



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

TRATAMENTO TÉRMICO E MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE NANOTUBOS DE CARBONO

“Compósitos utilizando poliuretano e nanotubos de carbono”

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Crystal Badra Fernandes Rosa (UNIVAP/INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: crystal.badra@gmail.com

Dr. Evaldo José Corat (LAS/CTE/INPE, Orientador)
E-mail: corat@las.inpe.br

COLABORADORES

Dra. Erica Freire Antunes (LAS/INPE)

Julho de 2002

FOLHA DE APROVAÇÃO

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo auxílio financeiro.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, em especial ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações.

Ao orientador Prof. Dr. Evaldo José Corat, pelo conhecimento passado, pela orientação e apoio na realização deste trabalho.

Aos colaboradores, Dra Erica Freire Antunes e Anderson de Oliveira Lobo, pelo conhecimento passado, paciência e ajuda na realização deste trabalho.

TRATAMENTO TÉRMICO E MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE NANOTUBOS DE CARBONO

Crystal Badra Fernandes Rosa¹ (UNIVAP, Bolsista PIBIC/CNPq)

Evaldo José Corat² (LAS/INPE, Orientador)

Erica Freire Antunes e Anderson de Oliveira Lobo (ITA/INPE, Colaboradores)

RESUMO

Desde sua descoberta em 1991 por Iijima, os CNTs têm sido investigados por muitos pesquisadores de todo o mundo. Seu grande comprimento (da ordem de microns) e seu pequeno diâmetro (poucos nanômetros) resultam em uma grande razão de aspecto. Assim sendo, podemos notar que os nanotubos de carbono possuem estruturas únicas, com excelentes propriedades mecânicas e térmicas, e são considerados ideais para reforços para compósitos **estruturais**.

O poliuretano pertence a um grupo de plásticos que aliam as características de elastômero com possibilidade de transformação, devido à grande variação de durezas possíveis de se estabelecer na sua formulação. Possui alta resistência a tração, compressão, abrasão, propagação de rasgos, boa elasticidade ao choque, boa flexibilidade à baixas temperaturas e uma grande capacidade de suportar cargas.

Neste estudo, unimos as características plásticas do poliuretano com as propriedades mecânicas do nanotubo de carbono, a fim de se obter um reforço mecânico.

Neste trabalho, MWCNTs são produzidos por CVD (do inglês, *Chemical Vapor Deposition*) térmico a partir de misturas de cânfora com ferroceno (16%) a 850°C. Os nanotubos foram dispersos em resinas de poliuretano Easy Flo 60 (partes A e B) com ponta de ultrassom. Pudemos verificar que a parte B era mais dispersante que a parte A, então, utilizamos ela para a mistura com o pó de nanotubo.

Os resultados foram obtidos com Análise Dinamo-Mecânica (DMA), Espectroscopia Ramam, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e TGA

¹ Aluno do Curso de Engenharia Aeronáutica e Espaço, UNIVAP. E-mail: crystal@las.inpe.br

² Pesquisador do Laboratório Associado de Sensores e Materiais. E-mail: corat@las.inpe.br

ABSTRACT

Since its Discovery in 1991 by Iijima, the carbon nanotubes (CNTs) has been investigated by many researchers in the whole world. Its large length (in order of microns) and its small diameter (few nanometers) results in a high aspect ratio. We can note that the carbon nanotubes have a unique structure, with excellent mechanical and thermal properties, and they are ideal for strengthening structures composites.

The polyurethane belongs to a group of plastics that combine the elastomer with some possibility of transformation, due the large hardness variation possible to establish in your formulation. Has high tensile strength, compression, abrasion, propagation of tears, good elasticity to the shock, good flexibility at low temperatures and a great ability to carry loads.

In this work, unite the characteristics of polyurethane plastic with the mechanical properties of carbon nanotubes in order to obtain a mechanical reinforcement.

The MWCNTs are produced by CVD (Chemical Vapour Deposition) heat from mixtures of camphor with ferrocene (16%) to 850°C. The nanotubes were dispersed in polyurethane resins Easy Flo 60 (parts A and B) with the ultrasound tip. We found that the B was more dispersant than part A, then use it to mix with the powder of nanotubes.

The results were obtained with Dinamo-Mechanical Analysis (DMA), Ramam Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and TGA.

SUMÁRIO

COMENTÁRIOS INICIAIS

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Nanotubos de carbono e nanofilamentos

2.2 Poliuretano

2.3 Poliuretano + Nanotubos de Carbono

2.4 Caracterização

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Processo de preparação dos nanotubos de carbono

3.2 Preparação dos moldes de silicone

3.3 Mistura poliuretano + nanotubos de carbono

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

CAPÍTULO 5 – REFERENCIAS

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

O poliuretano (PU) é um dos mais versáteis materiais nos dias de hoje. Ele é comumente usado em revestimentos, adesivos, elastômeros termoplásticos e compósitos. PU geralmente consiste de um segmento macio que tem um elevado peso molecular e um segmento duro que é composto de diisocianato e baixo peso molecular. O mais importante feito da estrutura de poliuretano é a separação microfásica decorrente da incompatibilidade termodinâmica dos segmentos. A modificação do poliuretano foca principalmente nas propriedades mecânicas e estabilidade térmica. Em geral, existem duas abordagens: a primeira é modificar a estrutura molecular do poliuretano modificando três dos seus blocos principais: polioliol, diisocianato, e a cadeia de extensão. O tipo polioliol desempenha um papel muito importante nas propriedades do poliuretano.

Nanotubos de carbono são ideais para reforços devido sua alta razão de aspecto, excelente força mecânica, condutividade elétrica e térmica e estabilidade térmica¹¹.

Comparado ao carbono convencional, fibras de carbono ou fibra de vidro, os nanotubos de carbono cheios de compostos poliméricos são facilmente processados devido seu pequeno diâmetro. Estes materiais podem manter as propriedades da matriz polimérica (elasticidade, força e módulo) com a funcionalidade adicional de excepcional alta condutividade elétrica e térmica. Os polímeros de nanotubos de carbono abrem oportunidades para novos materiais multi-funcionais com ampla aplicação comercial. As maiores mudanças encontradas são a dispersão uniforme dos nanotubos de carbono na matriz polimérica sem aglomerados e a melhoria da adesão da interface.

CAPITULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é descrito um breve histórico dos nanotubos de carbono, aspectos básicos sobre sua estrutura e nomenclatura usualmente utilizadas. Uma breve descrição sobre a mistura NTC + PU e os métodos de obtenção de resultados também será abordada.

2.1. Nanotubos de Carbono e Nanofilamentos

O carbono é um elemento impressionante, sobretudo, em relação às suas ligações químicas. Quanto átomos de carbono se ligam entre si, compostos como estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser gerados, como é o caso do grafite e do diamante. Tal elemento, pode ainda, formar estruturas fechadas, contendo dezenas de átomos, como é o caso dos *fulerenos* e *nanotubos de carbono* (NTC)¹ O elemento carbono pode ainda se ligar a outros elementos, levando a uma formação de uma infinidade de compostos. Este comportamento se deve as diferentes hibridizações que o carbono pode assumir (sp^3 , sp^2 e sp).

Kroto e colaboradores² surpreenderam, em 1985, sintetizando os fulerenos. A arquitetura do carbono sp^2 e defeitos topológicos fornecem as condições necessárias para que as camadas planas da grafite sejam fechadas¹. Desta maneira, o caráter nominal da hibridização dos átomos de carbono dos fulerenos seria sp^2 .

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fulerenos, incentivou uma grande investida na busca de outras estruturas fechadas de carbono, de maneira, que em 1991, Sumio Iijima³, apresentou um novo tipo de estrutura finita de carbono, a qual chamou de nanotubos de carbono, devido sua morfologia tubular com dimensões nanométricas. Os NTC's são nanoestruturas cilíndricas com diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimentos da ordem de microns, levando a grandes razões comprimento/diâmetro.

Os NTC apresentam propriedades especiais devido à combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia. A constituição básica do retículo do nanotubo é as

ligações covalentes C-C, como nas camadas do grafite. Portanto, nos nanotubos o carbono também se encontraria com uma hibridização nominal sp^2 ⁴. Devido às suas características únicas, os NTC provocaram uma grande euforia nos pesquisadores que trabalham na área de química e física de materiais como pode ser verificado pelo crescimento exponencial do número de publicações científicas anuais, relacionadas a tais nanoestruturas, desde sua descoberta.

Os NTC podem ser divididos em duas categorias: (i) nanotubos de parede única ou simples (SWCNT, do inglês *single-wall carbon nanotubes*), que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite, e (ii) nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi-walled carbon nanotubes*), que são constituídos de vários cilindros concêntricos de grafite, espaçados a de 0,34-0,36 nm um do outro⁵. Tal espaçamento é levemente superior à distância interplanar do grafite. Os cilindros de carbono podem ser encontrados com pontas fechadas ou abertas.

Os nanotubos de carbono seriam formados a partir de uma camada de grafite (grafeno) que se enrola, produzindo cilindros perfeitos (Fig. 1). A força motriz para a formação de nanoestruturas fechadas de carbono tem sido atribuída à instabilidade do grafite em dimensões de poucos nanômetros, provocada pela alta energia das ligações erráticas (*dangling bonds*) em átomos periféricos⁴. Desta maneira, a eliminação de tais ligações seria alcançada com o fechamento da estrutura.

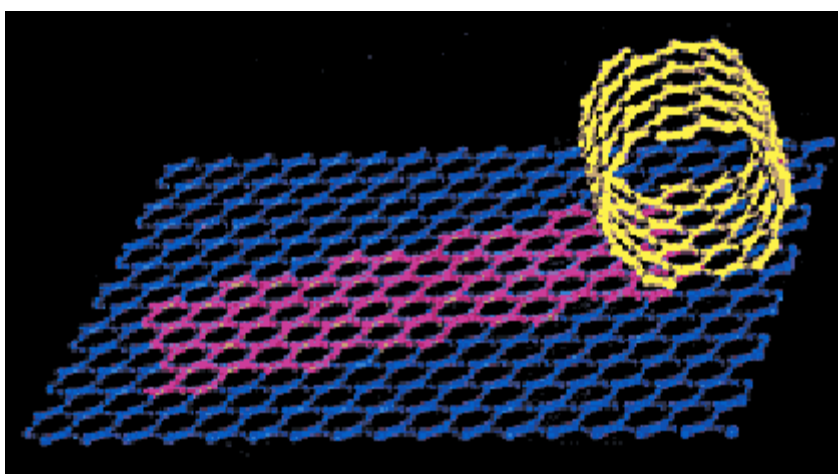


Figura 1: Representação esquemática de uma camada de grafite (*grafeno*) que origina um nanotubo⁶

Existem várias possibilidades de direção para a camada de grafite enrolar, gerando um nanotubo. Desta maneira, os nanotubos são definidos por um vetor e um ângulo quiral. O vetor quiral C_h é definido pela Equação 1:

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

Onde a_1 e a_2 são vetores unitários do retículo do grafeno (Figura 2a) e n e m são números inteiros (direção x e y na camada de grafeno).

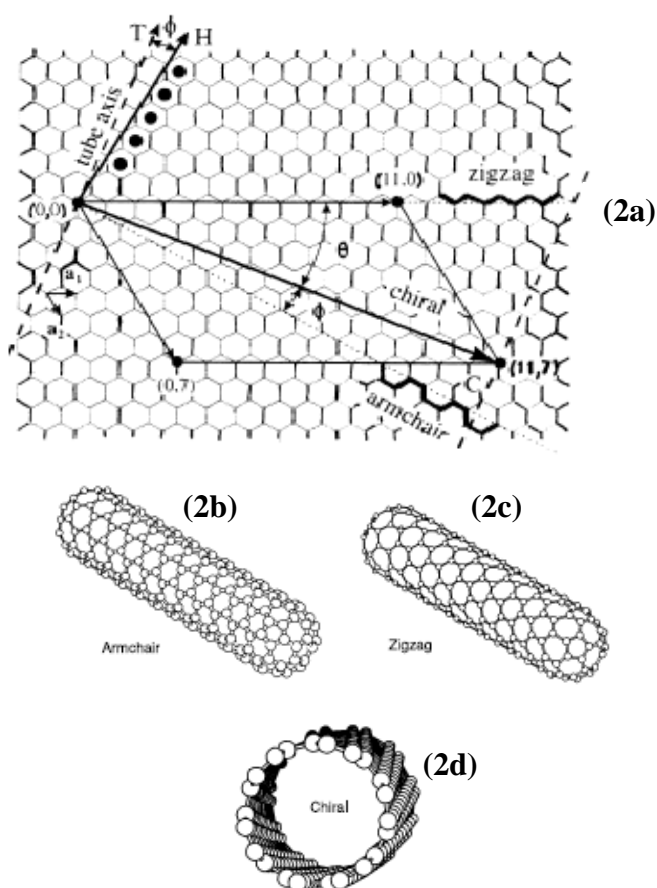


Figura 2: (a) Camada de grafeno mostrando vetor quiral C_h e ângulo quiral θ^5 . (b) Modelo de SWCNT *armchair*, (c) modelo de SWCNT *zigzag* e (d) modelos de SWCNT quiral⁷.

O ângulo quiral é definido pela Equação 2:

$$\theta = \arctan \left(\frac{-\sqrt{3}m}{2n+m} \right), 0 \leq \theta \leq 30^\circ \quad (2)$$

O vetor quiral C_h conecta dois sítios cristalograficamente equivalentes sobre a camada 2D do grafeno. O ângulo quiral é o ângulo em relação à direção zigzag. Cada par (n,m) (Fig 2^a) gera um modo diferente da camada de grafite se enrolar, levando a um nanotubo de certa quiralidade (ângulo quiral). Caso limites aparecem quando $n = m \neq 0$, formando tubos *armchair* (Fig. 2b) e quando $n \neq 0$ e $m = 0$, formando tubos zigzag (Fig. 2c). Tubos quirais (Fig. 2d) são formados nas demais combinações de n e m , na qual a direção do vetor quiral difere daquelas dos eixos de simetria, sendo que os átomos equivalentes da cela unitária são alinhados sobre uma espiral ¹.

A diversidade de combinações de configuração $(n, m, \text{ e } \theta)$, realmente, é encontrada na prática e nenhum tipo particular de tubo é preferencialmente formado. Em nanotubos de paredes múltiplas, cada um dos cilindros pode possuir natureza distinta, sendo *armchair*, *zigzag* ou quiral.

As propriedades dos SWNT são fortemente influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, principalmente, as propriedades eletrônicas, pois a maneira com que a camada de grafite foi enrolada, influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas. Desta maneira, os nanotubos apresentam comportamento metálico ou semicondutor, dependendo da sua simetria. Todos os nanotubos *armchair* são metálicos. Aqueles no qual $n - m = 3k$, sendo k um inteiro diferente de zero, são semicondutores com *band gap* muito pequeno (alguns pesquisadores os consideram metálicos). Todos os outros nanotubos são semicondutores⁸. Foi observado que para NTC semicondutores a energia do *band gap* apresenta uma dependência com o inverso do diâmetro dos tubos. *Band gap* de 0,4-1,0 eV pode ser esperado para SWCNT com diâmetros entre 0,6 e 1,6 nm⁹. As propriedades eletrônicas de MWNT perfeitos são muito similares as do SWNT, porque o acoplamento entre os cilindros é fraco (interação de van der Waals).

As propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas fazem dos nanotubos de carbono nanoestruturas fascinantes e atrativas para muitas aplicações, principalmente, no campo de nanotecnologia. Os NTC têm sido utilizados como fonte de elétrons pra *displays* de tela plana, pontas (*tips*) pra microscópio de sonda, estocagem de gás, suporte para catalisadores, na obtenção de membranas para filtração molecular, aditivos para polímeros, sensores, capacitores de alta potencia, resistores quânticos, condutores balísticos, compósitos estruturais, nanopinças, músculos artificiais e estão sendo cotados para próxima geração de dispositivos de eletrônica molecular¹⁰.

Com tantas aplicações almeçadas, torna-se claro que síntese é um fator fundamental para o desenvolvimento da tecnologia ligada aos nanotubos, porque algumas aplicações descritas acima, demandam nanotubos com uniformidade de diâmetro e de quiralidade e ainda, às vezes, requerem grandes quantidades, de boa qualidade (ausência de defeitos estruturais) e alta pureza dos nanotubos. Além disso, uma completa caracterização da estrutura atômica dos nanotubos é essencial para entender as propriedades medidas. A caracterização estrutural também é importante para entender os mecanismos de crescimento e estudar a influência das condições de síntese sobre os nanotubos produzidos.

2.2. Poliuretano

Poliuretano (PU) é qualquer polímero que compreende uma cadeia de unidades orgânicas unidas por ligações uretânicas. É amplamente usado em espumas rígidas e flexíveis, em elastômeros duráveis e em adesivos de alto desempenho, em selantes, em fibras, vedações, gaxetas, preservativos, carpetes e peças de plástico rígido.

A principal reação de produção de poliuretanos tem como reagente4s um diisocianato, disponível nas formas alifáticas ou aromáticas, e um polioliol (como o etileno glicol, 1-4 butanodiol, dietileno glicol, glicerol ou trimetiol propano) ou um polioliol poliéster, na presença de catalisador e de materiais para o controle da estrutura das células (surfactantes), no caso de espumas.

O poliuretano pode ter uma variedade de densidades e de durezas, que mudam de acordo com o tipo de manômero usado e de acordo com a adição ou não de substâncias

modificadoras de propriedades. Os aditivos também podem melhorar a resistência à combustão, a estabilidade química, entre outras propriedades.

Embora as propriedades do poliuretano possam ser determinadas principalmente pela escolha do polioli, o diisocianato também exerce alguma influência. A taxa de cura é influenciada pela reatividade do grupo funcional, e a funcionalidade, pelo grupo de isocianato. As propriedades mecânicas são influenciadas pela funcionalidade e pela forma da molécula. A escolha do diisocianato também afeta a estabilidade do poliuretano à exposição a luz. Os poliuretanos feitos com diisocianato aromáticos amarelam-se à exposição a luz, enquanto aqueles feitos com diisocianatos alifáticos são estáveis.

Surgem poliuretanos mais macios, elásticos e flexíveis quando segmentos de polietilenoglicol difuncionais lineares, normalmente chamados de polióis poliéter, são usados nas ligações uretânicas. Esta estratégia é usada para se fazer fibras elastoméricas similares à Lycra (elastano) e peças de borracha macia, assim como espuma de borracha.

Produtos mais rígidos surgem com o uso de polióis polifuncionais, já que estes criam uma estrutura tridimensional emaranhada. Pode-se obter uma espuma ainda mais rígida com o uso de catalisadores de trimerização, que criam estruturas cíclicas no interior da matriz da espuma. São designadas de espumas de poliisocianurato, e são desejáveis nos produtos de espuma rígida usados na construção civil.

A espuma de poliuretano (inclusive a espuma de borracha) é geralmente feita com a adição de pequenas quantidades de materiais voláteis, chamados de agentes de sopro, à mistura reacional. Tais materiais podem ser substâncias químicas voláteis e simples, como a acetona ou o cloreto de metileno, ou fluorocarbonetos mais sofisticados, que conferem características importantes de desempenho, primariamente a isolamento térmico.

Outra rota comum de se produzir espumas é pela adição de água a um dos líquidos precursores do poliuretano antes que sejam misturados. A água então reage com uma porção do isocianato, dando dióxido de carbono, formando bolhas relativamente uniformes que, com o endurecimento do polímero, formam uma espuma sólida. A presença de água significa que uma pequena parcela das reações resultam em ligações uréia do tipo

-NC(=O)N-, em lugar das ligações uretânicas, de forma que o material resultante deveria ser tecnicamente chamado de poli(uretano-co-uréia).

O controle cuidadoso de propriedades viscoelásticas - pela modificação do catalisador ou dos polióis utilizados, por exemplo - podem levar à formação da chamada *memory foam*, uma espuma que é muito mais macia à temperatura da pele humana do que à temperatura ambiente.

Quanto às espumas, há duas variantes principais: uma na qual a maior parte das "bolhas" da espuma (células) permanece fechada e o gás, preso nestas bolhas; e uma outra que são sistemas que têm, em sua maioria, células abertas, que resultam depois de um estágio crítico no processo de formação da espuma (se as células não se formam ou se se tornam abertas muito cedo, simplesmente não há formação de espuma). Este é um processo vital e importante: se as espumas flexíveis tiverem células fechadas, sua maciez fica severamente comprometida; tem-se a sensação de ser um material pneumático em vez de uma espuma macia; por isso, em palavras mais simples, as espumas flexíveis devem ter células abertas.

Já o oposto é o caso da maioria das espumas rígidas. Aqui, a retenção do gás nas células é desejável, já que o tal gás (especialmente os fluorocarbonetos mencionados anteriormente) dá à espuma sua característica principal: a alta isolamento térmica. Existe ainda uma terceira variante de espuma, chamada de espuma microcelular, que são os materiais elastoméricos rígidos tipicamente encontrados nos revestimentos de volantes de automóveis e em outros componentes automotivos.

2.3 Poliuretano + Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono são ideais para reforços devido sua alta razão de aspecto, excelente força mecânica, condutividade elétrica e térmica e estabilidade térmica¹¹.

Comparado ao carbono convencional, fibras de carbono ou fibra de vidro, os nanotubos de carbono cheios de compostos poliméricos são facilmente processados devido

seu pequeno diâmetro. Estes materiais podem manter as propriedades da matriz polimérica (elasticidade, força e módulo) com a funcionalidade adicional de excepcional alta condutividade elétrica e térmica. Os polímeros de nanotubos de carbono abrem oportunidades para novos materiais multi-funcionais com ampla aplicação comercial. As maiores mudanças encontradas são a dispersão uniforme dos nanotubos de carbono na matriz polimérica sem aglomerados e a melhoria da adesão da interface.

2.4 Caracterização

2.4.1 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica analítica bastante utilizada para caracterização de diferentes materiais carbonosos, tanto para os tipo-grafite quanto para os tipo-diamante. A grande versatilidade de materiais carbonosos surge da forte dependência de suas propriedades em relação à razão de ligações sp^2 (tipo grafite) e sp^3 (tipo diamante). Há muitas formas de carbonos com ligações tipo sp^2 com vários graus de ordenação gráfica, indo desde monocristais de grafite, nanocristais a carbonos vítreos. Além disso, há carbonos amorfos que podem conter uma mistura de sítios sp^3 , sp^2 e até sp^1 , com a possível presença de mais de 60% de hidrogênio. A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito poderosa na caracterização de nanotubos, pois permite uma determinação quase completa de parâmetros estruturais, tais como os índices (n,m) , diâmetro e quiralidade (ângulo quiral), grau de organização estrutural e presença de contaminantes.

Os espectros de MWCNTs são muito semelhantes aos de carbono pirolítico. Todos os materiais gráficos, incluindo os MWCNTs mostram um forte pico na região de 1580cm^{-1} (banda G), que é o modo de primeira ordem, conhecido como E_{2g} . Uma banda adicional próxima a 1350cm^{-1} (banda D), e uma banda pouco intensa em torno de 1620cm^{-1} (banda D'). No espectro Raman de segunda ordem as principais bandas são, 2450cm^{-1} , 2705cm^{-1} (G'), 2945cm^{-1} (D+G), 3176cm^{-1} (2G) e 3244cm^{-1} (2D') com excitação 514.5nm.

Estudos anteriores usando vários comprimentos de onda revelaram que o pico G não dispersa em grafites, grafite nanocristalinos ou carbonos vítreos. O pico G apenas dispersa

em carbonos mais desordenados, onde essa dispersão é proporcional ao grau de desordem. A banda G em grafites não pode dispersar porque é modo de fônon ativo do cristal. Uma outra importante característica do espectro Raman de materiais grafíticos está associada à banda característica de desordem (D), onde a dependência da sua posição com a variação do comprimento de onda do laser é independente do material carbonoso envolvido; ocorre em todos os materiais que contenham carbono sp^2 com certo grau de desordem, tais como filmes de carbono multicomponente, carbono vítreo, grafite pirolítico altamente ordenado dopado com boro, carbono amorfo desordenado e mais recentemente em nanotubos de carbono. Ainda sobre a banda D, o número de onda da mesma se desloca para valores maiores com o aumento da energia de excitação laser.

Cálculos realizados para grafite, usando teoria de grupo, predizem apenas a origem da banda G. As bandas D e D' têm sua origem explicada como processo de segunda ordem, envolvendo a teoria de dupla ressonância. Essa teoria trata das curvas de dispersão de fônons em folhas de grafite (2D). Nos processos de dupla ressonância, a origem da banda D e outros picos menos intensos são explicados por um processo de espalhamento de segunda ordem, onde a intensidade Raman é aumentada por efeito de ressonância em dois processos consecutivos de espalhamento. Num processo de segunda ordem, um elétron com momento \mathbf{k} é (a) primeiro excitado a uma energia $E_i(\mathbf{k})$ pelo fóton incidente; (b) espalhado para um estado $\mathbf{k}+\mathbf{q}$, $E(\mathbf{k}+\mathbf{q})$ e então (c) retroespalhados para o estado \mathbf{k} , $E_f(\mathbf{k})$ e finalmente (d) recombinado com um buraco para produzir o fóton espalhado. Se $\mathbf{k}=\mathbf{q}$, e os estados $E_i(\mathbf{k})$ ou $E_f(\mathbf{k})$ corresponderem a um estado eletrônico real, a intensidade Raman é aumentada pelos dois fatores ressonantes nos denominadores na fórmula de intensidade, e isto é conhecido como processo Raman de dupla ressonância. Na dupla ressonância na Zona de Brillouin bidimensional, os elétrons em torno do ponto K são os relevantes para os processos Raman. Se a energia do laser aumenta, o vetor de onda \mathbf{k} do elétron e o vetor de onda \mathbf{q} do fônon aumentam e, portanto, a energia do fóton espalhado também. Por causa deste fato, o número de onda da banda D varia, ou seja, temos um ramo de fônon dispersivo. A origem da banda D' se deve ao mesmo processo, mas surge com elétrons próximos ao ponto Γ . Embora a teoria de dupla ressonância seja capaz de explicar corretamente o comportamento dispersivo das bandas D e D', o comportamento da intensidade e sua dependência com a energia de excitação ainda não foi esclarecido.

Para efeitos práticos, geralmente utiliza-se a razão ID/IG, ID'/IG e largura das bandas para estimar o grau de cristalinidade dos materiais grafíticos. Quanto mais próximo de zero, maior qualidade cristalina.

2.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) – imagem de elétrons retroespalhados – ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento sólido. Apesar da complexidade dos mecanismos para obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é a sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 – 50 Å) – atualmente existem instrumentos com até 1 nm (10 Å) – enquanto no ótico é de 0,5 µm. Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras.

A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química tornam o MEV uma ferramenta muito importante na análise dos materiais.

O MEV, consiste basicamente da coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostras, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

Dentro da coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo entre 0,3 kV a 30 kV. O feixe gerado passa por lentes

condensadoras que reduzem seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva, existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de $\sim 1\mu\text{m}$ a $\sim 6\mu\text{m}$, dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para micro análise (Fig. 4).

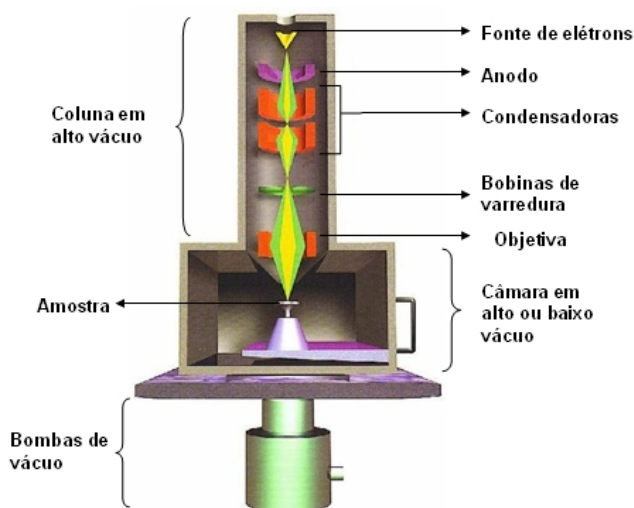


Fig. 4 – Esquema do microscópio eletrônico de varredura

Para formação das imagens (Fig.5), o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na localização dos pontos de varredura no plano x,y com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas pelo detector de elétrons retro espalhados ou pelo detector de elétrons secundários, que estão localizados dentro da câmara de vácuo. Quando a amostra é varrida, a tela do *display* é varrida simultaneamente com correspondência de posições, utilizando as intensidades dos detectores para cada ponto.

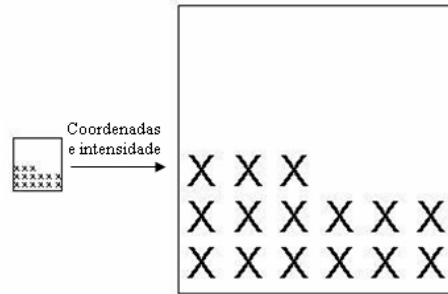


Fig. 5 – Esquema de formação de imagem por microscopia eletrônica (MEV)

Para a análise dos nanotubos de carbono, é necessária microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para medição de diâmetro, mas a microscopia convencional já basta para prévia visualização. Microscopia eletrônica de transmissão é requerida para visualização de estruturas internas dos tubos bem como contagem do número de camadas concêntricas.

2.4.3. Análise Dinamo-Mecânica (DMA)

Análise Dinamo-Mecânica (do inglês *Dynamic Mechanical Analysis*), é uma técnica utilizada para estudar e caracterizar materiais. É utilizado para observar a natureza viscoelástica de polímeros. Dois métodos são comumente usados: 1) Decaimento das oscilações livres. 2) Forçamento das oscilações.

A técnica de livre oscilação envolvem a aplicação de uma força para uma amostra e que lhe faz oscilar, logo após a força é removida. Oscilações forçadas implicam em uma aplicação continuada da força para a amostra. Uma força oscilante é aplicada em uma amostra do material e conseqüentemente a deslocação da amostra é medida. Este método é o mais utilizado hoje. As amostras podem ser sólidas ou líquidas. A maioria dos sólidos são testados por estirpes e aplicado linearmente. Já os líquidos são normalmente testados em cisalhamento.

As amostras deformam sobre a carga, e a partir destas, a rigidez da amostra pode ser determinada, e o módulo de elasticidade da amostra pode ser calculado. Ao medir o tempo no deslocamento, em comparação com a força aplicada, é possível determinar as propriedades de amortecimento do material. O defasamento temporal, é relatado como uma

fase *lag*, que é um ângulo. O amortecimento denominado *tan delta*, é relatado como a tangente da fase *lag*.

Materiais viscoelásticos como polímeros tipicamente existem em dois estados distintos. Eles exibem as propriedades de um vidro (modulo elevado) em baixas temperaturas e as de uma borracha (modulo baixo) em altas temperaturas. Ao digitalizar a temperatura durante um experimento de DMA, esta mudança de estado, o vidro ou a transição de relaxamento alfa, podem ser observadas. A temperatura de transição vítrea (Tg) é frequentemente medido por DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), mas a técnica DMA é mais sensível e os rendimentos são mais facilmente interpretados. O DMA também pode ser usado para investigar a frequência (e, portanto, tempo) dependendo da natureza de transição. Isto é normal quando o grau de dependência é específico para o tipo de transição. Tg tem uma forte dependência de frequência, mas o derretimento da frequência independente DMA também pode resolver transições sub-Tg, como beta, gama, delta e transições, em muitas matérias que a técnica de DSC não é sensível o bastante para ser captado. Além disso, o DMA da valores de módulos.

2.4.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

Análise termogravimétrica é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. O termo TGA é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com Tg, a abreviação da temperatura de transição vítrea. Problemas adicionais podem ocorrer em pesquisas computadorizadas, já que ambas abreviaturas são aceitas pela IUPAC.

Tipicamente curvas de TGA e sua derivada (DTG) são apresentadas como no gráfico 1.

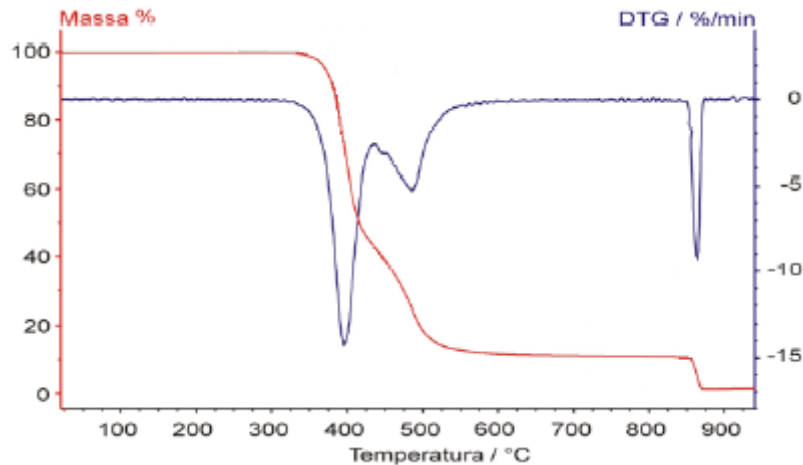


Gráfico 1: Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul)

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa *wt%*, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. É preciso deixar claro que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem refletir na curva de TGA quando a massa inicial é significativamente variada entre experimentos.

Ocasionalmente o peso e a temperatura serão exibidos em função do tempo. Isto permite a verificação aproximada da taxa de aquecimento, mas é menos conveniente para propósitos de comparação com outras curvas.

As curvas de DTG aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. Entretanto, a diferenciação é um grande amplificador, sendo, muitas vezes, aplainada pelo software para gerar um gráfico da derivada. Tais curvas são também de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva da reação. A estequiometria, todavia, é mais legível na representação original.

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. A figura 6 apresenta um desenho detalhado deste instrumento.

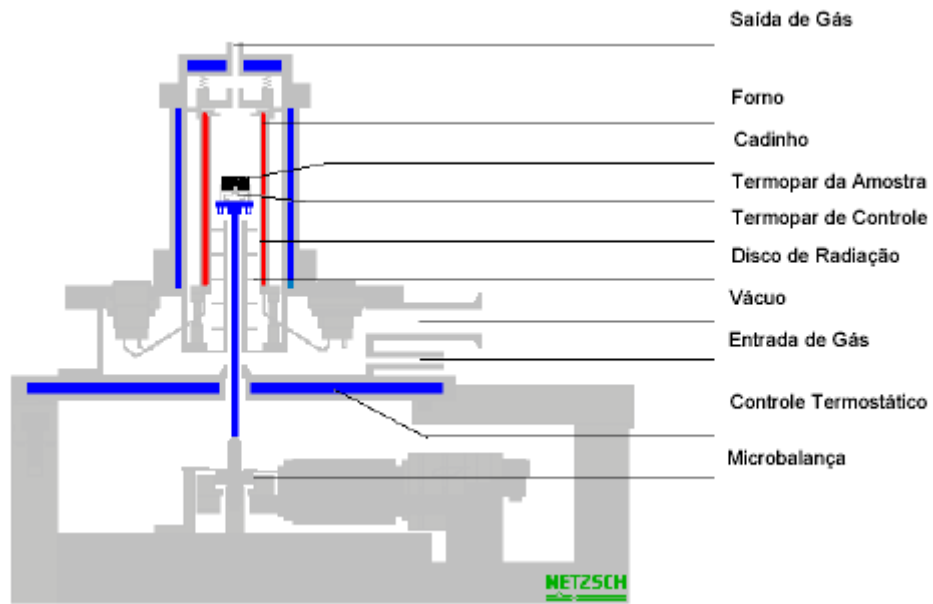


Figura 6: Equipamento utilizado na análise termogravimétrica

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item estão descritos o aparato experimental para o crescimento de MWCNTs e seus parâmetros. Após a etapa de produção de pós de nanotubo, as amostras foram submetidas à tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e ambientes. Os resultados finais foram obtidos por Espectroscopia Raman, Raio-X e Microscopia Eletrônica

3.1 Processo de preparação de nanotubos de carbono

Os métodos de preparação mais utilizados na obtenção de nanotubos de carbono são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química a vapor (CDV – *Chemical Vapour Deposition*). Métodos de descarga por arco e ablação a laser são baseados na condensação de átomos de carbonos gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza. A temperatura de evaporação envolvida em tais processos aproximam-se da temperatura de fusão do grafite, 3000 a 4000 °C. O método de CVD se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente é realizada em temperaturas abaixo de 1000°C, na presença de um catalisador metálico. A técnica CVD pode envolver apenas processos térmicos – utilizado em nosso estudo ou utilizar plasma.

Em nosso trabalho, utilizamos a técnica de CVD térmico adaptando um forno tubular de comprimento útil de 15 cm (Fig.7), para o crescimento de nanotubos de carbono, utilizando misturas de canfora com ferroceno. Considerando que temperaturas maiores de 700°C já produzem nanotubos, a deposição dar-se-á num comprimento de ~20cm para um ajuste de temperatura em 850°C, e de 30cm, para 1000°C no interior do tubo de quartzo, como pode ser observado pelo perfil do forno (Fig. 8), embora a cristalinidade e a morfologia dos nanotubos possa ser afetada nas diversas regiões.

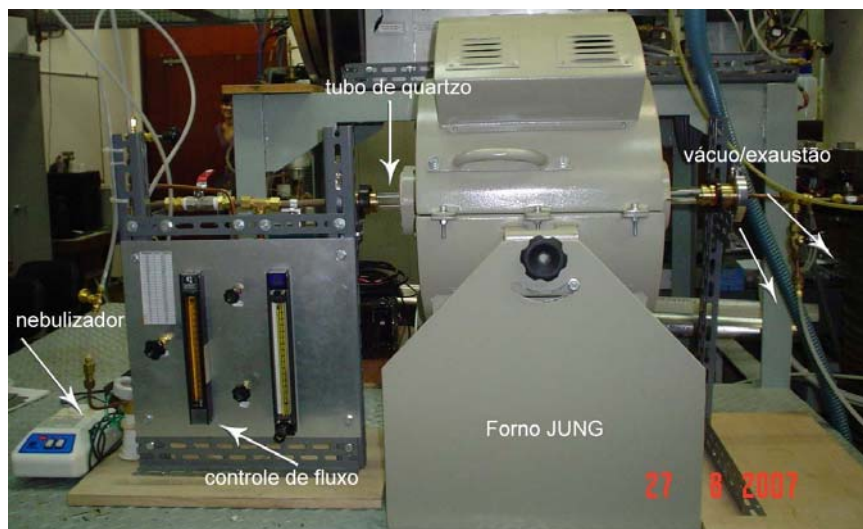


Fig. 7 – Forno tubular para preparação de nanotubos de carbono (JUNG,2004)

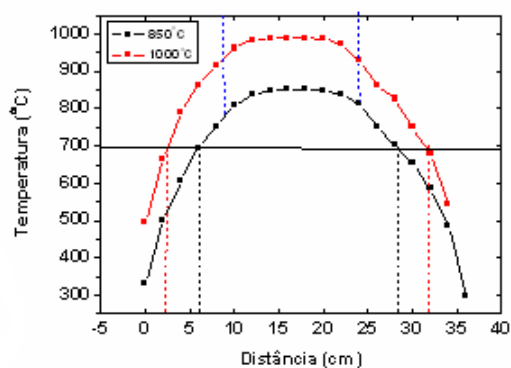


Fig. 8 – Perfil do forno para ajuste de temperatura em 850 e 1000°C

Os parâmetros usados foram:

- Gás: N₂
- Fluxo - limpeza (40): 1000scm
- Fluxo - arraste do catalisador (5): 200scm
- Temperatura: 850°C
- Concentração de Ferroceno na mistura com Cânfora: 16%
- Massa da Mistura: 5g

3.1.1 Tratamento Térmico

As amostras em forma de pó foram inseridas em cadinhos de grafite, submetidas a diferentes temperaturas (1500 e 1800°C) e em diferentes atmosferas (vácuo e nitrogênio) num forno Astro, da Thermal Engineering Inc., resistivo à grafite, pertencente à Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) com temperatura máxima de trabalho 2000°C (Fig. 9).

Os parâmetros usados foram:

- Tempo de Aquecimento do Forno: 2h
- Tempo de Aquecimento das Amostras: 2h
- Temperatura: 1500 e 1800°C
- Atmosfera: Vácuo e Nitrogênio



Fig. 9 – Forno usado para os tratamentos térmicos (Astro, Thermal Engineering)

3.2 Preparação dos moldes de silicone

Para a preparação dos moldes de silicone, foi utilizado uma borracha de silicone bi-componente, vulcanizada por condensação à temperatura ambiente da Moldflex RT 402M.

Esta borracha é particularmente indicada para fabricação de moldes e peças de silicone.

Para garantir a cura perfeita da borracha, os componentes foram homogeneizados por completo antes de serem retirados de suas embalagens originais, afim de evitar que a carga, possivelmente decantada durante o armazenamento, permaneça no fundo da embalagem. Com o material devidamente disperso, a borracha de silicone deve ser processada com 2% do catalisador T Catalyst ou 4% do TK Catalyst, baseados na quantidade total da mistura em peso.

PROPRIEDADES FÍSICAS			
Propriedades	Condições	Unidades	Resultados
Cor			Gelo
Viscosidade Brookfield	25 °C	cPs	19000
Tempo de Elaboração, com 2% T Catalyst até 100.000 mPas	25 °C	Minutos	18
Dureza Shore A, após 24 horas, com 2% T Catalyst	25 °C		27
Tempo de Elaboração, com 2% TK Catalyst até 100.000 mPas	25 °C	Minutos	85
Dureza Shore A, após 24 horas, com 2% TK Catalyst	25 °C		22
Vulcanização Com 2% T Catalyst, após 4 dias e 25 °C/50% umidade relativa			
Densidade (em água)	DIN 53479A, ISO 2781	g/cm ³	1,31
Dureza Shore A	DIN 53505, ISO 868		27
Resistência à tração	DIN 53504 S3, ISO 37	N/mm ²	2,7
Alongamento até ruptura	DIN 53504 S3, ISO 37	%	210
Resistência ao rasgo	ASTM D 624 B	N/mm ²	1,8
Tempo de desmoldagem		Horas	4 - 5

3.3 Mistura do poliuretano com o nanotubo de carbono

Para a mistura, utilizamos resina EasyFlo 60 que consiste em duas partes (A e B) que, depois de misturadas curam rapidamente transformando-se em plásticos de poliuretano resistentes. Como as partes A e B são líquidos de super-baixa viscosidade, são fáceis de misturar, oferecendo excelente penetração e não necessitam de deaeração por vácuo ou fundição por pressão para produzirem peças isentas de bolhas.

Em nosso trabalho, foi utilizado pó de nanotubo, devidamente dispersado (por ponta de ultrassom) nas resinas A e B.

Na primeira parte do trabalho, fizemos testes para saber em qual das partes da resina, o nanotubo seria melhor disperso (parte A ou B).

Abaixo, as quantidades em porcentagem de nanotubo utilizado e a quantidade de resina.

- 0,001% de nanotubo de carbono em 20mL - parte A e B
- 0,01% de nanotubo de carbono em 20mL – parte A e B
- 0,1% de nanotubo de carbono em 20mL – parte A e B
- 1% de nanotubo de carbono em 20mL – parte A e B
- 5% de nanotubo de carbono em 20mL – parte A e B

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resina + NTC

- **PARTE A**



- **PARTE B**



Conforme mostram as figuras, podemos notar que a parte B mostrou melhor dispersão dos nanotubos, portanto, utilizamos a parte A para ser adicionada à parte B já com os nanotubos.

Também notamos, que a porcentagem que melhor apresentou dispersão foi entre 0,1% e 1%, portanto, os testes foram realizados nestas porcentagens.

4.2 Espectroscopia Raman

4.3 TGA

4.4 MEV

4.5 DMA

Infelizmente, os testes ainda estão em processamento na Universidade Federal de Guaratinguetá, sem previsão para ficarem prontos.

CAPITULO V

BIBLIOGRAFIA

- 1) Iijima S. **Helical microtubules of graphite carbon**. Nature 1991; 354 (6348): 56-8
- 2) Dai H. **Carbon nanotubes: opportunities and challenges**. Surf Sci 2002; 500:218-41
- 3) Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T. **Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites**. Appl Phys Lett 2000; 76(20): 2868-70
- 4) Wagner HD, Lourie O, Feldman Y, Tenne R. **Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix**. Appl Phys Lett 1998; 72(2): 188-90
- 5) Trans SJ, Vershueren ARM, Dekker C. **Room-temperature transistor based on a single nanotube**. Nature 1998; 393:49-52
- 6) Yakobson BI, Smalley RE. **Fullerene nanotubes: C_{1,000,000} and beyond**. Am Sci 1997; 85:324-37
- 7) Wei Huang, Yao Wang, Guohua Luo, Fei Wei. **99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing**. Carbon 41 (2003); 2585-2590
- 8) Shelimov KB, Esenaliev RO, Rinzler AG. **Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration**. Chem. Phys Lett 1998; 282(5): 429-34

- 9) Shimoda H, Fleming L, Horton K. **Formation of macroscopically ordered carbon nanotube membranes by self-assembly.** Physica B 2002; 323(1-4): 135-6
- 10) Yudaska M, Zhang M, Jabs C. **Effect of an organic polymer in purification and cutting of sigle-wall carbon nanotubes.** Appl Phys A 2000; 71(4): 449-51
- 11) Holzinger M, Hirsch A, Bernier P. **New purification method for single-wall carbon nanotubes (SWNTs).** Appl Phys A 2000; 70(5): 599-602
- 12) Abatemarco T, Stickel J, Belfort J. **Fractionation of mutiwalled carbon nanotubes by cascade membrane microfiltration.** J Phys Chem B 1999; 103(18): 3534-8
- 13) Sato Y, Ogawa T, Motomiya K. **Purification of MWCNTs combining wet griding, hydrothermal treatment, and oxidation.** J Phys Chem B 2001-2002; 105(17): 3387-92
- 14) Dillon AC, Jones M, Bekkedahl T. **Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes.** Nature 1997;386:377-9.
- 15) Ajayan, P.M. **Nanotubes from carbo.** Chem. Rev. v.99, n7, 1999
- 16) Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C. **Science of fullerenes and carbon nanotubos.** New York: Academic Press, 1996.
- 17) Kroto, H.W., Heath, J.R, O'Brien, Curl. **C-60-buckminsterfullerene.** Nature, v.318, p.162-163, 1985.