deformação Angular fora do plano
978	$\text{CH}_2$	Deformação Angular no plano
1064	$\text{CF}_2$	Deformação Angular
1182	$\text{CF}_2$	Deformação Axial Assimétrica
1404	$\text{CH}_2$	Deformação Angular fora do plano

Devido às distintas conformações que as cadeias do PVDF assumem quando estão em diferentes fases cristalinas o FTIR é usado para, assim como a difração de raios-X, analisar qualitativamente e quantitativamente a presença de diferentes fases cristalinas no material.

As bandas características referentes à fase cristalina  $\alpha$  são 611, 766, 796, 856, 978 e 1404  $\text{cm}^{-1}$ , sendo todas observadas nos espectros referentes ao PVDF e aos nanocompósitos.<sup>128</sup> A ocorrência da fase cristalina  $\beta$  é provada pela presença das bandas características desta, que são 870, 1064 e 1182  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>129</sup>

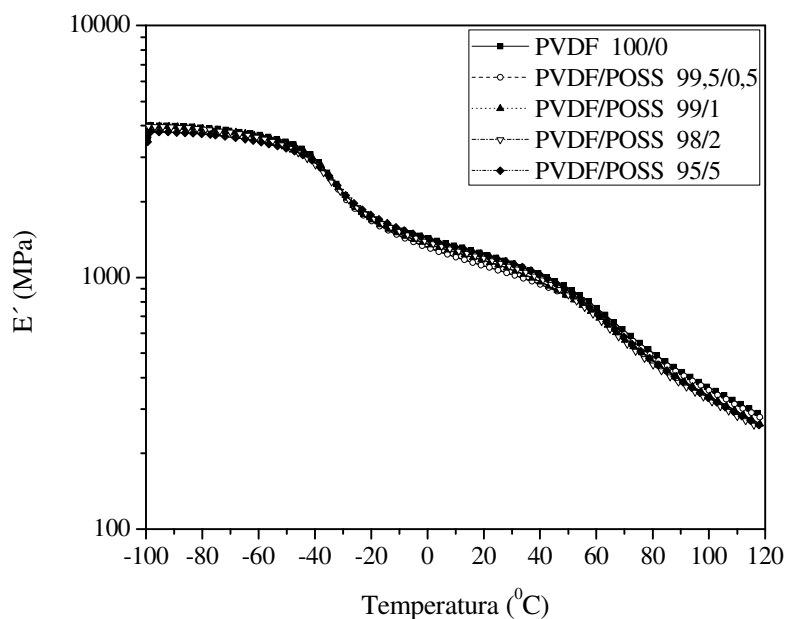
Esses resultados, juntamente com os resultados de difração de raios-X, confirmam a coexistência de ambas as fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$  no PVDF e nos nanocompósitos. A presença do POSS afetou, principalmente, a intensidade dos picos referentes à fase cristalina  $\beta$ . Os nanocompósitos com teores de POSS até 2% apresentaram picos menos intensos referentes à fase  $\beta$  quando comparados com o PVDF puro. Entretanto, o nanocompósito com 5% de POSS apresentou picos mais intensos para a mesma fase  $\beta$ . Este fato suporta a idéia de que o POSS pode estar levando a formação de mais cristais da fase  $\beta$  no nanocompósito com 5% deste.

### 5.1.3 Caracterização Viscoelástica dos Nanocompósitos

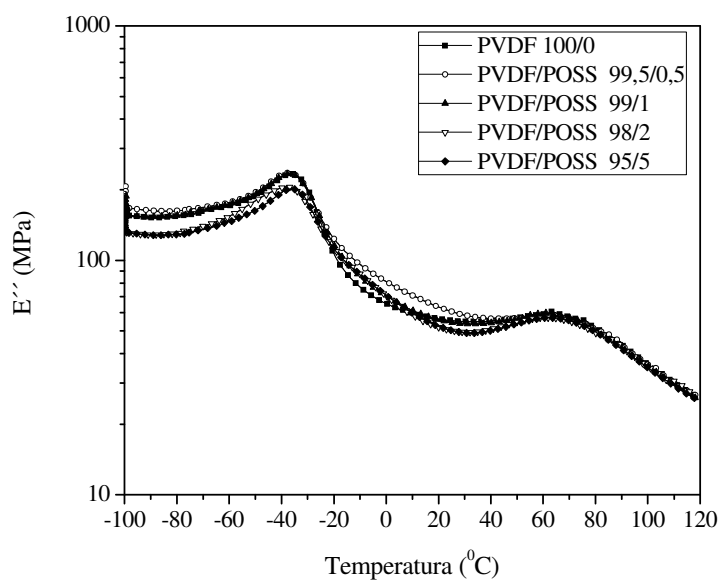
As Figuras 17, 18 e 19 mostram, respectivamente, a dependência dos módulos de armazenamento ( $E'$ ), perda ( $E''$ ), e da tangente de delta ( $\tan \delta$ ) medidos por DMA, com a temperatura para o PVDF puro e para os nanocompósitos.

Podem ser claramente observadas duas transições principais. Uma a aproximadamente  $-32^\circ\text{C}$ , referente à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PVDF e uma relaxação a  $88^\circ\text{C}$  atribuída à transição  $\alpha$  associada ao movimento de segmentos cristalinos<sup>130</sup>.

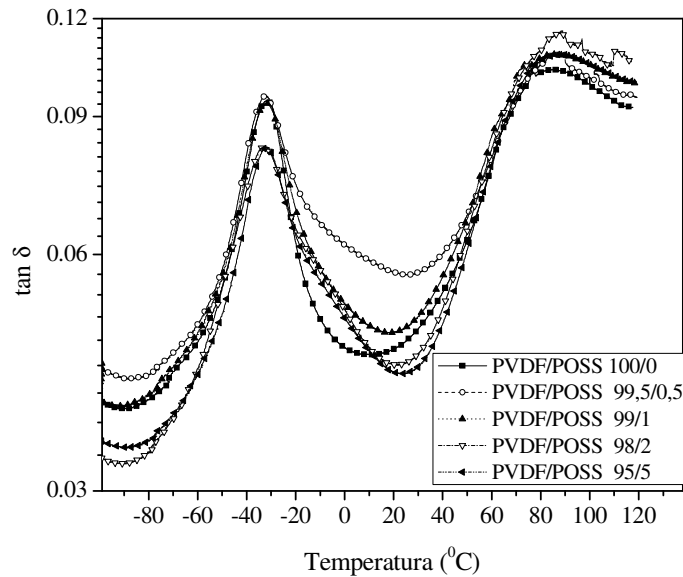
A inclusão do POSS no PVDF não teve efeito significativo sobre a  $T_g$  deste material, uma vez que, somente foram observadas modificações de  $1^\circ\text{C}$  para os nanocompósitos e isso pode estar ligado a variações experimentais.



**Figura 17 – Módulo de Armazenamento em função da temperatura para o PVDF e os nanocompósitos.**



**Figura 18 – Módulo de Perda em função da temperatura para o PVDF e os nanocompósitos.**



**Figura 19 – Tangente de  $\delta$  em função da temperatura para o PVDF e os nanocompósitos.**

É possível notar um alargamento da região da transição vítrea para todos os nanocompósitos. Isso está relacionado com a presença de domínios heterogêneos de POSS na matriz de PVDF. Este efeito é também observado em misturas poliméricas de PVDF/PMMA<sup>131</sup>, onde este é mais evidente devido à presença de maiores domínios heterogêneos na matriz. Como o POSS usado neste estudo possui grupos metacrilatos como substituintes orgânicos o alargamento da região da transição vítrea é um resultado esperado. Em termos de  $\tan \delta$ , há uma diminuição da intensidade dos picos nos nanocompósitos com 2 e 5% de POSS, o que é atribuído a menores valores de  $E''$  frente a  $E'$ , uma vez que  $\tan \delta$  é a relação  $E''/E'$ .

O aumento da quantidade de POSS causou um pequeno decréscimo nos valores de ambos os módulos ( $E'$  e  $E''$ ) na região vítrea. Na região de transição os valores dos módulos são praticamente os mesmos, enquanto que um pequeno decréscimo é observado para o módulo de armazenamento na região do *plateau* elástico. Essa pequena redução nos valores de módulo de armazenamento acontece devido ao fato de que o POSS, utilizado neste trabalho, atuar como plastificante quando adicionado, a polímeros através de processos de mistura.<sup>132</sup> Esse fato também foi observado em sistemas PVC/POSS<sup>133</sup>, resina vinil éster/POSS<sup>134</sup> e PMMA/POSS.<sup>135</sup>

### 5.1.4 Caracterização Térmica dos Nanocompósitos

A Tabela 3 apresenta um resumo das transições térmicas observadas e calculadas por DSC. Esta inclui a temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), e grau de cristalinidade ( $X_c$ ).

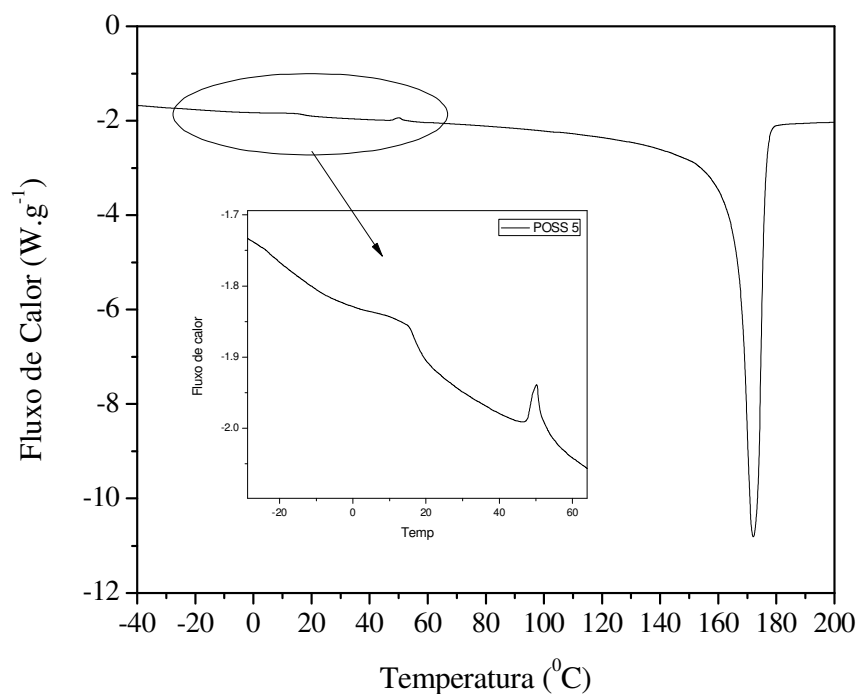
**Tabela 3 – Transições Térmicas do PVDF e dos Nanocompósitos com POSS**

PVDF/POSS	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_c$ (J.g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
100/0	174	140	57	48	54
99,5/0,5	174	139	54	47	52
99/1	175	140	53	46	51
98/2	171	140	49	39	47
95/5	173	140	56	43	56

As temperaturas de fusão e cristalização observadas para os nanocompósitos não variaram significativamente em relação às observadas para o PVDF puro. As entalpias de fusão e cristalização decrescem suavemente até valores 1% de concentração de POSS. O nanocompósito com 2% de POSS apresentou os menores valores para ambas as entalpias. Isto comprova o fato de que a presença do POSS está realmente interferindo no processo de cristalização do polímero. Entretanto, o nanocompósito com 5% de POSS apresentou os maiores valores para essas entalpias.

A mesma tendência é observada para o grau de cristalinidade ( $X_c$ ), onde até 2% de POSS há um leve decréscimo nos valores de  $X_c$ . O nanocompósito com 5% de POSS apresentou o maior valor de  $X_c$ .

A Figura 20 ilustra a curva de DSC para o segundo aquecimento do nanocompósito com 5% de POSS. Todos os materiais ensaiados apresentaram um comportamento semelhante como mencionado acima. Foi possível observar um pequeno pico exotérmico próximo a 50°C, presente em todas as amostras. Esse pico está relacionado a uma cristalização a frio após a  $T_g$ , onde as cadeias do PVDF possuem mobilidade suficiente para se organizar em uma forma cristalina estável, durante o aquecimento. Esses cristais formados durante o aquecimento podem ser atribuídos a fase cristalina  $\beta$ .

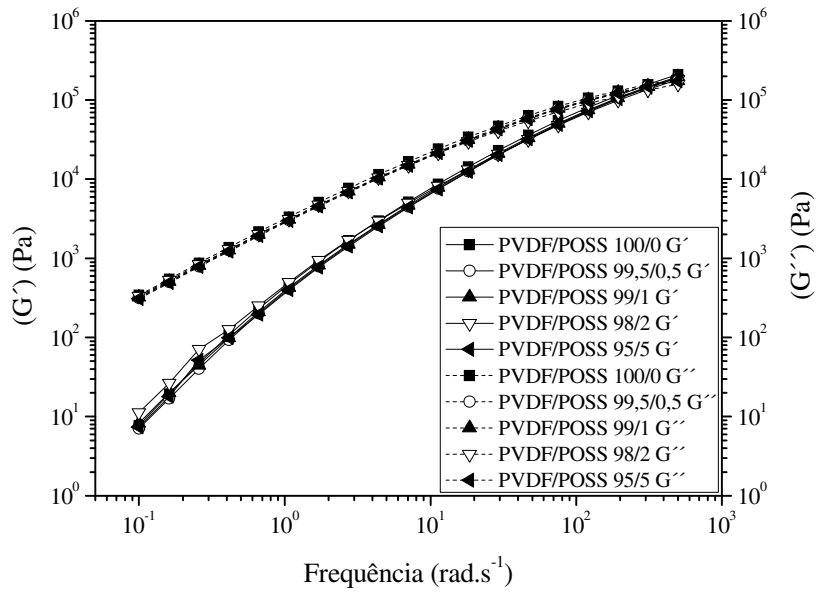


**Figura 20 – Curva de DSC para o nanocompósito com 5% m de POSS (aquecimento)**

### 5.1.5 Caracterização Reológica dos Nanocompósitos

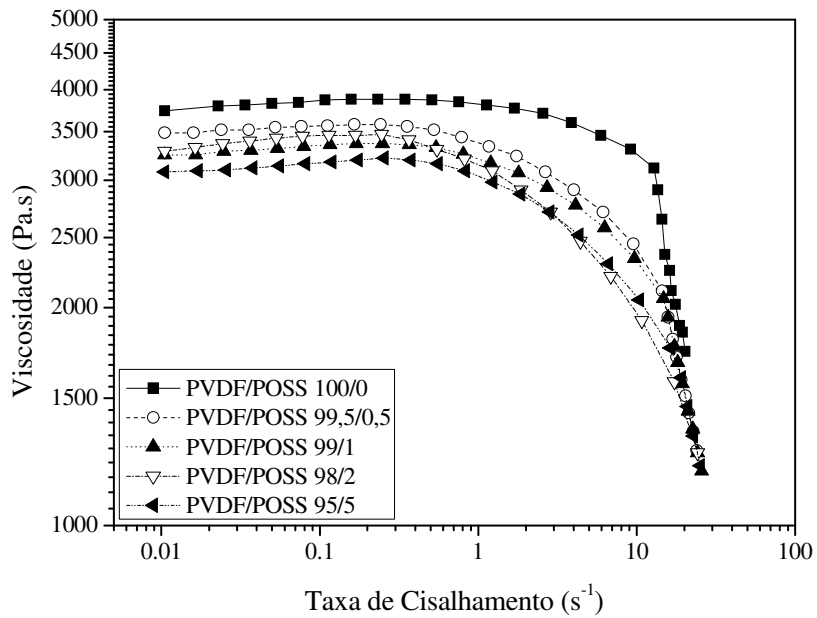
A Figura 21 mostra os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) em função da frequência medidos no estado fundido para o PVDF e os nanocompósitos.

Ambos os módulos aumentaram com a frequência, um comportamento normal para polímeros no estado fundido. Somente pequenas mudanças, quase imperceptíveis, nos valores de ambos os módulos foram notados, corroborando com os resultados observados nas medidas de DMA. Os módulos não apresentam região de *plateau* no intervalo de frequências analisado, o que evidencia um comportamento de líquido viscoso para os materiais nessas condições. A presença de uma região de *plateau* caracterizaria um comportamento de sólido elástico nos nanocompósitos.



**Figura 21 – Módulos de armazenamento e perda em função da frequência para PVDF e os nanocompósitos.**

As curvas de fluxo (viscosidade ( $\eta^*$ ) em função da taxa de cisalhamento) estão ilustradas na Figura 22.



**Figura 22 – Curvas de fluxo para o PVDF e para os nanocompósitos.**



Todas as amostras ensaiadas apresentaram um comportamento de fluido Newtoniano até a frequência de  $1 \text{ s}^{-1}$ . A partir deste valor em diante, passaram a apresentar um comportamento característico de fluido pseudoplástico. A presença do POSS induziu a valores menores de viscosidade em relação ao PVDF puro. Este fato se deve ao efeito lubrificante promovido pelo POSS na matriz polimérica, uma vez que não houve mudança na  $T_g$ , o que caracterizaria o efeito plastificante no sistema. Essa observação corrobora com os resultados encontrados nas medidas viscoelásticas realizadas por DMA.

O efeito lubrificante do POSS é mais evidente no estado fundido (medidas reológicas) do que no estado sólido (medidas de DMA), devido ao fato de que no estado fundido as cadeias poliméricas possuem maior mobilidade e maior volume livre. O efeito lubrificante observado com a adição de POSS ocorre visto que essas nanopartículas aumentam o volume livre do polímero assim como observado em outros sistemas<sup>132-134</sup>, por isso esse efeito é mais evidente no estado fundido.

### 5.1.6 Caracterização Elétrica dos Nanocompósitos

A Tabela 4 apresenta os valores de resistividade elétrica medidos e os valores de condutividade elétrica calculados para o PVDF puro e os nanocompósitos com POSS.

**Tabela 4 – Valores de Resistividade e Condutividade Elétrica para o PVDF para os nanocompósitos.**

PVDF/POSS	Resistividade Elétrica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Condutividade Elétrica (S.cm)
100/0	$8,5 \times 10^{14}$	$1,18 \times 10^{-15}$
99,5/0,5	$8,1 \times 10^{14}$	$1,13 \times 10^{-15}$
99/1	$7,5 \times 10^{14}$	$1,03 \times 10^{-15}$
98/2	$2,0 \times 10^{15}$	$5,00 \times 10^{-16}$
95/5	$1,3 \times 10^{15}$	$3,70 \times 10^{-16}$

A resistividade elétrica medida para o PVDF puro apresentou um valor próximo ao encontrado na literatura<sup>15, 16, 115</sup>, que é de aproximadamente  $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ . A condutividade elétrica também apresentou um valor próximo ao encontrado na literatura. Esses valores são típicos para materiais isolantes. Contudo quando comparados com os valores de resistividade

e condutividade elétricas de outros polímeros termoplásticos, o PVDF apresenta uma resistividade elétrica menor.<sup>15-17</sup>

Houve um aumento, não muito significativo, nos valores de resistividade e por consequência uma diminuição nos valores condutividade elétrica com o aumento do teor de POSS no sistema. Este comportamento pode ser explicado pelo fato do POSS não ser uma partícula condutora. A gaiola poliédrica formada por silício e oxigênio não apresenta característica de condutor elétrico. Os grupos orgânicos formados por metacrilatos, juntamente com a gaiola poliédrica agem dificultando o processo de condução elétrica no PVDF, porém este efeito não é muito significativo.

## 5.2 NANOCOMPÓSITOS PVDF/ NANOTUBOS DE CARBONO

### 5.2.1 Caracterização Morfológica dos Nanocompósitos

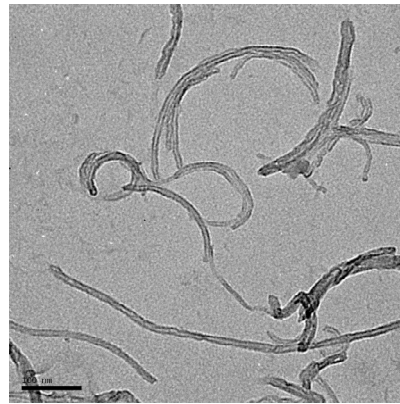
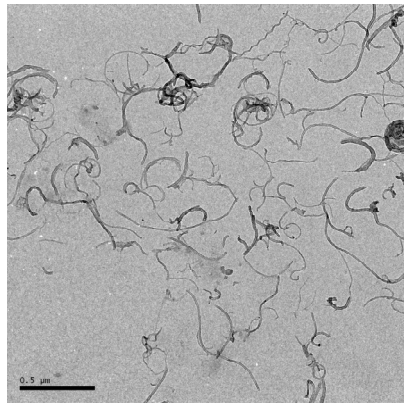
A caracterização morfológica dos nanocompósitos foi conduzida através de microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 23 mostra a morfologia dos nanocompósitos com nanotubos de carbono (CNT). É possível observar a diferente distribuição dos CNT na matriz de PVDF com o aumento da quantidade de nanocarga no sistema. Os nanotubos aparecem nas micrografias como sendo as regiões mais escuras.

É possível observar, claramente, no nanocompósito com 0,5 %m de nanotubos de carbono, que estes se encontram homogeneamente bem dispersos na matriz de PVDF. Os nanotubos, nesta concentração, não apresentam alinhamento preferencial dentro da matriz polimérica. As condições de processamento usadas foram suficientes para garantir uma boa dispersão dos nanotubos de carbono nesta concentração.

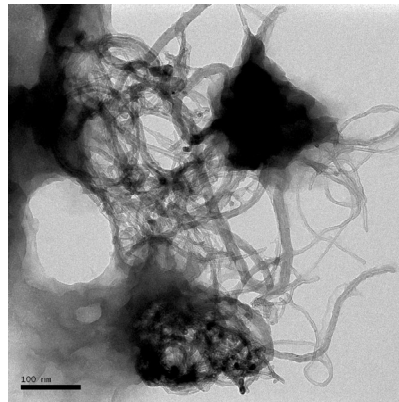
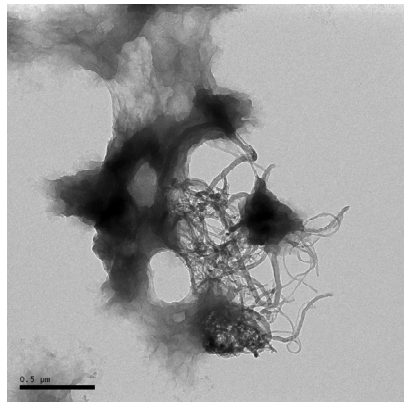
Com 1 %m de CNT, foi observado o início da formação de uma rede de nanotubos de carbono dentro da matriz polimérica. Isto está relacionado com o início do fenômeno da percolação. Este fenômeno acontece devido às interações de Van der Waals entre os nanotubos serem muito fortes. No caso as condições de processamento não foram suficientes para assegurar uma boa dispersão dos nanotubos nesta concentração. Este fato também foi observado para concentrações maiores que 1%*m*.

No nanocompósito com 2 %m de CNT, fica evidente que a rede de nanotubos percolados já está formada. Os nanotubos apresentam-se entrelaçados formando uma rede ao longo da matriz polimérica, o que induz a grandes mudanças nas propriedades físicas deste material.

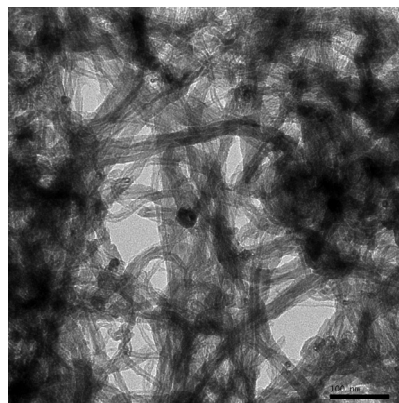
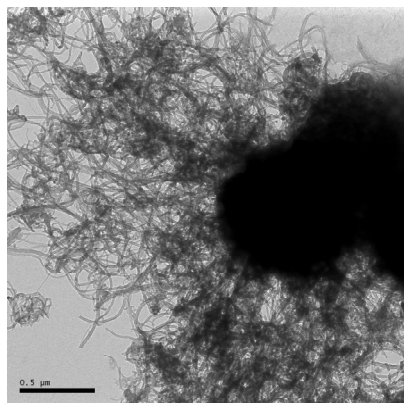
A formação desta rede percolada é ainda mais evidente no nanocompósito com 5%*m*. Nesta composição os nanotubos apresentam-se totalmente entrelaçados ao longo da matriz de PVDF. Esta condição dos nanotubos de carbono promove mudanças ainda maiores nas propriedades físicas do material. A concentração exata referente ao início da percolação pode ser determinada através da avaliação de mudanças ríspidas em propriedades físicas como condutividade elétrica e alteração drástica do comportamento reológico do material.<sup>53-55, 115</sup>



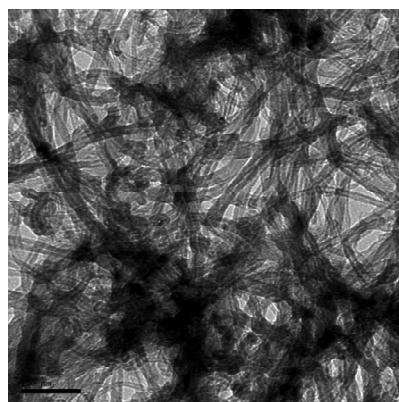
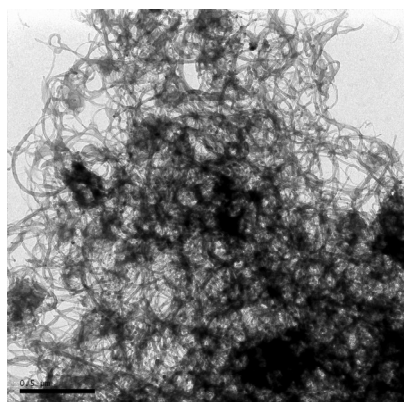
CNT 0,5 %



CNT 1 %



CNT 2 %



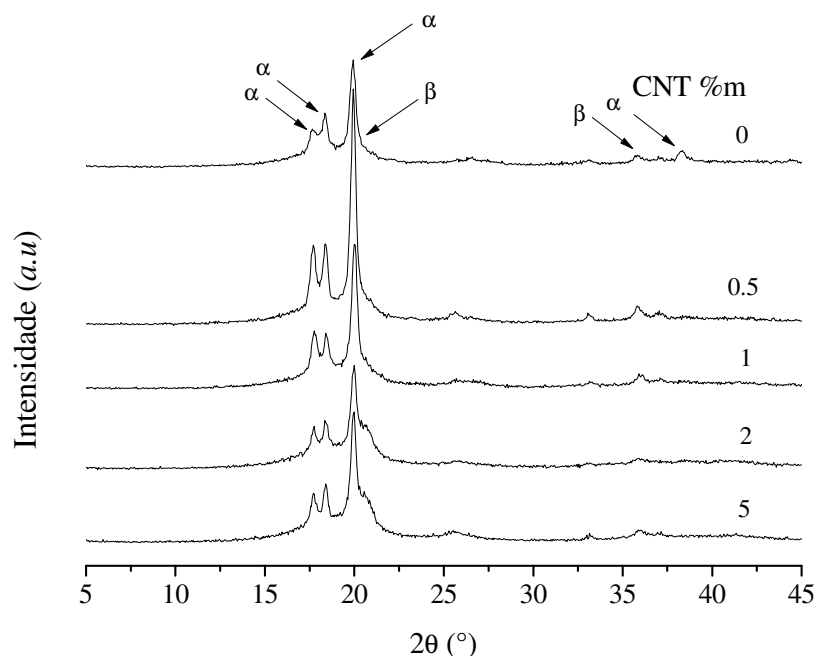
CNT 5 %

Figura 23 - Microscopias Eletrônicas de Transmissão dos nanocompósitos PVDF/CNT

## 5.2.2 Caracterização Microestrutural dos Nanocompósitos

A caracterização da microestrutura dos nanocompósitos foi realizada através de medidas de difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho. Ambas as técnicas são usadas para averiguar a presença de diferentes fases cristalinas no PVDF e em seus nanocompósitos.

A Figura 24 ilustra os difratogramas de raios-X para o PVDF e para os nanocompósitos com nanotubos de carbono.



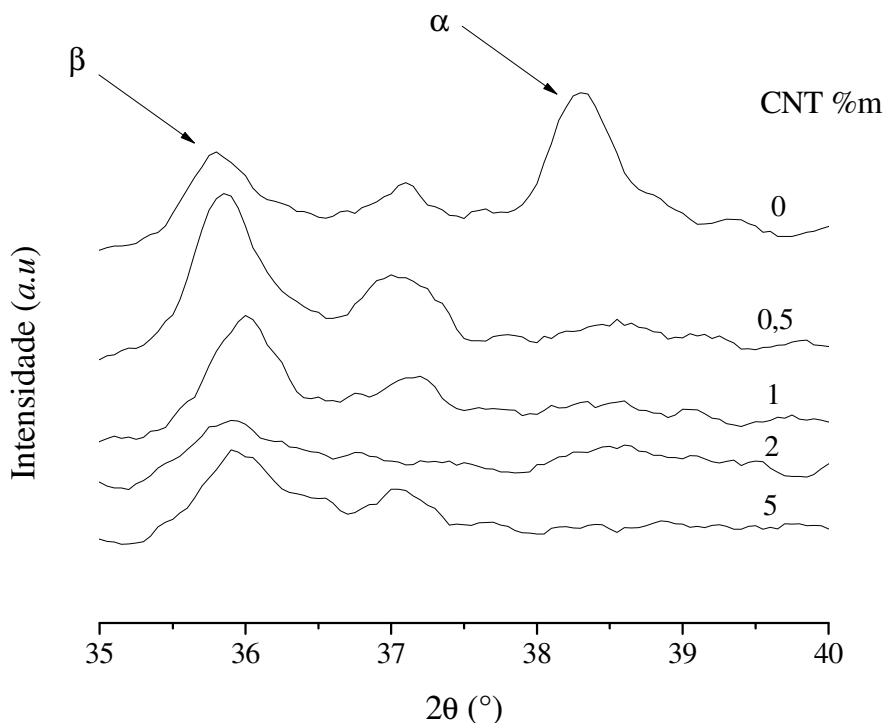
**Figura 24 - Difratogramas de Raios-X do PVDF puro e dos nanocompósitos com CNT.**

Como citado anteriormente o PVDF puro apresenta três picos característicos de difração localizados em valores de  $2\theta$  iguais a 17,6°; 18,4° e 19,9°. Estes correspondem, respectivamente, aos planos cristalinos (100), (110) e (020) referentes a presença da fase cristalina  $\alpha$  do PVDF<sup>115,126</sup> e são claramente observados na Figura 24. O pequeno ombro correspondente a  $2\theta$  igual a 20,7° também pôde ser observado. Nos nanocompósitos com 2 e 5 %m de nanotubos este ombro foi mais intenso. Podem ser observados, juntamente com os picos característicos citados acima, a presença de outros dois pequenos picos a  $2\theta$  igual a 36° e 38,9° correspondendo, respectivamente, aos planos (001) referente a fase cristalina  $\beta$  e (002) referente a fase cristalina  $\alpha$  presente no material.<sup>126</sup>

Nos nanocompósitos com concentrações de CNT acima de 1 %m, o pico a 38,9° é muito menos intenso, sendo quase imperceptível.

A coexistência das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$  também foi observada nos nanocompósitos com nanotubos de carbono. A formação da fase cristalina  $\beta$  pode ter sido induzida pelas condições de resfriamento do material após os diversos processamentos que este foi submetido, visto que no PVDF puro também foi observada a presença da fase  $\beta$ . Contudo a presença de nanocargas em PVDF, também induz a formação desta fase cristalina.<sup>24,126</sup>

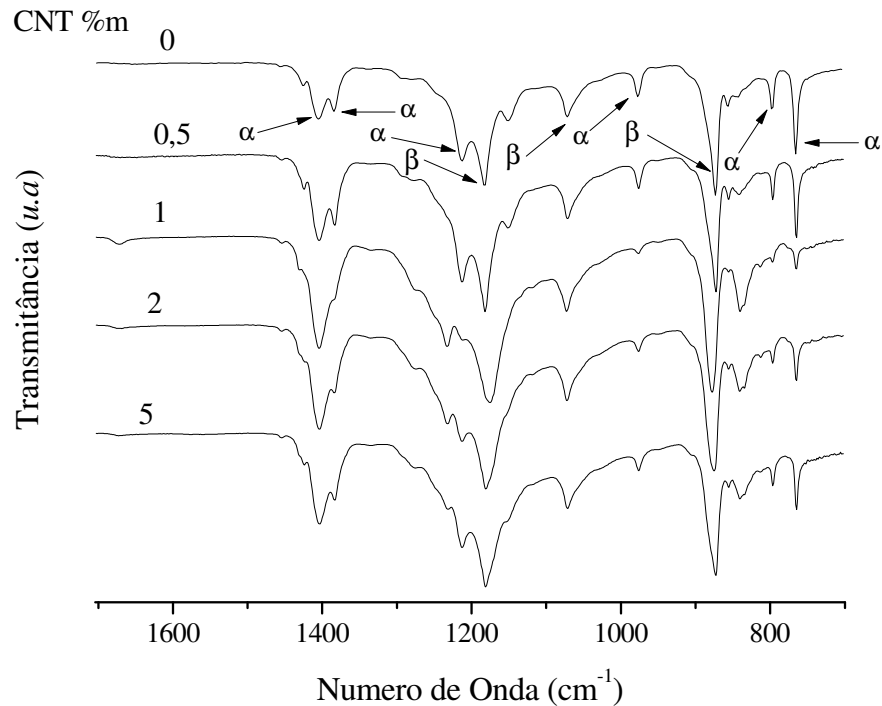
O aumento na quantidade de nanotubos de carbono não mudou, consideravelmente, os picos referentes às fases cristalinas nos nanocompósitos. Entretanto o nanocompósito com 0,5%<sub>m</sub> de CNT apresentou picos mais intensos, para ambas as fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$ . O pico a 19,9° apresentou uma intensidade muito maior que a observada nos outros sistemas medidos. Esse fato evidencia que a presença dos nanotubos de carbono influenciou na cristalinidade dos nanocompósitos. A Figura 25 ilustra uma parte do difratograma que mostra claramente o pico referente à fase  $\beta$  localizado a 36°.



**Figura 25 – Ampliação dos difratogramas de Raios-X mostrando a localização do pico referente à fase  $\beta$  no PVDF puro e seus nanocompósitos com CNT.**

Na Figura 25 pode-se ver claramente o pico referente ao plano (001) da fase cristalina  $\beta$  e também o pico referente ao plano (002) da fase cristalina  $\alpha$ . Houve uma grande diminuição da intensidade do pico referente à fase  $\alpha$  com o aumento do teor de nanotubos de carbono no nanocompósito. A intensidade do pico referente à fase cristalina  $\beta$  aumentou nos nanocompósitos com 0,5 e 1 %m de CNT. Houve uma pequena diminuição nesta mesma intensidade para os nanocompósitos com 2 e 5 %m de nanotubos de carbono. Este fato evidencia a influência da presença dos nanotubos de carbono na cristalinidade do PVDF.

Medidas de espectroscopia no infravermelho (FTIR) também foram usadas para investigar a microestrutura do PVDF e o efeito da adição de nanotubos de carbono sobre esta, como foi feito para os nanocompósitos com POSS. A Figura 26 ilustra os espectros de FTIR para o PVDF puro juntamente com os nanocompósitos com nanotubos de carbono.



**Figura 26 – Ampliação dos espectros de FTIR para o PVDF e os nanocompósitos com nanotubos de carbono na região de 700 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ .**

Assim como mostrado anteriormente, devido às distintas conformações que as cadeias do PVDF assumem quando estão em diferentes fases cristalinas o FTIR é usado para analisar a presença de diferentes fases cristalinas no material.

As bandas características referentes à fase cristalina  $\alpha$  são 766, 796, 856, 978 e 1404  $\text{cm}^{-1}$ , sendo todas observadas nos espectros referentes ao PVDF e aos nanocompósitos com nanotubos de carbono<sup>128</sup>. A ocorrência da fase cristalina  $\beta$  é provada pela presença dos picos de transmissão característicos desta, que são 870, 1064 e 1182  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>129</sup> A Tabela 2, presente na seção anterior, apresenta estas transições e seus significados.

Esses resultados, juntamente com os resultados de difração de raios-X, confirmam a coexistência das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$  no PVDF e nos nanocompósitos. A presença dos nanotubos de carbono afetou, principalmente, a intensidade das transições referentes à fase cristalina  $\beta$ .

No nanocompósito com 0,5 %m de nanotubos de carbono não foi observada nenhuma mudança significativa na intensidade dos picos referentes à fase  $\beta$ . Entretanto nos materiais com concentrações de nanotubos de carbono acima de 0,5 %m, claramente, observou-se um aumento na intensidade dos picos referentes à fase  $\beta$ .

A banda característica de transmissão localizada a 1182  $\text{cm}^{-1}$  apresentou o maior aumento de intensidade. Outras bandas referentes à fase  $\beta$  aumentaram proporcionalmente a concentração de nanotubos de carbono. Este fato suporta a idéia de que os nanotubos de carbono também estão contribuindo para a formação de novos cristais da fase  $\beta$ .

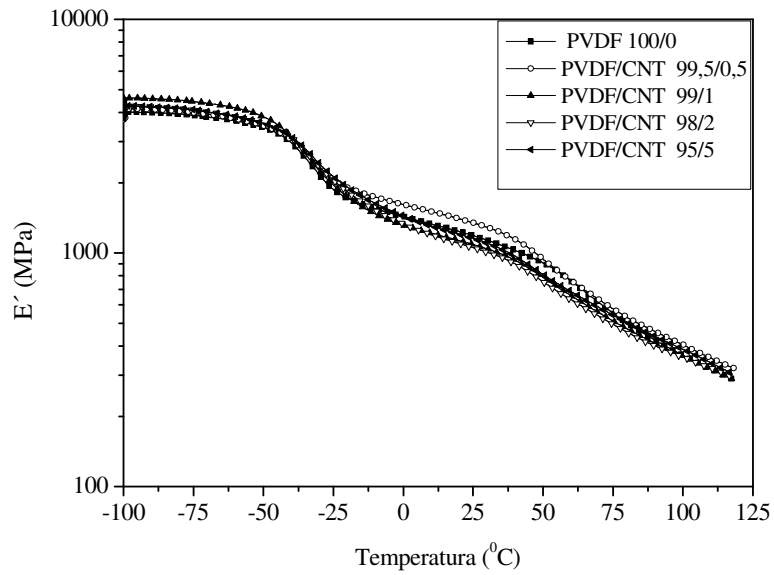
### 5.2.3 Caracterização Viscoelástica dos Nanocompósitos

As Figuras 27, 28 e 29 mostram, respectivamente, a dependência dos módulos de armazenamento ( $E'$ ), perda ( $E''$ ), e da tangente de delta ( $\tan \delta$ ) medidos por DMA, com a temperatura para o PVDF puro e para os nanocompósitos com nanotubos de carbono.

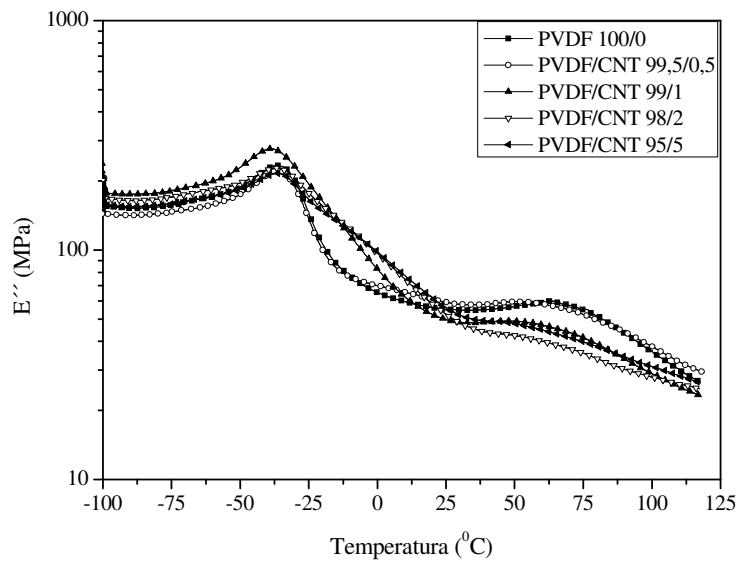
Assim como nos nanocompósitos com POSS duas transições principais podem ser observadas nos nanocompósitos com nanotubos de carbono. Uma aproximadamente a  $-32^\circ\text{C}$ , referente à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PVDF e uma relaxação a  $88^\circ\text{C}$  atribuída à transição  $\alpha$  associada ao movimento de segmentos cristalinos.<sup>130</sup>

A inclusão dos nanotubos de carbono no PVDF não teve efeito significativo sobre a  $T_g$  deste material, uma vez que, somente foram observadas modificações de  $1^\circ\text{C}$  para os nanocompósitos e isso pode estar ligado a variações experimentais.

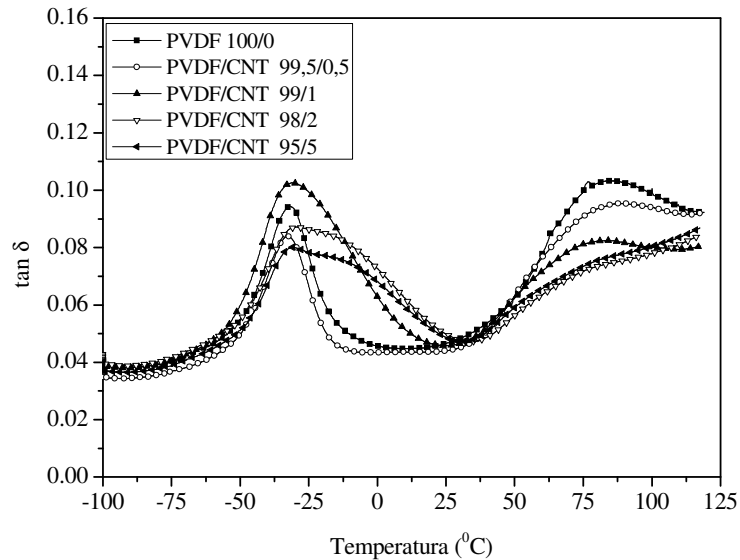




**Figura 27 - Módulo de Armazenamento em função da temperatura para o PVDF e os nanocompósitos com nanotubos de carbono.**



**Figura 28 - Módulo de Perda em função da temperatura para o PVDF e os nanocompósitos com nanotubos de carbono.**



**Figura 29 - Tangente de  $\delta$  em função da temperatura para o PVDF e os nanocompósitos com nanotubos de carbono.**

O aumento da quantidade de nanotubos de carbono causou um pequeno aumento nos valores de ambos os módulos ( $E'$  e  $E''$ ) na região vítrea. Na região de transição os valores dos módulos também apresentaram um pequeno aumento. Para o módulo de armazenamento ( $E'$ ) observa-se um leve acréscimo nos valores deste na região do *plateau* elástico. O nanocompósito com 0,5 %m de nanotubos de carbono apresentou os maiores valores de módulo de armazenamento, principalmente na região elástica. Isto se deve ao fato da maior dispersão dos nanotubos nesta concentração, como evidenciado pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Houve um aumento nos valores de módulo de perda principalmente nos nanocompósitos com concentrações de nanotubos acima de 0,5 %m. Isto se deve ao fato da formação da rede percolada de nanotubos de carbono na matriz de PVDF. Essa rede percolada faz com que ocorra uma dissipação de energia no sistema, aumentando assim a componente de perda e por consequência o módulo de perda.

Assim como observado nos nanocompósitos com POSS, houve um alargamento da região da transição vítrea para todos os nanocompósitos. Isso está relacionado com a presença de domínios heterogêneos de nanotubos de carbono na matriz de PVDF. Este efeito foi mais intenso nos nanocompósitos com concentração de nanotubos acima de 1 %m, provavelmente devido à presença da rede percolada de nanotubos ao longo da matriz polimérica.

#### 5.2.4 Caracterização Térmica dos Nanocompósitos

A Tabela 5 apresenta um resumo das transições térmicas observadas e calculadas por DSC. Esta inclui a temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), e grau de cristalinidade ( $X_c$ ).

**Tabela 5 - Transições Térmicas do PVDF e dos Nanocompósitos com Nanotubos de Carbono.**

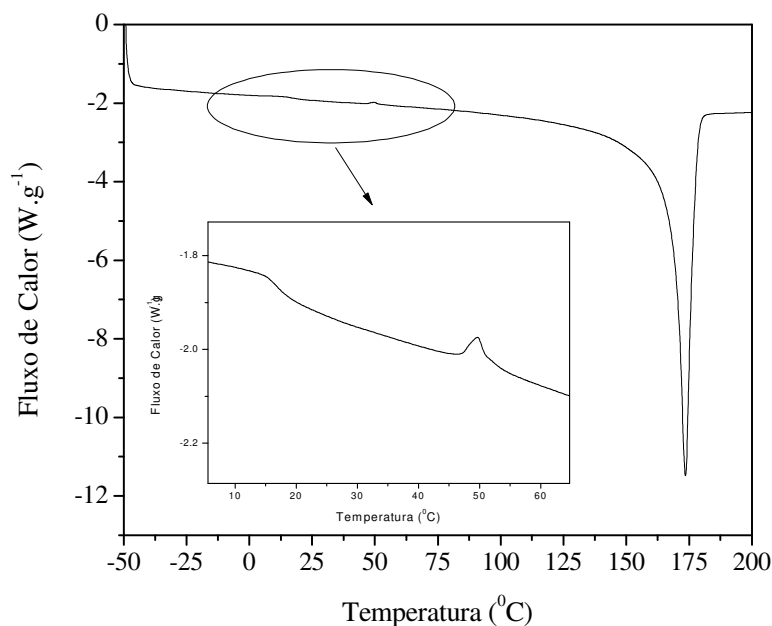
PVDF/CNT	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_c$ (J.g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
100/0	174	140	57	48	54
99,5/0,5	173	143	50	39	48
99/1	170	144	45	35	44
98/2	170	145	45	32	44
95/5	172	145	44	32	43

A temperatura de fusão para os nanocompósitos não variou, significativamente, em relação à observada para o PVDF puro. A temperatura de cristalização apresentou um leve aumento com a concentração de nanotubos de carbono. As entalpias de fusão e cristalização decresceram proporcionalmente com a concentração de nanotubos. Isso evidencia que a adição de nanotubos de carbono influenciou na cristalinidade do PVDF. A mesma tendência é observada para o grau de cristalinidade ( $X_c$ ). A presença dos nanotubos de carbono está suprimindo a nucleação e o crescimento dos cristais no PVDF. Por este motivo foi observada essa diminuição nos valores para as entalpias de fusão e cristalização e principalmente para o grau de cristalinidade.

Os nanocompósitos com concentração de nanotubos de carbono acima de 1 %m apresentaram os menores valores para as entalpias de fusão e cristalização e para o grau de cristalinidade. Este fato está relacionado com a formação da rede percolada de nanotubos na matriz de PVDF. Esta rede de nanotubos causa um grande impedimento na formação de novos núcleos e no crescimento dos cristais, o que justifica a grande diminuição, principalmente do grau de cristalinidade, para os nanocompósitos com essas concentrações em relação ao PVDF puro.

A Figura 30 ilustra a curva de DSC para o segundo aquecimento do nanocompósito com 5 %m de nanotubos. Todos os materiais ensaiados apresentaram um comportamento semelhante como mencionado acima. Foi possível observar um pequeno pico exotérmico próximo a 50°C, presente em todas as amostras. Esse pico está relacionado a uma

cristalização após a  $T_g$ , onde as cadeias do PVDF possuem mobilidade suficiente para se organizar em uma forma cristalina estável, durante o aquecimento. Esses cristais formados durante o aquecimento podem ser atribuídos a fase cristalina  $\beta$ .



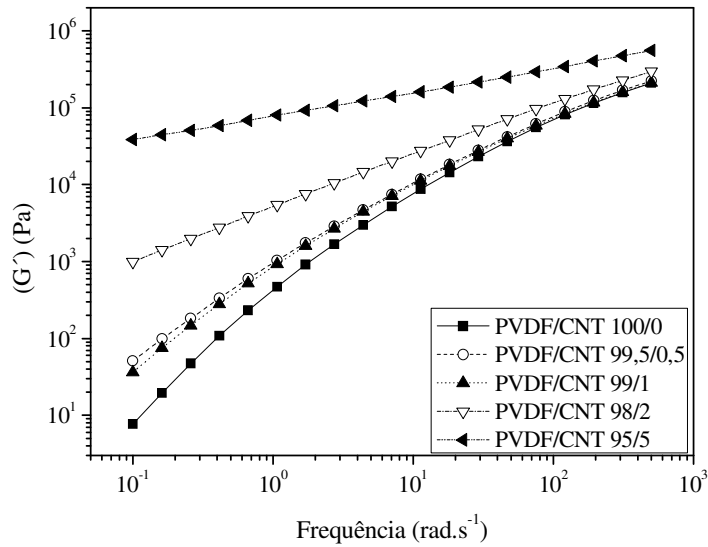
**Figura 30 - Curva de DSC para o nanocompósito com 5% m de Nanotubos de Carbono (aquecimento)**

### 5.2.5 Caracterização Reológica dos Nanocompósitos

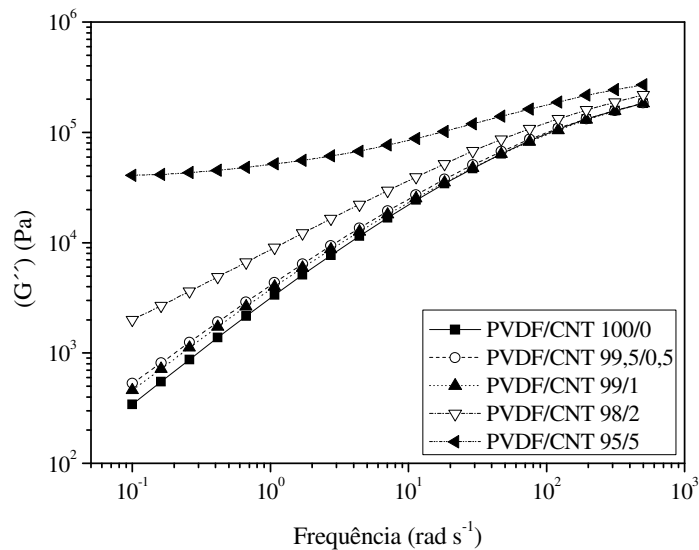
As Figuras 31 e 32 mostram os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ), respectivamente, medidos em função da frequência no estado fundido para o PVDF e os nanocompósitos.

Em termos de módulo de armazenamento ( $G'$ ) os nanocompósitos com 0,5 e 1 %m de nanotubos apresentaram um comportamento similar ao PVDF. Entretanto com 2% m os valores a baixas frequências foram aproximadamente duas ordens de magnitude maiores do que o PVDF puro e os nanocompósitos com 0,5 e 1 %m. Para o nanocompósito com 5 %m os valores de módulo de armazenamento apresentaram uma magnitude cinco vezes maior que o PVDF puro. Esse aumento abrupto indica que os nanocompósitos com 2 e 5 %m apresentaram um comportamento de sólido elástico. A mesma tendência foi observada para o

módulo de perda ( $G''$ ), onde o nanocompósito com 5 %m apresentou os maiores valores deste.



**Figura 31 - Módulo de Armazenamento em função da frequência para PVDF e os nanocompósitos.**



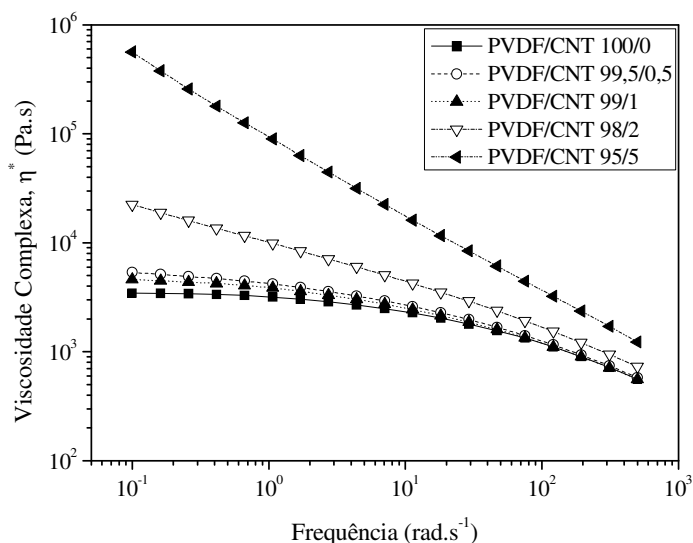
**Figura 32 - Módulo de Perda em função da frequência para PVDF e os nanocompósitos.**

Quando 0,5 e 1 %m de nanotubos de carbono foram adicionados ao PVDF, através de processamento no estado fundido, estes se apresentavam mais dispersos na matriz polimérica.

Apesar do fato de que com 1 %m os nanotubos começaram a formar a rede percolada, este juntamente com o nanocompósito com 0,5 %m e com o PVDF puro apresentou um comportamento de líquido viscoso ( $G'' > G'$ ), o qual é comum em polímeros no estado fundido. Com 2 %m os nanotubos de carbono já se encontram formando a rede percolada, e este fato, fez com que o material se comportasse como um sólido elástico ( $G' > G''$ ). No nanocompósito com 5 %m de nanotubos de carbono, estes se encontram ainda mais presentes na forma de rede percolada através da matriz de PVDF, fazendo com que o comportamento de sólido elástico seja ainda mais evidente. Esta mudança abrupta no comportamento reológico induzida pela formação da rede percolada de nanotubos de carbono justifica o grande aumento na magnitude dos módulos de armazenamento e perda.

A formação da rede percolada aumenta o número de interfaces nanotubo-nanotubo, e isto promove além de um aumento na resposta elástica (comportamento de sólido elástico), também um aumento na componente de dissipação de energia ( $G''$ ), o que justifica o aumento nos dois módulos.

A viscosidade em função da frequência para o PVDF e os nanocompósitos está ilustrada na Figura 33.



**Figura 33 – Viscosidade Complexa em função da frequência para PVDF e os nanocompósitos com CNT.**

Como esperado a viscosidade aumentou proporcionalmente com a concentração de nanotubos de carbono. O efeito da adição de nanotubos no comportamento da viscosidade em função da frequência é mais evidente nas baixas frequências. Esta tendência muda com o

aumento da frequência devido ao comportamento pseudoplástico dos polímeros no estado fundido. Os nanocompósitos com 2 e 5 %m de nanotubos de carbono apresentaram os maiores valores de viscosidade, devido à presença da rede percolada destes.

A viscosidade do PVDF puro e dos nanocompósitos com 0,5 e 1 %m de nanotubos de carbono apresentou uma região de *plateau* Newtoniano, o que caracteriza um comportamento reológico de líquido viscoso. Contudo, nos nanocompósitos com 2 e 5 %m este *plateau* desapareceu, e as curvas apresentaram um comportamento linear, ao longo de toda a faixa de frequências. Este fato caracteriza um comportamento reológico de sólido elástico nestes materiais. Isto aconteceu devido às fortes interações e maior número de interfaces nanotubo-nanotubo oriundas da formação da rede percolada nestes nanocompósitos.

Como vem sendo abordado desde o início desta seção, a formação da rede percolada de nanotubos de carbono causa grandes mudanças nas propriedades físicas do material. Estas mudanças são muito acentuadas principalmente em termos de comportamento reológico e aumento da condutividade elétrica destes materiais. A partir de uma concentração crítica de nanotubos de carbono conhecida como limiar de percolação, ocorre este aumento acentuado na propriedade física em questão, devido a uma mudança morfológica do sistema.<sup>135</sup> O limiar de percolação pode ser investigado através da avaliação do comportamento reológico e também através de medidas de condutividade elétrica.<sup>135</sup>

A investigação do limiar de percolação neste sistema PVDF/CNT é uma maneira de determinar em qual composição este vai atingir altos valores de viscosidade e condutividade elétrica. O limiar de percolação pode ser determinado através de equações clássicas da Teoria da Percolação. Segundo esta teoria, o aumento da propriedade física a ser estudada está relacionado com a fração mássica da carga utilizada.<sup>135</sup> Segundo Kota e colaboradores<sup>136</sup> o módulo de armazenamento ( $G'$ ) e a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) são os melhores parâmetros reológicos a serem usados no cálculo teórico do limiar de percolação para sistemas poliméricos. Esses parâmetros devem ser avaliados a baixas frequências, uma vez que o efeito da incorporação de nanotubos de carbono é mais evidente nestas condições.

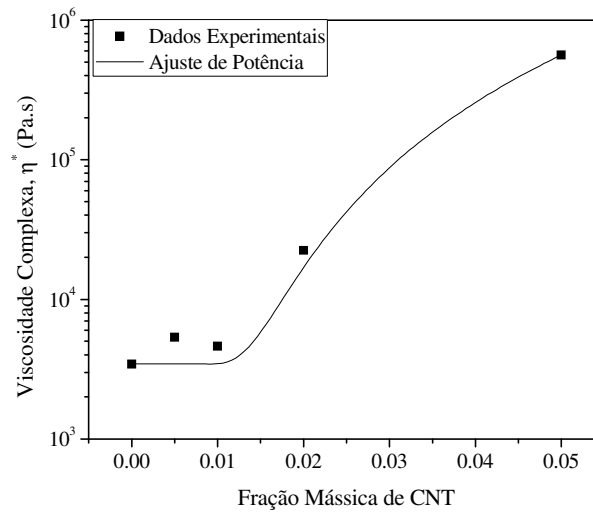
O limiar de percolação em termos do módulo de armazenamento ( $G'$ ) e da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) foi avaliado segundo as Equações 1 e 2.

$$G' = k(m - m_{c,G'})^{\beta_{c,G'}} \quad \text{Eq (1)}$$

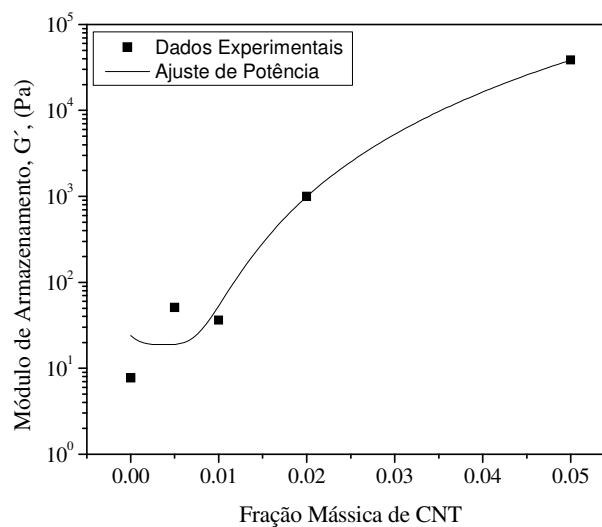
$$\eta^* = k(m - m_{c,\eta})^{\beta_{c,\eta}} \quad \text{Eq (2)}$$

Onde  $m$  é a fração mássica de nanotubos de carbono,  $m_c$  é a fração mássica de nanotubos no limiar de percolação,  $k$  é uma constante de proporcionalidade e  $\beta_c$  é o expoente crítico.<sup>135,136</sup> O limiar de percolação pode ser calculado, usando estas equações, através de um ajuste de potência nos dados experimentais.

As Figuras 34 e 35 apresentam, respectivamente, os valores experimentais para  $\eta^*$  e  $G'$  a frequência de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  ajustados pelas Equações 1 e 2 usando um método matemático não-linear através do Algoritmo de Levenberg–Marquardt.<sup>137</sup>



**Figura 34 – Viscosidade Complexa em Função da Fração Mássica de CNT a Frequência de  $0,1 \text{ s}^{-1}$**



**Figura 35 – Módulo de Armazenamento em Função da Fração Mássica de CNT a Frequência de  $0,1 \text{ s}^{-1}$**



Pode ser observado nas Figuras 34 e 35 que ambos os dados experimentais foram bem ajustados pelas equações de percolação. O ajuste para a viscosidade complexa forneceu um valor de  $m_{c,\eta}$  de 0,010 e um valor para  $\beta_{c,\eta}$  de 2,58. O ajuste para o módulo de armazenamento forneceu um valor de  $m_{c,\eta}$  de 0,009 e um valor para  $\beta_{c,\eta}$  de 2,91. O limiar de percolação ajustado a partir dos dados de viscosidade foi de 1 %m de nanotubos de carbono. O mesmo ajustado a partir dos dados de módulo de armazenamento foi de 0,9 %m de nanotubos de carbono. Esses valores são equivalentes a resultados prévios para sistemas termoplásticos/nanotubos de carbono encontrados na literatura.<sup>138-142</sup>

### 5.2.6 Caracterização Elétrica dos Nanocompósitos

A Tabela 6 apresenta os valores de resistividade elétrica medidos e os valores de condutividade elétrica calculados para o PVDF puro e os nanocompósitos com nanotubos de carbono.

**Tabela 6 - Valores de Resistividade e Condutividade Elétrica para o PVDF para os nanocompósitos com nanotubos de carbono**

PVDF/CNT	Resistividade Elétrica ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Condutividade Elétrica (S.cm)
100/0	$8,5 \times 10^{14}$	$1,18 \times 10^{-15}$
99,5/0,5	$8,33 \times 10^{11}$	$1,20 \times 10^{-12}$
99/1	$1,0 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{-11}$
98/2	$3,0 \times 10^6$	$2,8 \times 10^{-7}$
95/5	$3,3 \times 10^6$	$3,0 \times 10^{-7}$

Como citado anteriormente a resistividade elétrica medida para o PVDF puro apresentou um valor próximo ao encontrado na literatura<sup>15, 16, 115</sup>, que é de aproximadamente  $1 \times 10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$ . A condutividade elétrica também apresentou um valor próximo ao encontrado na literatura.<sup>15, 16, 115</sup> Esses valores são típicos para materiais isolantes.

Houve uma diminuição nos valores de resistividade e por conseqüência um aumento nos valores condutividade com a concentração de nanotubos de carbono.

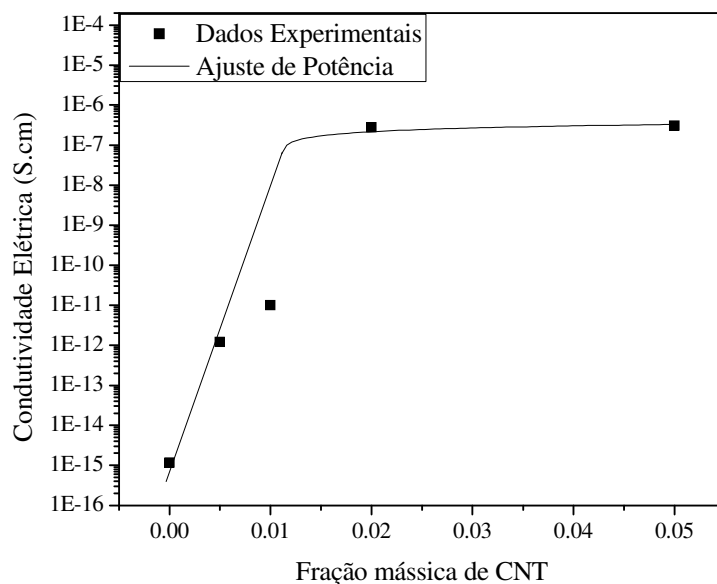
Este comportamento pode ser explicado pelo fato dos nanotubos possuírem elétrons  $\pi$  conjugados e desemparelhados.<sup>65-67</sup> Estes contribuem para aumentar o número de portadores de carga efetivos que participam do processo de condução elétrica. Os nanocompósitos com

0,5 e 1 %m de nanotubos apresentaram um aumento na condutividade elétrica de três e quatro ordens de magnitude, respectivamente, em relação ao PVDF. Um aumento ainda mais abrupto de aproximadamente oito ordens de magnitude foi verificado para o nanocompósito com 2 %m de nanotubos. Para o nanocompósito com 5 %m não houve aumento considerável na condutividade elétrica em relação ao material com 2 %m de nanotubos. Esse aumento abrupto está relacionado com a formação da rede percolada de nanotubos de carbono na matriz de PVDF. Esta rede age como um caminho condutor livre para o movimento dos elétrons na matriz de polímero, o que justifica estes altos valores de condutividade elétrica.

A condutividade elétrica também é um parâmetro utilizado para avaliar o limiar de percolação em sistemas poliméricos. Os dados experimentais podem ser ajustados segundo a equação clássica de percolação elétrica.<sup>135</sup>

$$\sigma = k(m - m_{c,\sigma})^{\beta_{c,\sigma}} \quad \text{Eq. (3)}$$

A Figura 36 ilustra os valores experimentais de condutividade elétrica em função da concentração de nanotubos ajustada pela Equação (3) usando um método matemático não-linear através do Algoritmo de Levenberg–Marquardt.<sup>137</sup>



**Figura 36 – Condutividade Elétrica em função da Fração Mássica de Nanotubos de Carbono na matriz de PVDF.**

Os dados experimentais foram bem ajustados pela Equação (3). O ajuste dos dados experimentais resultou em um  $m_{c,\sigma}$  de 0,012 e um  $\beta_{c,\sigma}$  de 0,29. Este valor de limiar de percolação elétrico de 1,2 %m, encontrado neste estudo, está de acordo com valores encontrados para outros sistemas termoplásticos/nanotubos de carbono.<sup>138-142</sup>

Ambos os dados reológicos e de condutividade elétrica apresentaram um comportamento similar em relação ao limiar de percolação. Isto mostra que essas propriedades são muito influenciadas pela interconectividade dos nanotubos de carbono na matriz de polímero. Os baixos valores encontrados para o limiar de percolação podem ser explicados pelas dimensões em escala nanométrica e também pela alta razão de aspecto encontrada nos nanotubos de carbono.<sup>143</sup> A Tabela 7 mostra um resumo dos dados de limiar de percolação calculados a partir das medidas reológicas e de condutividade elétrica.

**Tabela 7 – Resultados de Limiar de Percolação calculados a partir de medidas reológicas e elétricas**

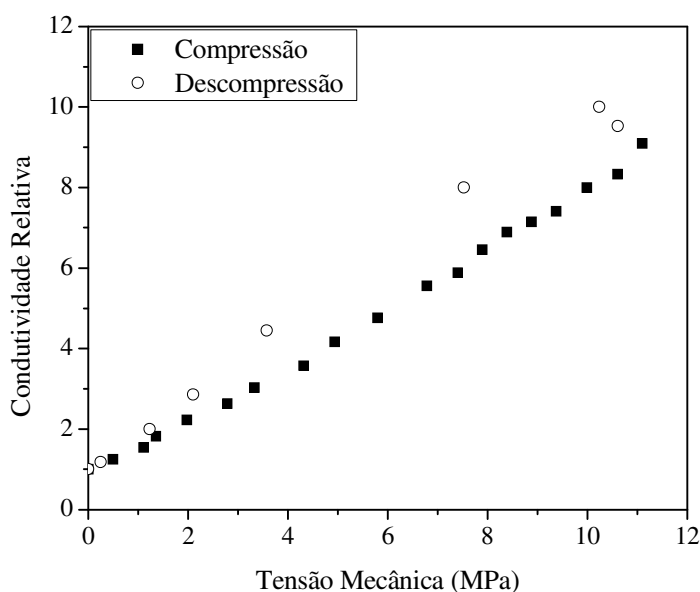
Equação	Limiar de Percolação (%m) $m_c$	$\beta_c$	$R$
$\sigma = k(m - m_{c,\sigma})^{\beta_{c,\sigma}}$	1,2	0,29	0,9701
$G' = k(m - m_{c,G'})^{\beta_{c,G'}}$	0,9	2,91	0,9807
$\eta^* = k(m - m_{c,\eta})^{\beta_{c,\eta}}$	1	2,58	0,9601

As diferenças entre os valores de limiar de percolação são atribuídos, principalmente, aos diferentes estágios de aglomeração dos nanotubos necessários para induzir este efeito.<sup>143</sup> Os nanotubos de carbono precisam estar muito próximos, e por conseqüência, extremamente ligados uns aos outros para formar um caminho condutor e aumentar drasticamente a condutividade elétrica do material. Por outro lado quando o polímero está no estado fundido, o contato nanotubo/polímero e nanotubo/nanotubo restringe a mobilidade molecular, interferindo no processo de relaxação do polímero.<sup>138-143</sup> Assim, a distância entre os nanotubos necessária para a percolação reológica é maior do que para a percolação elétrica, logo, quantidades menores de nanotubos são necessárias para atingir o limiar de percolação em termos de propriedades reológicas. Como resultado uma rede mais densa de nanotubos é necessária para atingir o limiar de percolação elétrica do que o limiar de percolação reológica.

### 5.2.7 Ensaio Eletromecânico

A resposta à pressão dos nanocompósitos com nanotubos de carbono foi avaliada a partir dos ensaios eletromecânicos. O PVDF puro e os nanocompósitos com 0,5 e 1 %m apresentaram dificuldades para medida da condutividade elétrica em função da tensão de compressão. Desta maneira realizaram-se ensaios eletromecânicos apenas para os nanocompósitos com 2 e 5 %m de nanotubos de carbono.

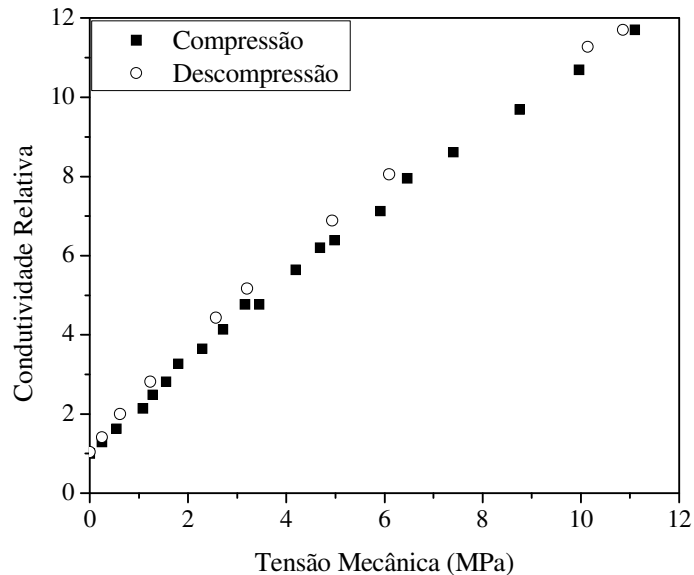
As Figuras 37 e 38 apresentam as curvas de condutividade relativa (razão entre a condutividade elétrica da amostra no estado deformado e em repouso) em função da tensão de compressão para os nanocompósitos com 2 e 5 %m de nanotubos de carbono.



**Figura 37 – Condutividade relativa em função da pressão aplicada para o nanocompósito com 2 %m de nanotubos de carbono.**

O nanocompósito com 2 %m de nanotubos de carbono apresentou mudança significativa na condutividade relativa em função da pressão aplicada. A aplicação da tensão de compressão de até 12 MPa provoca uma resposta viscoelástica na matriz fazendo com que os nanotubos fiquem mais próximos formando novos caminhos condutores. A formação destes novos caminhos condutores contribuiu para o aumento da condutividade elétrica em aproximadamente 9 vezes em relação ao valor inicial até ser atingida a tensão de 12 MPa. Acima deste valor de tensão a condutividade elétrica permaneceu constante. Isto aconteceu,

provavelmente, devido ao fato de que existe uma tensão de compressão crítica ou máxima onde todos os caminhos condutores são formados. No ciclo de descompressão ocorre uma diminuição nos valores de condutividade relativa, devido ao afastamento dos nanotubos e o subsequente desmembramento dos caminhos condutores.



**Figura 38 - Condutividade relativa em função da pressão aplicada para o nanocompósito com 5 %m de nanotubos de carbono.**

O nanocompósito com 5 %m de nanotubos de carbono também apresentou mudança significativa na condutividade relativa em função da pressão aplicada. A aplicação da tensão de compressão provocou um aumento de aproximadamente 12 vezes na condutividade elétrica do material. Este aumento também é atribuído a resposta viscoelástica do polímero que causa a formação de novos caminhos condutores que contribuem para o aumento da condutividade elétrica. A presença de uma maior quantidade de nanotubos de carbono fez com que houvesse a formação de mais caminhos condutores o que aumentou a condutividade relativa quando comparado ao nanocompósito com 2 %m. Assim como naquele material, o nanocompósito com 5 %m de nanotubos de carbono apresentou uma tensão crítica de 11 MPa, acima da qual não houve nenhuma mudança no valor de condutividade elétrica. No ciclo de descompressão observou-se o mesmo efeito em relação à diminuição da condutividade relativa.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho nanocompósitos de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram preparados. As propriedades morfológicas, a estrutura cristalina do material, bem como as propriedades viscoelásticas, térmicas, reológicas e elétricas foram avaliadas.

Em termos dos nanocompósitos com POSS, até concentrações de 1 %m deste, as condições de processamento foram suficientes para garantir uma dispersão homogênea do POSS na matriz de PVDF. Nos nanocompósitos com concentrações maiores de POSS, estas condições não evitaram a aglomeração destas na matriz de PVDF. Isto ocorreu devido à forte interação entre as partículas de POSS. As análises de difração de raios-X evidenciaram a presença de duas fases cristalinas distintas no PVDF e nos nanocompósitos com POSS. Isto também foi observado nas análises de FTIR. Este fato suporta a idéia de que o POSS causa mudanças na microestrutura do PVDF. Houve um alargamento da região da transição vítrea para todos os nanocompósitos. Este fato está relacionado com a presença de domínios heterogêneos de POSS na matriz de PVDF. A pequena redução nos valores de módulo de armazenamento ocorreu devido ao fato que o POSS, utilizado neste trabalho, atua como lubrificante quando adicionado a polímeros através de processos de mistura. O nanocompósito com 5 %m de POSS apresentou maior grau de cristalinidade. O comportamento reológico evidenciou o efeito lubrificante do POSS quando adicionado no PVDF. A condutividade elétrica diminuiu com a concentração de POSS. Este comportamento pode ser explicado pelo fato do POSS não ser uma partícula condutora.

O nanocompósito com 0,5 %m de nanotubos de carbono apresentou uma boa dispersão destes na matriz de PVDF, ao passo que com 1 %m houve o início da formação de uma rede percolada de nanotubos. Nos nanocompósitos com 2 e 5 %m a formação desta rede de nanotubos tornou-se evidente. A coexistência das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$  também foi observada nos nanocompósitos com nanotubos de carbono através das medidas de difração de raios-X e FTIR. Houve uma grande diminuição da intensidade do pico referente à fase  $\alpha$  com o aumento do teor de nanotubos de carbono no nanocompósito. Este fato evidencia a influência da presença dos nanotubos de carbono na microestrutura do PVDF. As análises de FTIR evidenciaram que nos materiais com concentrações de nanotubos de carbono acima de 0,5 %m, houve um aumento na intensidade das transições referentes à fase  $\beta$ . Houve um alargamento da região da transição vítrea para todos os nanocompósitos com nanotubos de

carbono. Isso está relacionado com a presença de domínios heterogêneos de nanotubos de carbono na matriz de PVDF. Este efeito foi mais intenso nos nanocompósitos com concentração de nanotubos acima de 1 %m. O aumento da concentração de nanotubos de carbono causou uma mudança no comportamento reológico dos materiais de predominante líquido viscoso para resposta tendendo a sólido elástico. O limiar de percolação reológico ajustado a partir de dados de viscosidade foi de 1 %m e o limiar ajustado a partir de dados de módulo de armazenamento foi de 0,9 %m. Os nanocompósitos com 0,5 e 1 %m de nanotubos apresentaram um aumento na condutividade elétrica de três e quatro ordens de magnitude, respectivamente, em relação ao PVDF. Um aumento ainda mais abrupto de aproximadamente oito ordens de magnitude foi verificado para o nanocompósito com 2 %m de nanotubos. Para o nanocompósito com 5 %m não houve aumento considerável na condutividade elétrica em relação ao material com 2 %m de nanotubos. O limiar de percolação elétrico foi de 1,2 %m, e está de acordo com valores encontrados para outros sistemas termoplásticos/nanotubos de carbono. Ambos os dados reológicos e de condutividade elétrica apresentaram um comportamento similar em relação ao limiar de percolação. Isto mostra que essas propriedades são muito influenciadas pela interconectividade dos nanotubos de carbono na matriz de polímero. Os nanocompósitos apresentaram mudança significativa na condutividade relativa em função da pressão aplicada. A aplicação da tensão de compressão provocou um aumento na condutividade elétrica do material de aproximadamente 8 vezes para o material com 2 %m e 12 vezes para o com 5 %m de nanotubos de carbono. Isto comprova que este material apresenta potencial para ser usado como sensor de pressão ou em aplicações eletro-eletrônicos.

A adição de POSS e nanotubos de carbono causou mudanças morfológicas e microestruturais no PVDF. Estas mudanças se refletiram nas propriedades macroscópicas do sistema. O efeito dessas nanocargas na matriz de PVDF e o reflexo nas propriedades macroscópicas permitiram a obtenção de um material com potencial para aplicações nos mais diversos campos.

## 7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Paul D.R.; Robeson L.M.; *Polymer*. **2008**, 49, 3187.
2. Wen J.; Wilkes G. L.; *Chem Mater*. **1996**, 8, 1667.
3. Kawasumi M.; *J Polym Sci Part A Polym Chem*. **2004**, 42, 819.
4. Okada, A.; Kawasumi, M.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; *Polym. Prep*. **1987**, 28, 447.
5. Lichtenhan, J.D.; Schwab, J.J.; Reinerth, W.A.; *Chem Innovation*. **2001**, 31,3.
6. Zheng, L.; Waddon, A.J.; Farris, R.J.; Coughlin, E.B.; *Macromol*. **2002**, 35, 2375.
7. Iijima, S.; *Nature*, **1991**, 354, 56.
8. Sandler, J.; Werner, P.; Shaffer, M. S. P.; Demchuk, V.; Altstadt, V.; Windle, A. H.; *Comp. A*. **2002**, 33, 1033.
9. Yee, W.A.; Kotaki, M.; Liu, Y.; Lu, X.H.; *Polymer*. **2007**, 48, 512.
10. Fuan, H.; Jintu, F.; Sienting, L.; *Polym. Test*. **2008**, 27, 964.
11. Drobny J.G.; *Technology of Fluoropolymers*; CRC Press: Nova Iorque, 2001, p 32.
12. Dohany, J. E.; Humphrey, J. S.; *Vinylidene Fluoride Polymers*, em Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*: **1989**, p 532-548.
13. Esterly, D. M.; Love, B. J.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys*. **2004**, 42, 91.
14. Cross, L.E.; *Mater. Chem. Phys*. **1996**, 43, 108.
15. Davies, G.R.; In: Goodman, C., editor. *Physics of dielectric solids*. Inst Phys Conf Series No. 58; **1980**.
16. Calleja, F. J. B.; Arche, A. G.; Ezquerra, T. A.; Santa Cruz C.; Batallán, F.; Cabarcos, E. L.; *Adv. Pol. Sci*, **1993**, 108, 49.
17. Wada, Y.;-“Piezoelectricity and pyroelectricity”, in *Electronic Properties of Polymers*, Mort J.; Pfister G. (eds.), Chap.4, New York, **1982**.
18. Benz, M.; Euler, W. B.; Gregory, O. J.; *Macromol*. **2002**, 35, 2682.
19. Danno, T.; Matsumoto, H.; Minagawa N. M.; Horibe, M.; Tanioka, A.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2009**, 112, 1868.
20. Priya, L.; Jog, J.P.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys*. **2002**, 40, 1682.
21. Marega, C.; Marigo, A.; *Euro. Polym. J*. **2003**, 39, 1713.
22. Guo, S. S.; Sun C. L.; Wu, T. S.; Zhao, X. Z.; Chan, L. W H.; *J. Mater. Sci*. **2007**, 42, 1184.



23. Benz, M.; Euler, W. B.; Gregory, O. J. *Macromol.* **2002**, *35*, 2682.
24. Priya, L.; Log, J. P. *J Polym Sci Part B Polym Phys* **2003**, *41*, 31.
25. Wang, J.; Li, H.; Liu, J.; Duan, Y.; Jiang, S.; Yan, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1496.
26. Pramoda, K.P.; Mohamed, A.; Phang, I. Y.; Liu, T.; *Polym. Int.* **2005**, *54*, 226.
27. Sajkiewicz, P.; Wasiak, A.; Goc lowski, Z.; *Euro. Polym. J.* **1998**, *35*,423.
28. Hattori, T.; Hikosaka, M.; Ohigashi, H.; *Polymer.* **1996**, *37*, 85.
29. Gregorio, R.; Souca Nocita, N. C.; *J. Phys D: Appl. Phys.* **1995**, *28*, 432.
30. Noda, K.; Ishida, K.; Horiuchi, T.; Matsushige, K.; Kubono, A.; *J. Appl. Phys.* **1999**,*86*,3688.
31. Kim, K. J.; Cho, Y. J.; Kim, Y. H.; *Vibr. Spec.* **1995**, *9*, 147.
32. Priya, L.; Log, J.P.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 31.
33. Mazurek B.; Rohzecki, S.; Kowalczyk D.; *J. of Electro.* **2001**, *51-52*, 180.
34. Tashiro, T.; *Ferroelectric polymers – Chemistry, Physics and Applications*, ed. Hari, Singh Nalwa, New York, **1995**, p 63-183.
35. Benz, M.; Euler, W. B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 1093.
36. Sajkiewicz, P.; Wasiak, A.; Goc lowski, Z.; *Euro. Polym. J.* **1999**, *35*,423.
37. El Mohajir, E. B.; Heymans, N.; *Polymer.* **2001**, *42*, 7017.
38. Cebe, P.; Runt, J.; *Polymer.* **2001**, *45*, 1923.
39. Yeow, M. L.; Liu, Y. T.; Li K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 2150.
40. Lichtenhan, J.D.; Schwab, J.J.; Reinert, W.A.; *Chem. Innovation.* **2001**, *31*, 3.
41. Guizhi, L.; Wang, L.; Hanli, N.; Pittman, U. C.; *J. of Inorg. Organo. Polym.* **2002**, *11*,123.
42. Lichtenhan, J. D.; Otonari, Y. A.; Carr, M. J. *Macromol.* **1995**, *28*, 8435.
43. Phillips, S. H.; Haddad, T. S.; Tomczak, S. J. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2004**, *8*, 21.
44. Gnanasekaran, D.; Madhavan, K.; Reddy, B. S. R. *J. Sci. Ind. Res.* **2009**, *68*, 437.
45. Ni, Y.; Zheng, S. *Chem. Mater. USA*, **2004**,*16*, 5141.
46. Bizet, S.; Galy, J.; Gérard, J.-F. *Polymer*, **2006**, *47*, 8219.
47. Pielichowski, K.; Njuguna, J.; Janowski, B.; Pielichowski, J., Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-containing nanohybrid polymers. In *Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers*, Springer-Verlag Berlin: Berlin, **2006**; Vol. 201, pp 225-296.
48. Liu, H.; Zheng, S. *Macromol. R. Com.* **2005**, *26*, 196.

49. Lee, A., Lichtenann, D. J. *Macromol.* **1998**, *31*, 4970.
50. Joshi, M.; Butola, B.S.; Simon, G.; Kukaleva, N. *Macromol.* **2006**, *39*, 1839.
51. Zhang, H-x.; Lee, H-y.; Shin, Y-j.; Yoon, K-b.; Noh, S.K.; Lee, D-h. *Polym. Int.* **2007**, *57*, 1351.
52. Breuer, O.; Sundararaj, U. *Polym. Compos.* **2004**, *25*, 630.
53. Kearns, J. C.; R. Shambaugh, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 2079.
54. Qian, D.; Dickey, E. C.; Andrews R.; Rantell T.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2868.
55. Lau, K.-T.; Hui, D. *Comp. Pt. B. Eng.* **2002**, *33*, 263.
56. Thostenson, E. T.; Ren, Z. F., Chou, T. W. *Comp. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 1899.
57. Qian, D.; Wagner, G. J.; Liu, W. K.; Yu, M.-F.; Ruoff, R. S. *Appl. Mech. Rev.* **2002** *55*, 495.
58. Cooper, C. A.; Ravich, D.; Lips, D.; Mayer, J.; Wagner, H. D. *Comp. Sci. Technol.* **2002**, *62*, 1105.
59. Sennett, M.; Welsh, E.; Wright, J. B.; Li, W. Z.; Wen, J. G.; Ren, Z. F. *Appl. Phys. A.* **2003**, *76*, 111.
60. Hadijev, V. G.; Iliev, M. N.; Arepali, S.; Nikolaev, P.; Files, B. S. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3193.
61. Li, F.; Cheng, H. M.; Bai, S.; Su, G.; Dresselhaus, M. S. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 3161.
62. Salvetat, J. P.; Bonard, J. M.; Thomson, N. H.; Kulik, A. J.; Forro, L.; Benoit, W.; Zupiroli, L.; *Appl. Phys. A.* **1999**, *69*, 255.
63. Avouris, P. *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 429.
64. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito R. *Carbon* **2002**, *40*, 2043.
65. Souza Filho, G. A., Fagan B. S. *Química Nova.* **2007**, *30*, 1695.
66. Barros, E. B.; Jorio, A.; Samsonidze, G. G.; Capaz, R. B.; Souza Filho, A. G.; Mendes Filho, J.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Reports.* **2006**, *431*, 261.
67. Biercuk, M. J.; Llaguno, M. C.; Radosavljevic, M.; Hyun, J. K.; Johnson, A. T.; Fischer, J. E. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2767.
68. Zhang, Q.; Lippits, R. D.; Rastogi, S. *Macromol.* **2006**, *39*, 658.
69. Eitan, A.; Jiang, K.; Dukes, D.; Andrews, R.; Schadler, L. S. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3198.
70. Saito, T.; Matsushige, K.; Tanaka, K. *Physica B.* **2002**, *323*, 280.
71. Tucknott R.; Yaliraki, N. S. *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 455.

72. Finegan, I. C.; Tibbetts, G. G. *J. Mater. Sci. Res.* **2001**, *16*, 1668.
73. Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Fukai, Y.; Endo, M.; Yanagisawa, T.; Dresselhaus, M. S. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*, 279.
74. Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 760.
75. Andrews, R.; Jacques, D.; Minot, M.; Rantell, T. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 395.
76. McNally, T.; Potschke, P.; Halley, P.; Murphy, M.; Martin, D.; Bell, S.E.J.; et al. *Polymer.* **2005**, *46*, 8222.
77. Jordan, J.; Jacob, K. I.; Tannenbaum, R.; Sharaf, M. A.; Jasiuk, I. *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **2005**, *393*, 1.
78. Ashton, H. C. The Incorporation of Nanomaterials into Polymer Media. In *Polymer Nanocomposites Handbook*, Gupta, R. K.; Kennel, E.; Kim, K.-J., Eds. CRC Press: Boca Raton, **2008**.
79. Ansari, D. M.; Price, G. J. *Polymer.* **2004**, *45*, 3663.
80. Fermeglia, M.; Ferrone, M.; Pricl, S. *Fluid Phase Equilibria.* **2003**, *212*, 315.
81. Di Lorenzo, N. L.; Errico, M. E.; Avella M. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 2351.
82. Lazzeri, A.; Zebarjad, S. M.; Pracella, M.; Cavalier, K.; Rosa, R. *Polymer.* **2005**, *46*, 827.
83. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons A. M.; Martins J.A.; Zhang, W.; Cruz-Pinto J.; Trindade, T. *Composites: Part B.* **2005**, *36*, 51.
84. Saujana, C.; Imai, Y.; Tateyama, H. *Polym. Bull.* **2003**, *51*, 85.
85. Su, Q.; Feng, M.; Zhang, S.; Jiang, J.; Yang, M. *Polym. Int.* **2007**, *56*, 50.
86. Schaefer, W. D.; Justice R. S. *Macromol.* **2007**, *40*, 8501.
87. Hunter, D.L.; Kamena K. W.; Paul, D. R. *M.R.S bull.* **2007**, *32*, 323.
88. Wan, T.; Chen, L.; Chua, Y. C.; Lu, X. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*, 1381.
89. Kickelbick, G. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 83.
90. Ahmadi, S. J.; Huang, Y. D.; Li, W. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 1919.
91. Park, C.; Park, O.O.; Lim J. G.; Kim H. J. *Polymer.* **2001**, *42*, 7465.
92. Giannelis, E. P. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 29.
93. Gacitua, E. W.; Ballerini, A. A.; Zhang J. *Ciencia y tecnologia.* **2005**, *7*, 259.
94. Balazs, A. C.; Emrick, T.; Russel, T. P. *Science.* **2006**, *304*, 1107.
95. Powell, C. E.; Beall G. W. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2006**, *10*, 73.

96. Cho, J. W.; Paul, D. R. *Polymer*. **2001**, *42*, 1083.
97. Fornes, T. D.; Hunter, D. L.; Paul, D. R. *Macromol.* **2004**, *37*, 1793.
98. Cao, F.; Jana, S. C. *Polymer*. **2007**, *48*, 3790.
99. Srivastava, S. K.; Pramanik, M.; Acharya H. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 471.
100. Ardhyananta, H.; Ismail, H.; Takeichi, T. *J. of Reinf. Plast. and Comp.* **2007**, *26*, 789.
101. Chang, J-H.; Mun, M. K. *Polym. Int.* **2007**, *56*, 57.
102. Osman, M. A.; Rupp, J.E.P.; Suter U. W. *Polymer*. **2005**, *46*, 1653.
103. Zou, Y.; Feng, Y.; Wang, L.; Liu, X.; *Carbon*. **2004**, *42*, 271.
104. Liu, T.; Phang, I. Y.; Shen, L.; Chow, S. Y.; Zhang, W-D.; *Macromol.* **2004**, *37*, 7214.
105. Kanagaraj, S.; Varanda, F. R.; Zhiltsova, T. V.; Oliveira, M. S.A.; Simões J.A.O. *Comp. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 3071.
106. Lee, S H.; Cho, E.; Jeon, S. H., Youn, J. R. *Carbon*. **2007**, *45*, 2810.
107. Li, Y.; Shimizu, H. *Macromol.* **2009**, *42*, 2587.
108. Mather, P. T.; Jeon, H. G.; Romo-Uribe, A.; Haddad, T. S.; Lichtenhan, J. D. *Macromol.* **1999**, *32*, 1194.
109. Huang, J.; Hea, C.; Xiao, Y.; Mya, K. Y.; Dai, J.; Siow, Y. P. *Polymer*. **2003**, *44*, 4491.
110. Misra, R.; Alidedeoglu, A. H.; Jarrett, L. W.; Morgan, S E. *Polymer*. **2009**, *50*, 2906.
111. Sánchez-Soto, M.; Schiraldi, A. D.; Illescas, S. *Euro. Polym J.* **2009**, *45*, 341.
112. Fina, A.; Tabuani, D.; Peijs, T.; Camino, G. *Polymer*. **2009**, *50*, 218.
113. Levi, N.; Czerw, R.; Xing, S.; Iyer, P.; Carroll, L D. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1267.
114. Owens, F. J.; Jayakody, J. R. P.; Greenbaum, S. G. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 1280.
115. Nam, Y. W., Kim, W. N.; Cho, Y. H.; Chae, D. W.; Kim, G. H.; Hong S. P.; Hwang S. S.; Hong S. M. *Macromol. Symp.* **2007**, *249-250*, 478.
116. Chen, G. X.; Li, Y. J.; Shimizu, H. *Carbon*. **2007**, *45*, 2334.
117. Yu, S.; Zheng, W.; Yu, W.; Zhang, Y.; Jiang, Q.; Zhao, Z. *Macromol.* **2009**, *42*, 8870.
118. Zeng, F.; Sun, Y.; Zhou, Y.; Li, Q. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2009**, *17*, 1.
119. Monticelli, O.; Waghmare, P.; Chincarini, A. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 1764.
120. Solvay Solexis, Product Catalogs. <http://www.solvaysolexis.com>. (Acesso dia 28/4/2010).
121. Hybrid Plastics, Product Catalogs. [www.hybridplastics.com/](http://www.hybridplastics.com/) ( Acesso dia 28/4/2010).

122. Bayer Materials Science Brasil, Product Catalogs. [www.bayermaterialscience.com.br/](http://www.bayermaterialscience.com.br/) (Acesso em 28/4/2010).
123. Nakagawa, K.; Ishida, Y. *J. Polym. Sci. Part. B.* **1973**, *11*, 2153.
124. Martins, R. R. *Blendas de elastômeros termoplásticos SEBS e polianilina: preparação e avaliação das propriedades eletromecânicas.* **2008**. 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
125. Souza, Jr. F. G.; Michel, R. C.; Soares, B. G. *Polym. Test.* **2005**, *24*, 998.
126. Yu, W.; Zhao, Z.; Zheng, W.; Long, B.; Jiang, Q.; Li, G.; Ji, X. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49*, 491.
127. Salimi, A.; Yousefi, A. A. *Polym. Test.* **2003**, *22*, 699.
128. Chang, W.-Y.; Fang, T-H.; Lin, Y-C. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2008**, *46*, 949.
129. Latour, M. *Polymer.* **1977**, *18*, 278.
130. Saito, H.; Stuhn, B. *Macromol.* **1994**, *27*, 216.
131. Freire, E.; Bianchi, O.; Forte, C.M.M.; Preto, M.; Monteiro, E.C.E.; Tavares, B.I.M.; *Polym.Eng.Sci.* **2008**, *48*, 1901.
132. Soong, Y S.; Cohen, E. R.; Boyce, C. M. *Polymer.* **2007**, *48*, 1410.
133. Li, G.Z.; Wang, L.; Toghiani, H.; Daulton, L.T.; Pittman, Jr. U.C. *Polymer.* **2002**, *43*, 4167.
134. Kopesky, T E.; Haddad, S.T.; McKinley, H G.; Cohen, E. R. *Polymer.* **2005**, *46*, 4743.
135. Levon, K.; Margolina, A.; Patashinsky, A Z. *Macromol.* **1993**, *26*, 4061.
136. Kota, A. K.; Cipriano, B. H.; Duesterberg, M. K.; Gershon, A. L.; Powell, D.; Raghavan, S. R.; Bruck, H. A. *Macromol.* **2007**, *40*, 7400.
137. Bates, D.M.; Watts, D.G. **2007**, *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications*, John Wiley & Sons, London, 392 pp.
138. Bin, Y.; Kitanaka, M.; Zhu, D.; Matsuo, M. *Macromol.* **2003**, *36*, 6213.
139. Seo, M. K.; Park, S. J. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 44.
140. Meincke, O.; Kaempfer, D.; Weickmann, H.; Friedrich, C.; Vathauer, M.; Warth, H. *Polymer.* **2004**, *45*, 739.
141. Potschke, P.; Fornes, T.D.; Paul, D.R. *Polymer.* **2002**, *43*, 3247.
142. Regev, O.; Elkati, P.N.B.; Loos, J.; Koning, C.E. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 248.
143. Kharchenko, S.B.; Douglas, J.F.; Obrzut, J.; Grulke, E.A.; Migler, K.B. *Nat. Mater.* **2004**, *3(8)*, 564.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)