

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

COMPORTAMENTO ELÉTRICO DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM  
COPOLÍMEROS EM BLOCO E NANOTUBOS DE CARBONO

João Paulo Ferreira Santos

São Carlos  
2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**COMPORTAMENTO ELÉTRICO DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM  
COPOLÍMEROS EM BLOCO E NANOTUBOS DE CARBONO**

João Paulo Ferreira Santos

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Rosario Elida Suman Bretas

Agencias Financiadoras: FAPESP - Processos 2014/17597-2 e 2015/09924-6  
CNPq - Processo 141456/2013-2

São Carlos  
2017



*“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino.” (Leonardo Da Vinci)*

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2010).

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2013).



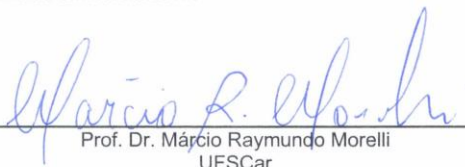


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato João Paulo Ferreira Santos, realizada em 23/06/2017:

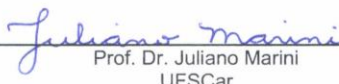


---

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
UFSCar

---

Profa. Dra. Rosário Elida Suman Bretas  
UFSCar



---

Prof. Dr. Juliano Marini  
UFSCar



---

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior  
UFSCar



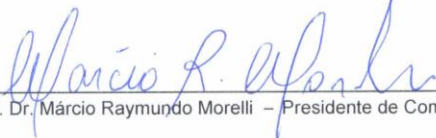
---

Profa. Dra. Aline Bruna da Silva  
CEFET-MG

---

Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho  
UEPG

Certifico que a sessão de Defesa realizou-se com a participação à distância do membro Benjamim de Melo Carvalho e da Orientadora Rosário Elida Suman Bretas e, depois das arguições e deliberações realizadas, os participantes à distância estão de acordo com o conteúdo do Parecer da Comissão Julgadora redigido neste Relatório de Defesa.



---

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli – Presidente de Comissão Julgadora





## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por permitir que eu vivesse até este momento, que me apresenta situações diárias e me desafia a ser uma pessoa melhor a cada dia.

A professora Dra. Rosario E. S. Bretas pela orientação, amizade, apoio e incentivo a realização deste projeto. Sua dedicação e competência para pesquisa ajudam a construir a ciência brasileira. Suas virtudes inspiram a todos os seus alunos.

Aos meus pais que sempre me deram suporte e incentivo a enfrentar as dificuldades desta vida. Suas virtudes me inspiram e, sem dúvida, são fundamentais para o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao amigo e aluno de iniciação científica Guilherme H. F. Melo pelo convívio e ajuda na realização deste projeto.

Aos demais colegas do grupo de pesquisa, pelo convívio e amizade durante todo o período de doutorado.

Aos demais colegas, técnicos, professores e pesquisadores do Departamento de Engenharia de Materiais que diariamente contribuem para o aprendizado de centenas de pessoas.

Aos meus atuais colegas professores e alunos da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela amizade, conselhos e incentivos na etapa final do meu doutorado.

A todos os meus familiares que sempre estiveram presentes em minha vida, me incentivando e se preocupando com a minha pessoa.

Aos processos 2014/17597-2 e 2015/09924-6, da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelas bolsas e recursos concedidos para realização desta pesquisa.

Ao processo 141456/2013-2, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa e recursos concedidos para realização desta pesquisa.

A Kraton Polymers pela doação dos copolímeros SBS e SEBS empregados neste trabalho.

A profa. Dra. Katja Loos e a sua equipe, da Universidade de Groningen, Holanda, pela parceria de pesquisa durante a etapa de doutorado sanduíche.

Ao professor Dr. Marcelo Orlandi da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) pela disponibilidade do uso dos equipamentos de medidas elétricas de condutividade DC.

Ao professor Dr. U. Sundararaj, da Universidade de Calgary, Canadá, e seu aluno de pós doutorado M. Arjmand pela parceria e ajuda nas medidas elétricas.

Ao Professor Dr. Edson Roberto Leite, do LIEC-UFSCar, e aos seus alunos de doutorado Renata Sala e William Leonel, pela ajuda na realização das medidas de SAXS.

Ao professor Dr. José Eiras da UFSCar e seu aluno de doutorado André Gonçalves pela ajuda na realização das medidas de AFM.

## RESUMO

Neste trabalho de doutorado foram obtidos nanocompósitos poliméricos condutores (NPCs) baseados em copolímeros em bloco e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). Dois dos copolímeros utilizados são comerciais: os triblocos poliestireno-b-polibutadieno-b-poliestireno (SBS), e o poliestireno-b-poli(etileno-butileno)-b-poliestireno (SEBS). O outro copolímero foi sintetizado: o poliestireno-b-poli(difluoreto de vinilideno) (PS-b-PVDF). Três sistemas copolímero em bloco/MWCNT foram então obtidos e estudados com objetivos específicos. Para o primeiro sistema, SBS/MWCNT, o objetivo foi o de avaliar e comparar a influência do processamento na condutividade elétrica dos nanocompósitos. Para o segundo sistema, SEBS/MWCNT, o objetivo foi o de avaliar a influência da enxertia de PS nos MWCNT nas condutividades dos nanocompósitos. Para o terceiro sistema, PS-b-PVDF/MWCNT, o objetivo foi o de avaliar a influência da matriz polimérica na condutividade elétrica. Os nanocompósitos tiveram suas propriedades elétricas avaliadas por medidas de condutividade elétrica DC e por espectroscopia de impedância AC; tiveram suas morfologias avaliadas por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica, e suas estruturas avaliadas por raios X de baixo ângulo (SAXS). Os resultados mostraram que as maiores condutividades elétricas e menores limites de percolação foram obtidos para os nanocompósitos SBS/MWCNT processados por mistura por solução em relação aos obtidos por mistura no estado fundido; para os nanocompósitos SEBS/MWCNT com MWCNT enxertados com PS em relação aos não enxertados; para os nanocompósitos do copolímero PS-b-PVDF/MWCNT, em relação aos do homopolímero, PVDF/ MWCNT. Desta maneira, ficou demonstrado que tanto a modificação do processo, quanto da carga, quanto da matriz podem induzir a diferentes estruturações do material e podem ser meios favoráveis para controle da condutividade elétrica de NPCs baseados em copolímeros em bloco e MWCNT.

**Palavras-chave:** Copolímeros em bloco; Nanotubos de carbono; Nanocompósitos.



## ELECTRICAL BEHAVIOR OF NANOCOMPOSITES BASED ON BLOCK COPOLYMERS AND CARBON NANOTUBES

### ABSTRACT

In this work conductive polymer nanocomposites (CPNs) based on block copolymers and multi walled carbon nanotubes (MWCNT) were obtained. Two of the copolymers were commercial: polystyrene-b-polybutadiene-b-polystyrene (SBS), and polystyrene-b-poly(ethylene-butylene)-b-polystyrene (SEBS). The other copolymer was synthesized: polystyrene-b-poly(vinylidene fluoride) (PS-b-PVDF). Three systems of block copolymer/MWCNT were then obtained and studied for specific purposes. The SBS/MWCNT was produced using two routes: the solution and melt mixing. The influence of the processing conditions on the structure and on the electrical conductivity of these nanocomposites were evaluated and compared. For the second system, SEBS/MWCNT, the aim was evaluate the influence of the grafting of MWCNT with PS on the conductivity of the nanocomposites. For the third system, PS-b-PVDF/MWCNT, the aim was to evaluate the influence of the polymer matrix on the conductivity of the nanocomposites. The nanocomposites had their electrical properties evaluated by measurements of DC electrical conductivity and AC impedance spectroscopy. Their morphologies were evaluated by atomic force microscopy (AFM) and electron microscopy; and their structures were analyzed by small angle X ray scattering (SAXS). The results showed that the higher electrical conductivities and the lower percolation thresholds were obtained for the SBS/MWCNT nanocomposites obtained by the solution technique. The SEBS/MWCNT nanocomposites with PS grafted on MWCNT had higher conductivity than the non-grafted systems. The nanocomposites PS-b-PVDF/MWCNT had also better conductivities than the PVDF/MWCNT. Therefore, it was shown that both the modification of the processing, as well as the filler and the matrix are suitable approaches to control the structures and the electrical conductivity of CPNs based on MWCNT and block copolymers.

**Keywords:** Block copolymers; Carbon nanotubes; Nanocomposites.



## PUBLICAÇÕES

1. SANTOS, JOÃO PAULO FERREIRA; DA SILVA, ALINE BRUNA; SUNDARARAJ, UTTANDARAMAN; BRETAS, ROSARIO E.S. Novel electrical conductive hybrid nanostructures based on PA 6/MWCNT COOH electrospun nanofibers and anchored MWCNT COOH. *Polymer Engineering and Science*, v. 55, p. 1263-1472, 2015.
2. SANTOS, JOÃO; SILVA, A. B; SUNDARARAJ, U; BRETAS, R. E. S. High-surface-area and high-porosity conductive nanostructures. *Society of Plastics Engineers*, 12 jun. 2015.
3. SANTOS, J.; SILVA, A.; BRETAS, R. Using the carbon nanotube (CNT)/CNT interaction to obtain hybrid conductive nanostructures. In: *PROCEEDINGS OF PPS30: The 30th International Conference of the Polymer Processing Society - Conference Papers*, Cleveland. p. 070021, 2015.
4. NETO, W.; SANTOS, JOÃO.; AVÉROUS, L.; SCHLATTER, G.; BRETAS, ROSARIO. Composites structures for bone tissue reconstruction In: *PROCEEDINGS OF PPS30: The 30th International Conference of the Polymer Processing Society; Conference Papers*, Cleveland. p.070013, 2015.
5. SANTOS, JOÃO; BRETAS, R. E. S. Effect of polymer matrix on rheological and electrical percolation threshold of MWCNT. In: *Polymer Processing Society - Regional Conference 2015*, 2015, Graz - Austria. *Polymer Processing Society - Regional Conference 2015*, 2015.
6. MELLO, G. H. F.; Santos JPF; ARJMAND, M.; SUNDARARAJ, UTTANDARAMAN; BRETAS, R. E. S. Nanoestruturas baseadas em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio e nanofibras: efeito do

catalisador na condutividade elétrica In: 13 Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPOL, Natal – RN, 2015.

7. MELLO, G. H. F.; Santos JPF; BRETAS, R. E. S. INFLUÊNCIA DO COLETOR E DO TRATAMENTO TERMICO NA ESTRUTURA DE NANOFIBRAS ELETROFIADAS DE  $\text{BiFeO}_3$  In: 22 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, 2016, Natal - RN. Anais do 22 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, 2016.

#### **Artigos submetidos para publicação**

8. SANTOS, JOÃO PAULO FERREIRA; MELO, GUILHERME HENRIQUE FRANÇA; GONÇALVES, ANDRÉ; EIRAS, JOSÉ; BRETAS, ROSARIO E.S. Influence of the processing parameters on the self-assembly, broadband electrical and mechanical properties of SBS/MWCNT nanocomposites. Part I: Domains structure, 2017.

9. SANTOS, JOÃO PAULO FERREIRA; MELO, GUILHERME HENRIQUE FRANÇA; BRETAS, ROSARIO E.S. Influence of the processing parameters on the self-assembly, broadband electrical and mechanical properties of SBS/MWCNT nanocomposites. Part II: Correlation between morphology and electrical and mechanical properties, 2017.



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
SÍMBOLOS E ABREVIACIONES	xxvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações gerais	1
1.2 Objetivos	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Nanocompósitos Poliméricos Condutores	5
2.2 Condutividade elétrica DC	8
2.3 Condutividade elétrica AC	11
2.4 Nanotubos de Carbono	13
2.5 Percolação Elétrica	16
2.5.1 Modelos para estimativa do limite de percolação elétrica	19
2.5.2 Arranjos de MWCNT e a percolação elétrica	20
2.5.2.1 Dispersão	21
2.5.2.2 Distribuição	22
2.5.2.3 Alinhamento	24
2.5.3 Fatores que influenciam no limite de percolação	24
2.5.3.1 Matriz polimérica	24
2.5.3.2 Estrutura e propriedades dos MWCNT	25
2.5.3.3 Processamento dos NPCs	26
2.5.3.3.1 Mistura por solução	27
2.5.3.3.2 Mistura no estado fundido	28
2.5.3.3.3 Polimerização <i>in situ</i>	28

2.5.4 Circuito elétrico equivalente de um NPC	28
2.6 Copolímeros em Bloco	31
2.6.1 Elastômeros Termoplásticos	33
2.6.2 Auto-organização de copolímeros em bloco	35
2.6.3 Caracterização da regularidade de copolímeros em bloco por SAXS	38
2.6.4 Nanocompósitos com base em TPEs e MWCNT	40
2.7 Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP)	42
2.8 Enxertia de polímeros em nanotubos de carbono	44
2.9 Copolímeros em bloco baseados em PVDF	47
2.10 Conclusões Parciais	51
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Materiais	53
3.1.1 MWCNT	53
3.1.2 SBS	53
3.1.3 SEBS	54
3.1.4 PVDF	55
3.1.5 Solventes e Reagentes	55
3.2 Métodos	56
3.2.1 Caracterização Inicial dos MWCNT	58
3.2.1.1 Morfologia	58
3.2.1.2 Caracterização Estrutural	58
3.2.1.3 Estabilidade térmica	58
3.2.2 Sistema SBS/MWCNT	59
3.2.2.1 Caracterização Inicial do SBS	59
3.2.2.1.1 Massa molar e polidispersividade	59
3.2.2.1.2 Comportamento Térmico	59
3.2.2.2 Preparação dos Nanocompósitos	59
3.2.2.2.1 Moagem e Secagem	59
3.2.2.1.2 Seleção das concentrações de MWCNT	59
3.2.2.1.3 Mistura no estado fundido	60
3.2.2.1.4 Mistura por Solução	62

3.2.2.3 Caracterização dos Nanocompósitos	62
3.2.2.3.1 Condutividade DC	62
3.2.2.3.2 Impedância AC	63
3.2.2.3.3 Caracterização de propriedades reológicas viscoelásticas	64
3.2.2.3.4 Caracterização de Propriedades Mecânicas	65
3.2.2.3.5 Caracterização Estrutural – SAXS	66
3.2.2.3.6 Caracterização Morfológica	66
3.2.2.3.6.1 Microscopia Óptica	66
3.2.2.3.6.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)	66
3.2.2.3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão	67
3.2.3 Sistema SEBS/MWCNT	68
3.2.3.1 Enxertia de PS nos MWCNT	68
3.2.3.1.1 Síntese de PS-Br	68
3.2.3.1.2 Modificação de PS-Br para PS-N <sub>3</sub>	70
3.2.3.1.3 Purificação dos MWCNT	70
3.2.3.1.4 Enxertia de PS-N <sub>3</sub> nos MWCNT	71
3.2.3.2 Caracterização do SEBS	71
3.2.3.2.1 Massa molar e polidispersividade	71
3.2.3.2.2 Caracterização Estrutural	71
3.2.3.2.3 Comportamento Térmico	72
3.2.3.3 Obtenção dos Nanocompósitos	72
3.2.3.4 Caracterização dos Nanocompósitos	75
3.2.3.4.1 Propriedades Elétricas	75
3.2.3.4.2 Caracterização Estrutural	75
3.2.3.4.3 Caracterização morfológica	75
3.2.4 Sistema PS-b-PVDF/MWCNT	76
3.2.4.1 Síntese do PS-b-PVDF por <i>click chemistry</i>	76
3.2.4.2 Estudo do PS-b-PVDF em condições de equilíbrio	76
3.2.4.3 Preparação dos nanocompósitos	77
3.2.7.4 Caracterização dos Nanocompósitos	78
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
4.1 Caracterização Inicial dos MWCNT	79

4.1.1 Morfologia	79
4.1.2 Caracterização Estrutural	81
4.1.3 Estabilidade térmica	83
4.2 Sistema SBS/MWCNT	84
4.2.1 Caracterização Inicial do SBS	84
4.2.1.1 Massa molar e polidispersividade	84
4.2.1.2 Comportamento Térmico	85
4.2.2 Reometria de Torque	87
4.2.2 Caracterização dos Nanocompósitos	89
4.2.2.1 Propriedades Elétricas	89
4.2.2.1.1 Condutividade DC	89
4.2.2.1.2 Condutividade AC	95
4.2.2.1.3 Permissividade Complexa	102
4.2.2.2 Caracterização de propriedades reológicas viscoelásticas	107
4.2.2.3 Caracterização de Propriedades Mecânicas	110
4.2.2.4 Caracterização Estrutural - SAXS	112
4.2.2.5 Caracterização Morfológica	117
4.2.2.5.1 Microscopia Óptica	117
4.2.2.5.2 Microscopia de Força Atômica	122
4.2.2.5.2.1 Filme de SBS obtido por solução	122
4.2.2.5.2 Caracterização da morfologia dos nanocompósitos obtidos por solução	126
4.2.2.5.1 Nanocompósitos obtidos por fusão	131
4.2.2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão	135
4.3 Sistema SEBS/MWCNT	142
4.3.1 Obtenção dos MWCNT-PS	143
4.3.1.1 Síntese de PS-Br	143
4.3.1.2 Modificação de PS-Br para PS-N <sub>3</sub>	144
4.3.1.4 Enxertia de PS-N <sub>3</sub> nos MWCNT	145
4.3.2 Caracterização do SEBS	148
4.3.2.1 Massa molar e polidispersividade	148
4.2.1.1 Caracterização Estrutural	149

4.3.2.2 Comportamento Térmico	150
4.3.3 Caracterização dos Nanocompósitos	152
4.3.3.1 Condutividade elétrica	152
4.2.2.1.1 Condutividade DC	152
4.2.2.1.2 Condutividade AC	156
4.3.3.2 Caracterização Estrutural	160
4.3.3.3 Caracterização Morfológica	162
4.4 Sistema PS-b-PVDF/MWCNT	167
4.4.1 Síntese do Copolímero	167
4.4.2 Caracterização estrutural do copolímero em condições de equilíbrio	172
4.4.3 Caracterização dos Nanocompósitos	173
4.4.3.1 Condutividade AC	173
4.4.3.2 Caracterização Morfológica	178
5 CONCLUSÕES	181
5.1 Sistema SBS/MWCNT	181
5.2 Sistema SEBS/MWCNT	182
5.3 Sistema PS-b-PVDF/MWCNT	183
6 TRABALHOS FUTUROS	185
6.1 Sistema SBS/MWCNT	185
6.2 Sistema SEBS/MWCNT	186
6.3 Sistema PS-b-PVDF/MWCNT	186
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	187



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Típicas aplicações dos NPCs de acordo com a faixa de condutividades	6
Tabela 2.2 Número de artigos científicos disponíveis no site da <i>Science direct</i> sobre o tema <i>conductive nanocomposites</i> publicados nos últimos 10 anos	8
Tabela 2.3 Propriedades físicas típicas dos MWCNT.	15
Tabela 3.1 Propriedades físicas dos MWCNT NC 7000.	53
Tabela 3.2 Propriedades físicas da resina de SBS D1155B.	54
Tabela 3.3 Propriedades físicas da resina de SEBS G1652.	54
Tabela 3.4 Propriedades físicas da resina de PVDF.	55
Tabela 3.5 Solventes, reagentes e polímeros, suas procedências/fornecedores, fórmulas químicas, massas molares e densidades.	55
Tabela 3.6 Porcentagens em massa de SBS e de MWNCT utilizadas para a preparação dos nanocompósitos.	61
Tabela 3.7 Porcentagens em massa de MWNCT, PS-b-PVDF e de PVDF utilizadas para a preparação dos nanocompósitos.	73
Tabela 3.8 Porcentagens em massa de MWNCT, PS-b-PVDF e de PVDF utilizadas para a preparação dos nanocompósitos.	77
Tabela 4.1 Condutividade DC das amostras em função da concentração de MWCNT.	90
Tabela 4.2 Valores dos parâmetros $\omega_0$ e $s$ .	99
Tabela 4.3 $\alpha$ de $G'(\omega)$ e de $G''(\omega)$ na região de baixas frequências (0,01-0,1Hz).	109
Tabela 4.4 Valores de módulo elástico a 100% ( $E_{100\%}$ ), tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ) e deformação de ruptura ( $\epsilon_r$ ) das amostras.	111
Tabela 4.5 Dados de $q$ e de $d$ obtidos por SAXS das amostras de nanocompósitos.	117
Tabela 4.6 Morfologias e tamanhos de domínios de PS e de PB das amostras avaliadas por AFM.	135
Tabela 4.7 Posições e atribuições das bandas de FTIR.	146

Tabela 4.8 Posições e atribuições das bandas de FTIR típicas do SEBS.	150
Tabela 4.9 Condutividade DC das amostras em função da concentração de MWCNT.	154
Tabela 4.10 Valores dos parâmetros $\omega_0$ e $s$ para os nanocompósitos.	157
Tabela 4.11 $M_n$ , $M_w$ e $M_w/M_n$ para o PS-CH, PVDF- $N_3$ e PS- <i>b</i> -PVDF.	171
Tabela 4.12 Valores dos parâmetros $\omega_0$ e $s$ para os nanocompósitos.	175



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Espectro de condutividades elétricas coberto pelos NPCs.	6
Figura 2.2 Aplicações potenciais de NCPs que requerem diferentes faixas de condutividades elétricas. Em (a) têm-se capacitores, em (b) um trem de pouso de uma aeronave, em (c) e em (d) circuitos eletrônicos e sistemas de controle de aeronaves.	7
Figura 2.3 Representação esquemática de um circuito elétrico simples. A aplicação de uma diferença de potencial $U$ a um material condutor de resistência $R$ , área de seção transversal $A$ e comprimento $L$ faz surgir a corrente elétrica $i$ .	9
Figura 2.4 Estrutura das bandas para materiais condutores, semicondutores e isolantes.	10
Figura 2.5 Representação vetorial de $I(t)$ e de suas componentes capacitiva e resistiva.	12
Figuras 2.6 (a) imagens de MET de MWCNT; (b) representação de um MWCNT.	14
Figura 2.7 Definição do vetor quiral e possíveis quiralidades para um NC.	16
Figura 2.8 Rede percolada de MWCNT em uma matriz polimérica genérica.	17
Figura 2.9 Representação esquemática dos estágios de percolação em um nanocompósito de matriz polimérica: em (a) não se verifica nenhum tipo de percolação; em (b) verifica-se percolação reológica; e em (c) a percolação elétrica. A seta vermelha indica a formação de caminhos de condução.	18
Figura 2.10 Arranjos de diferentes cargas com as mesmas concentrações em um volume de $1\text{mm}^3$ . Em (a) tem-se micropartículas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), em (b) fibras de carbono micrométricas, em (c) lamínas de grafeno e em (d) nanotubos de carbono.	21
Figura 2.11 Possíveis estados de distribuição e de dispersão de	

MWCNT em uma matriz polimérica genérica.	22
Figura 2.12 Rede bidimensional percolada de MWCNT em matriz de UHMWPE.	23
Figura 2.13 Exemplos de modificações superfícies de NC capazes de influenciar na maneira como estes interagem com solventes e matrizes poliméricas. Em (a) têm-se <i>polymer wrapping</i> , em (b) a adsorção física de surfactantes, em (c) a adsorção interna de fulerenos, em (d) a enxertia de oligômeros ou de cadeias poliméricas nas superfícies e em (e) a funcionalização da superfície com grupamentos carboxílicos.	26
Figura 2.14 Circuito elétrico equivalente de um NPC baseado em NC.	29
Figura 2.15 Representação esquemática dos tipos de polarização que podem ocorrer e da variação de $\epsilon'$ e de $\epsilon''$ com a frequência em um material.	30
Figura 2.16 Representação esquemática de possíveis configurações de copolímeros obtidos a partir de dois comonômeros distintos.	31
Figura 2.17 Alguns arranjos estruturais comuns para copolímeros em bloco.	32
Figura 2.18 Estruturas químicas do SBS e do SEBS e representação esquemática da estrutura de blocos rígidos e blocos flexíveis.	34
Figura 2.19 Esquema da automontagem de copolímeros em bloco em domínios com dimensões nanométricas altamente ordenados. O diagrama de fases mostra as condições que geram as diferentes morfologias em copolímeros dibloco. Do centro do diagrama até as duas extremidades observam-se as morfologias lamelares, giróides, cilíndricas com disposição hexagonal e esféricas com disposição cúbica de corpo centrado.	36
Figura 2.20 Efeito da redução de $f$ na curvatura entre os domínios.	37
Figura 2.21 (a) padrão de intensidade para um copolímero em bloco em função do vetor de espalhamento $s$ ; (b) padrão de bidimensional para amostra com regularidade e com orientação preferencial.	40
Figura 2.22 Alguns dos possíveis arranjos obtidos por CRPs: (a)	

moléculas com arquiteturas estelares de dois blocos, (b) arquiteturas super ramificadas, (c) polímeros multifuncionais, (d) enxertia de polímeros na superfície de nanocargas.	43
Figura 2.23 Polimerização radicalar por transferência de átomo.	43
Figura 2.24 Esquema da <i>grafting to</i> de PS em nanotubos de carbono.	46
Figura 2.25 Estrutura química do PVDF.	47
Figura 2.26 Obtenção de PS-b-PVDF-b-PS pela rota do macroiniciador.	49
Figura 2.27 Reação de <i>click</i> do tipo ciclo adição de Huisgen empregada para o <i>click</i> PS com PVDF e obtenção de um copolímero dibloco.	49
Figura 3.1 Fluxograma de desenvolvimento do trabalho.	57
Figura 3.2 Configuração utilizada para medidas de condutividade DC nas amostras resistivas.	63
Figura 3.3 Configuração utilizada para medidas de condutividade DC nas amostras condutoras.	63
Figura 3.3 Esquema do suporte de amostra utilizado para espectroscopia dielétrica. As setas pretas são representações do vetor campo elétrico através da amostra. No interior do retângulo vermelho é destacada a deposição de tinta prata ou ouro para reduzir a resistência de contato entre os eletrodos e a amostra.	64
Figura 3.4 Corpos de prova empregados nos testes de tração uniaxial.	65
Figura 3.5 Esquema da ATRP do estireno.	69
Figura 3.6 Representação esquemática do processo de solução e precipitação.	74
Figura 4.1 Micrografia obtida por MET de MWCNT e distribuição estatística de comprimentos.	79
Figura 4.2 Micrografia obtida por MET de MWCNT e distribuição estatística de diâmetros.	80
Figura 4.3 Espectro obtido por Raman dos MWCNT entre 300 e 3000cm <sup>-1</sup> .	82

Figura 4.4	Análise termogravimétrica dos MWCNT.	84
Figura 4.5	Curva obtida por GPC de amostra da resina de SBS.	85
Figura 4.6	Curva de DSC obtida durante aquecimento da resina de SBS.	86
Figura 4.7	Análise termogravimétrica da resina de SBS.	87
Figura 4.8	Variação do torque (A) e da temperatura (B) durante a mistura no estado fundido do SBS/MWCNT <sub>(0F)</sub> e do SBS/MWCNT <sub>(7,5F)</sub> .	88
Figura 4.9	Condutividade DC dos nanocompósitos obtidos por mistura por solução e por mistura no estado fundido em função da fração volumétrica de MWCNT. Na parte inferior da figura são mostrados os ajustes lineares da lei das potências para condutividade elétrica para as nanocompósitos.	91
Figura 4.10	Esquema de possível estrutura para nanocompósitos obtidos por mistura por solução. A figura (b) ilustra a formação de caminhos de condução a partir do contato direto de agregados de MWCNT.	94
Figura 4.11	Esquema de estrutura para nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido. A figura (e) ilustra a condução por tunelamento entre MWCNT adjacentes.	95
Figura 4.12	Condutividade AC em função da frequência e da concentração de MWCNT.	96
Figura 4.13	Curvas da condutividade AC em função da concentração de MWCNT a diferentes frequências.	101
Figura 4.14	Permissividade real em função da frequência e da concentração de MWCNT.	103
Figura 4.15	$\epsilon'$ em função da fração de MWCNT medidos para as frequências de 0,1 e de 10Hz.	104
Figura 4.16	Permissividade imaginária em função da frequência e da concentração de MWCNT.	106
Figura 4.17	$G'$ e $G''$ em função da frequência de oscilação, a 150°C, para as amostras puras preparadas por solução e por fusão.	107

- Figura 4.18  $G'$  e  $G''$  em função da frequência de oscilação, a  $150^{\circ}\text{C}$ , para os nanocompósitos com 0,5 e com 5%MWCNT (v/v). 108
- Figura 4.19 Curvas de tensão em função da deformação para os nanocompósitos. 111
- Figura 4.20 Espectros de SAXS das amostras SBS/MWCNT obtidas por solução. Em (a): Intensidade versus vetor de espalhamento. Em (b): Padrões de difração bidimensionais. 113
- Figura 4.21 Espectros de SAXS das amostras SBS/MWCNT obtidas por fusão. Em (a): Intensidade versus vetor de espalhamento. Em (b): Padrões de difração bidimensionais. 115
- Figura 4.22 Micrografias ópticas das amostras SBS/MWCNT<sub>(0.0S)</sub> (a), SBS/ MWCNT<sub>(0.05S)</sub> (b), SBS/MWCNT<sub>(0.1S)</sub> (c e e) e SBS/MWCNT<sub>(0.25S)</sub> (d e f). Os círculos brancos da figura (d) indicam regiões claras em relação as suas vizinhanças. 118
- Figura 4.23 Microscopia óptica de amostra SBS/MWCNT<sub>(0.0F)</sub> (a) e SBS/ MWCNT<sub>(0.1F)</sub> (b). 121
- Figura 4.24 Imagem de fase obtida por AFM de amostra preparada por solução e casting de SBS em tolueno e posterior tratamento térmico por 7 dias a  $110^{\circ}\text{C}$ . Em (a) podem ser observados domínios co-contínuos, em (b) lamelas perfuradas, em (c) domínios cilíndricos e em (d) coalescência de domínios. São apresentadas também as distribuições estatísticas de espessura dos domínios de PS e de PB. 123
- Figura 4.25 Imagem de fase obtida por AFM das regiões claras da amostra da figura 4.22 (c). Amostra SBS/MWCNT<sub>(0.1S)</sub>. São apresentadas também as distribuições estatísticas de espessura dos domínios de PS e de PB. Morfologias tipicamente lamelares de PS e de PB são observadas. 127
- Figura 4.26 Imagem de fase obtida por AFM das regiões claras da amostra da figura 4.22 (c). Amostra SBS/MWCNT<sub>(0.1S)</sub>. É apresentada também a distribuição estatística de espessura dos domínios de PS. Os círculos brancos (a) e (b) destacam regiões de cilindros dispostos hexagonalmente e coalescência de domínios cilíndricos, 128

respectivamente.

- Figura 4.27 Imagem de fase obtida por AFM das regiões escuras da amostra da figura 4.22 (c). 130
- Figura 4.28 Imagem de fase obtida por AFM da amostra de SBS puro, processada por fusão. Podem ser observados domínios lamelares alternados de PS e de PB. São apresentadas também as distribuições estatísticas de espessura dos domínios de PS e de PB. 132
- Figura 4.29 Imagem de fase obtida por AFM da amostra SBS/MWCNT<sub>(0.5F)</sub>, processada por fusão. Podem ser observados domínios lamelares alternados de PS e de PB. São apresentadas também as distribuições estatísticas de espessura dos domínios de PS e de PB. 133
- Figura 4.30 MEV da amostra SBS/MWCNT<sub>(1S)</sub>. 136
- Figura 4.31 MEV da amostra SBS/MWCNT<sub>(1F)</sub>. 137
- Figura 4.32 MET da amostra SBS/MWCNT<sub>(1S)</sub>. 138
- Figura 4.33 MET da amostra SBS/MWCNT<sub>(1F)</sub>. 139
- Figura 4.34 Distribuições estatísticas de comprimentos dos MWCNT nos nanocompósitos processados por solução (a) e por fusão (b). 140
- Figura 4.35 Curva obtida por GPC de amostra da PS-Br. 143
- Figura 4.36 Espectro de RMN<sup>1</sup>H obtido para amostra de PS-Br com indicação dos picos (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>). 144
- Figura 4.37 Espectro de RMN<sup>1</sup>H mostrando o efeito de substituição do grupamento Br pelo grupamento N<sub>3</sub> (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>). 145
- Figura 4.38 Espectro de FTIR obtido para MWCNT, MWCNT\*, MWCNT-PS e PS-N<sub>3</sub>. 146
- Figura 4.39 Comparação entre a dispersão de MWCNT-PS e MWCNT em THF logo após sonicação (figura a) e após 5 min de repouso (figura b). 147
- Figura 4.40 Curva obtida por GPC da amostra de SEBS. Comparação com a curva obtida para o PS-Br. 149
- Figura 4.41 Espectro obtido por FTIR de SEBS entre 400 e 4000cm<sup>-1</sup>. 150
- Figura 4.42 Análise termogravimétrica da resina de SEBS. 151

- Figura 4.43 Curva de DSC obtida durante aquecimento da resina de SEBS. 152
- Figura 4.44 Condutividade DC dos nanocompósitos SEBS/MWCNT e SEBS/MWCNT-PS obtidos por solução e precipitação. Na parte inferior da figura são mostrados os ajustes lineares da lei das potências para condutividade elétrica dos nanocompósitos. 153
- Figura 4.45 Condutividade AC em função da frequência e da concentração de MWCNT. O índice “E” indica as amostras com enxertos de PS. 156
- Figura 4.46 Curvas da condutividade AC em função da concentração de MWCNT a diferentes frequências. 160
- Figura 4.47 (a): Espectros de SAXS de amostra de SEBS puro processada por solução e casting e tratado termicamente. (b): Espectros de SAXS de amostra de SEBS puro processado por solução e precipitação. 161
- Figura 4.48 Imagens de fase obtidas por AFM de amostra preparada por solução e casting de SEBS em THF e posterior tratamento térmico por 7 dias a 110°C. Em (a) podem ser observados domínios na forma de lamelas perfuradas e em (b) domínios cilíndricos. No interior do círculo branco da figura (b) é destacada uma formação de cilindros dispostos hexagonalmente. São apresentadas também as distribuições estatísticas de espessura dos domínios de PS e de Poli(etileno-butileno) com base nas duas micrografias. 163
- Figura 4.49 Imagem de fase obtida por AFM de amostra de SEBS puro preparada por solução e precipitação. 164
- Figura 4.50 Micrografias obtidas por MET das amostras SEBS/MWCNT<sub>(0,5)</sub> (a) e SEBS/MWCNT-PS<sub>(0,5)</sub> (b). As setas vermelhas da micrografia (b) indicam pequenas “pérolas” que podem representar regiões de boa acoplagem MWCNT-matriz. 166
- Figura 4.51 Espectro de RMN<sup>1</sup>H obtido para amostra de PS-CH. (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>). 168
- Figura 4.52 Espectro de RMN<sup>1</sup>H obtido para amostra de PS-N<sub>3</sub>. (300

MHz, CDCl <sub>3</sub> ).	169
Figura 4.53 Espectro de RMN <sup>1</sup> H obtido para amostra de PS-b-PVDF. (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).	170
Figura 4.54 Curva obtida por GPC de amostras do PS-CH, do PVDF-N <sub>3</sub> e do PS-b-PVDF.	171
Figura 4.55 Espectros de SAXS de amostra de PS-b-PVDF puro processada por solução e <i>casting</i> e tratada termicamente a 110°C por dez dias.	172
Figura 4.56 Curva de DSC obtida durante aquecimento da amostra de PS-b-PVDF processada por solução e casting e tratada termicamente a 110°C por dez dias.	173
Figura 4.57 Condutividade AC em função da frequência e da concentração de MWCNT para os nanocompósitos PVDF/MWCNT e PS-b-PVDF/MWCNT.	174
Figura 4.58 Curvas da condutividade AC em função da concentração de MWCNT a diferentes frequências.	177
Figura 4.59 Micrografias obtidas por MET das amostras PVDF/MWCNT <sub>(0,25)</sub> (a) e de PS-b-PVDF/MWCNT <sub>(0,25)</sub> (b).	179



**LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS**

$\phi$	Fração volumétrica da nanocarga
$\phi_c$	Fração volumétrica na concentração de percolação
$\delta$	Parâmetro de solubilidade de Hildebrand
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica do vácuo
$\epsilon'$	Permissividade dielétrica real
$\epsilon''$	Permissividade dielétrica imaginária
$\sigma$	Condutividade elétrica
$\omega$	Frequência de oscilação
$\rho$	Densidade
$\chi$	Parâmetro de interação de Flory Huggins
AC	Corrente alternada
AFM	Microscopia de força atômica
ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomo
BPy	Bipiridina
CRP	Polimerização controlada por radicais
C	Capacitância
DC	Corrente contínua
DMAc	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
E	Campo elétrico
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
$G'$	Módulo de armazenamento
$G''$	Módulo de Perda
GPC	Cromatografia de exclusão por tamanho
HEXS	Cilindros hexagonalmente dispostos
L/D	Razão de aspecto
N	Grau de polimerização

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MM	Massa molar
M <sub>n</sub>	Massa molar numérica média
M <sub>w</sub>	Massa molar ponderal média
MWCNT	Nanotubo de carbono de múltiplas paredes
NC	Nanotubo de carbono
NPC	Nanocompósito polimérico condutor
PA	Poliamida
PAN	Poliacrilonitrila
PB	Polibutadieno
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEO	Poli(óxido de etileno)
PI	Poliisopreno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PS-b-PVDF	Poliestireno-b-poli(difluoreto de vinilideno)
PTFE	Poli(tetrafluoroetileno).
PVDF	Poli(difluoreto de vinilideno)
q	Vetor de espalhamento
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância magnética nuclear do próton hidrogênio
SAXS	Espalhamento de raios X de baixo ângulo
SBS	Poliestireno-b-polibutadieno-b-poliestireno
SEBS	Poliestireno-b-poli(etileno-butileno)-b-poliestireno
SIS	Poliestireno-b-poliisopreno-b-poliestireno
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão cristalina
TPE	Elastômero termoplástico
THF	Tetraidrofurano
TGA	Análise termogravimétrica
UHMWPE	Polietileno de ultra-alto peso molecular

(m/m)%	Fração mássica
(v/v)%	Fração volumétrica
Z	Impedância



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações gerais

O desenvolvimento de materiais capazes de conduzir ou de armazenar energia elétrica tem se tornado um fator cada vez mais crítico para o desenvolvimento econômico e tecnológico do mundo atual. A crescente demanda por fontes de “energia limpa”, o esgotamento de combustíveis fósseis e os crescentes avanços em veículos elétricos e dispositivos eletrônicos portáteis tem criado demanda para o desenvolvimento de dispositivos compactos, de baixo custo e de alto desempenho para condução e para armazenagem de energia elétrica [1][2][3][4].

A introdução de nanopartículas condutoras elétricas, como os nanotubos de carbono, em matrizes poliméricas para formar nanocompósitos poliméricos condutores (NPCs) tem representado uma das estratégias mais promissoras para o desenvolvimento de materiais para estas finalidades e requisitos e, ao mesmo tempo, com menores densidades, melhores processabilidades e menores custos [5][6][7]. Estudos mostram que ao empregar cargas com dimensões nanométricas, melhores propriedades podem ser atingidas utilizando teores muito menores de cargas quando comparados a macro ou microcompósitos [8][9][10]. No caso específico de NPCs baseados em MWCNT, é geralmente desejável que seja utilizada a menor quantidade de MWCNT para fazer os sistemas percolarem eletricamente, isto é, adquirirem a capacidade de conduzir corrente elétrica. Contudo, existem ainda inúmeros desafios a serem superados para a produção desta nova classe de materiais.

Uma das grandes dificuldades surge do fato da percolação elétrica ser altamente dependente da estruturação do nanocompósito, isto é, da maneira como os MWCNT se dispõem [11], se distribuem [12], se dispersam [13] e se alinham [14] nas matrizes. Pequenas variações nos processos podem levar a mudanças consideráveis nestas disposições tornando difícil o controle, a repetibilidade e reprodutibilidade de propriedades nestes materiais. Ainda outra dificuldade advém do fato de cargas com dimensões nanométricas exibirem elevadíssimas áreas superficiais ocasionando uma forte tendência de aglomeração [15]. O resultado é o de que as propriedades reais são na quase

totalidade das vezes inferiores aquelas previstas por modelos teóricos, que simulam uma distribuição uniforme das nanopartículas nas matrizes [16].

Existe, portanto, um grande desafio e uma grande janela, em termos da engenharia de novos materiais ou de novos arranjos daqueles já existentes que possam resultar na melhoria de propriedades elétricas de NPCs. Paralelamente, para a produção destes novos materiais, o conhecimento de como o processamento influi na estruturação dos nanocompósitos pode desempenhar um papel relevante visando o desenvolvimento de novas rotas e processos que sejam capazes de manter adequados estados de dispersão e permitir o controle da morfologia do material.

A escolha de uma matriz polimérica adequada ao tipo de aplicação a que um NPC se destina também é essencial. Neste contexto, copolímeros em bloco, como o SBS e também o SEBS vêm sendo amplamente estudados [10][17][18][19]. Tais polímeros exibem propriedades peculiares. Nestes materiais, os segmentos macromoleculares de poliestireno (PS) formam domínios estruturais rígidos enquanto que os segmentos de polibutadieno (PB) formam domínios flexíveis. Os domínios rígidos de PS agem como pontos de ancoramento físico dispersos em meio aos domínios de PB garantindo assim um comportamento elastomérico ao material. Entretanto, acima da transição vítrea do PS, as macromoléculas podem fluir e o material pode ser processado repetidas vezes no estado fundido como um termoplástico. Quando MWCNT são incorporados a estes materiais têm-se NPCs com um comportamento elastomérico único, facilmente processáveis, e que poderiam ser extremamente vantajosos em inúmeras aplicações, como em sistemas para amortecimento de vibrações [20], em sensores de deformação [21], sensores de temperatura [22], dispositivos piezoresistivos [23], foto-atuadores [24], membranas para transporte de combustíveis [25], entre outras.

Copolímeros em bloco, como o SBS e o SEBS, também têm sido um grande alvo de pesquisa atual na nanotecnologia devido a habilidade dos domínios rígidos e flexíveis destes materiais apresentarem a possibilidade de se auto organizarem em morfologias de dimensões nanométricas com elevado grau de ordenamento como cilíndricas, lamelares, esféricas e giróides

[26][27][28]. Estes nanodomínios poderiam, por exemplo, servir de *scaffolds* para outras nanopartículas [29], ou abrir a possibilidade para a miniaturização e discretização de sistemas elétricos macroscópicos [30][31]. Neste contexto, estudar o efeito do processamento na estruturação destes nanodomínios pode ser bastante relevante, quer seja do ponto de vista científico ou do tecnológico.

Paralelamente, nesta nova “engenharia de nanomateriais”, é relevante também o estudo e o emprego de técnicas de polimerização controlada, que permitam a nanoestruturação e a síntese destas novas arquiteturas da ordem de grandeza da própria macromolécula polimérica. A polimerização radical por transferência de átomo (ATRP) [8][32] e a “*Click Chemistry*” [33][34] estão entre as mais estudadas atualmente, por permitir a síntese de novos copolímeros em bloco e a compatibilização de nanocargas a variados sistemas poliméricos.

O estudo de todos estes fatores em conjunto mostra-se como um desafio e como uma etapa importante para a conversão das boas propriedades potenciais de NPCs em produtos processáveis em escalas reais e utilizáveis em aplicações práticas de engenharia. As relações entre a estrutura de NPCs baseados em MWCNT e matrizes copoliméricas, com as variáveis de processamento e com as propriedades elétricas resultantes foram até então muito pouco exploradas, mostrando-se, portanto, como um campo de pesquisa inédito e bastante promissor.

## 1.2 Objetivos

O objetivo central deste trabalho de doutorado foi o de se obter e de avaliar a condutividade elétrica de nanocompósitos baseados em copolímeros em bloco e em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). Três sistemas copolímero em bloco/MWCNT foram estudados com objetivos específicos. Para o primeiro sistema: SBS/MWCNT o objetivo foi o de avaliar a influência do processamento por solução e por mistura no estado fundido na estruturação desenvolvida por estes novos materiais e correlacionar tal estruturação com as condutividades elétricas obtidas. Para o segundo sistema, SEBS/MWCNT, o objetivo foi o de avaliar a influência da enxertia dos MWCNT com PS nas condutividades elétricas finais dos nanocompósitos. Para o

terceiro sistema, PS-PVDF/MWCNT, o objetivo foi o de se obter um novo tipo de nanocompósito condutor, baseado em um novo tipo de copolímero, avaliar as condutividades elétricas deste novo sistema e compará-las as de um nanocompósito PVDF/MWCNT, isto é, obtido a partir de uma matriz homopolimérica de PVDF.



## **2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Nanocompósitos Poliméricos Condutores**

Compósitos podem ser definidos como materiais conjugados multifásicos. São constituídos por frações físico-químicas ou fases com propriedades distintas e unidas entre si através de suas interfaces. Em geral, as propriedades destes materiais são o resultado da contribuição ponderada das propriedades de cada uma de suas fases constituintes e das características físico-químicas das interfaces [35][36]. Geralmente a fase em maior proporção é chamada de matriz e as fases em menor proporção são as cargas. Nanocompósitos poliméricos pertencem a uma nova classe de materiais compósitos que apresentam cargas, partículas ou fases cujas dimensões estão na ordem de nanômetros [2][16].

As dimensões nanométricas fazem com que a interação entre as fases (nanocargas e matrizes) seja mais acentuada podendo resultar em melhorias substanciais de propriedades em relação aos macro ou microcompósitos convencionais [8]. Nanocompósitos poliméricos condutores (NPCs) podem ser obtidos quando matrizes de polímeros condutores ou nanocargas condutoras são utilizadas, como os MWCNT. O uso de NPCs é amplo, podem ser empregados como supercapacitores [37], sensores piezoelétricos [38], sistemas de descarga elétrica [39], radares, escudos contra interferência eletromagnética [40], entre outros.

O rápido crescimento do mercado de eletrônicos portáteis acelerou a demanda por eletrônicos compostos por NPCs [2][41]. Os polímeros convencionais tais como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polibutadieno (PB), poliamida (PA), policarbonato (PC), entre outros, são todos isolantes elétricos [42]. Contudo, a adição de cargas condutoras a estas matrizes de polímero pode dar-lhes ampla gama de condutividades através da formação de redes condutoras bidimensionais ou tridimensionais [43]. A capacidade de manipular a formação destas redes condutoras nos NPCs possibilita a estes materiais apresentar um amplo espectro de condutividades, desde materiais isolantes [7], passando por semi-condutores [44] até os condutores [5]. Como mostrado na figura 2.1, o range de condutividades dos

NPCs pode variar desde condutividades próximas a do quartzo, um material cerâmico tipicamente isolante, até condutividades próximas a do cobre, um material metálico tipicamente condutor.

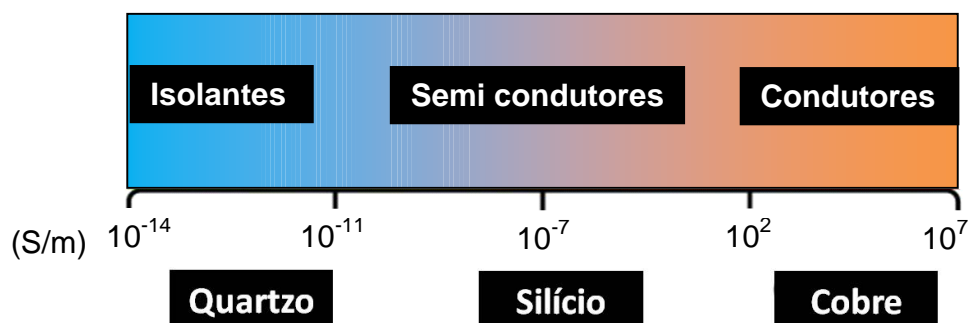


Figura 2.1 Espectro de condutividades elétricas coberto pelos NPCs (adaptado de [41]).

O nível de condutividade elétrica determina as aplicações nas quais os NPCs podem ser empregados. A Tabela 2.1 lista as faixas de condutividades elétricas adequadas a diferentes tipos de aplicações. Por exemplo, para condutividades menores que  $10^{-10}$  S/m os NPCs podem ser empregados como capacitores ou sistemas para armazenamento de energia elétrica [45][46]. Para condutividades na faixa  $10^{-9}$ - $10^{-3}$  S/m os NPCs podem ser empregados para dissipação de cargas estáticas e proteção contra descargas elétricas [39]. A dissipação antiestática pode ser necessária onde cargas estáticas são geradas devido ao atrito entre materiais diferentes, como em correias transportadoras ou em componentes externos de um trem de pouso de aeronaves durante as aterrisagens e decolagens.

Tabela 2.1 Típicas aplicações dos NPCs de acordo com a faixa de condutividades [2][16][47].

<b>Aplicação</b>	<b>Condutividade (S/m)</b>
Capacitores e armazenamento de energia	Menor que $10^{-10}$
Proteção contra descargas	$10^{-9}$ - $10^{-3}$
Componentes microeletrônicos e sensores	Maior que $10^{-5}$
Blindagem eletromagnética	Maior que $10^1$

Para condutividades maiores que  $10^{-5}\text{S/m}$  os NPCs podem ser empregados em inúmeras partes condutoras de microcircuitos [48] ou em sensores dos mais diversos tipos, como sensores para gases [49] ou biosensores [50]. Para condutividades maiores que  $10^1\text{S/m}$  poderiam ser empregados na forma de escudos para blindagem eletromagnética [51]. A Figura 2.2 ilustra algumas destas aplicações de NCPs que requerem diferentes faixas de condutividades elétricas.

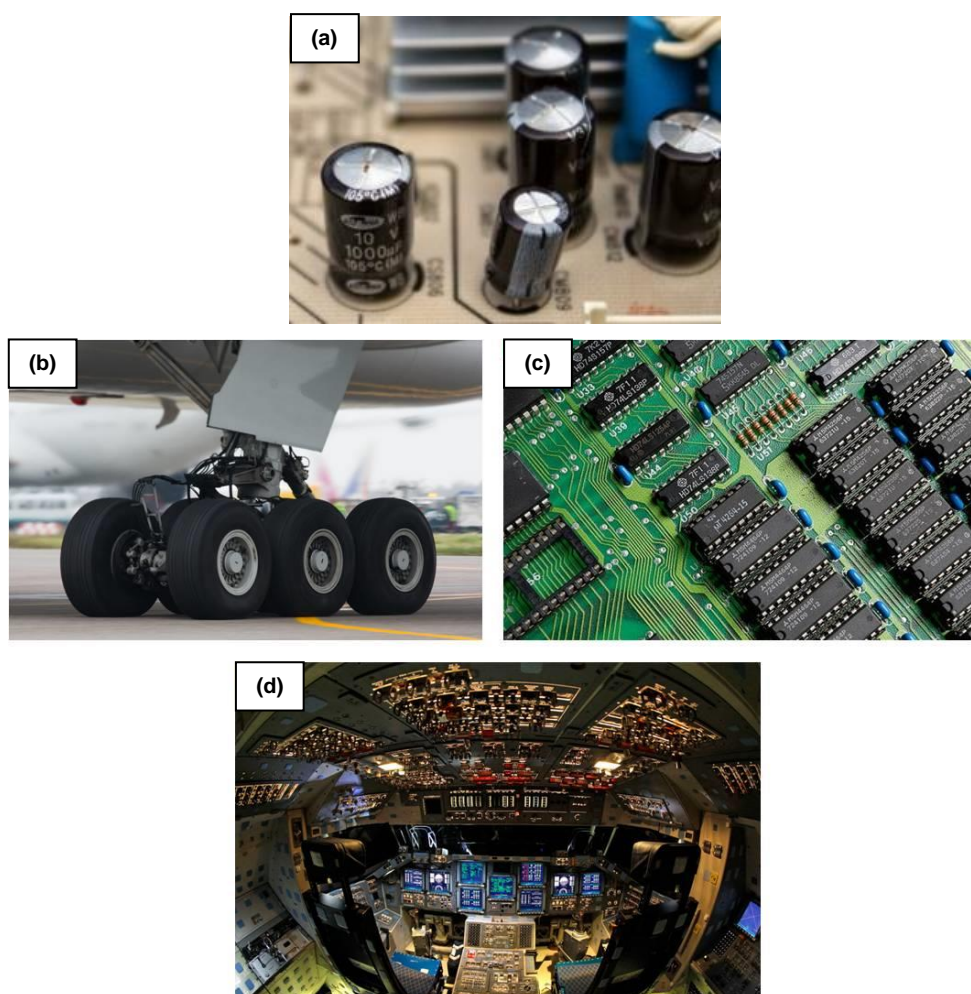


Figura 2.2 Aplicações potenciais de NCPs que requerem diferentes faixas de condutividades elétricas. Em (a) têm-se capacitores, em (b) um trem de pouso de uma aeronave, em (c) e em (d) circuitos eletrônicos e sistemas de controle de aeronaves [2].

Dados de mercado e de pesquisa científica indicam e apontam um crescimento exponencial no uso e na pesquisa de NPCs nos últimos anos [52].

A Tabela 2.2 mostra o número de artigos científicos disponíveis no site da *Science Direct*, publicados nos últimos dez anos, sobre o tema *conductive nanocomposites*. Constata-se um crescimento bastante expressivo e ascendente no número de publicações. Desta maneira, a pesquisa sobre o tema mostra-se pertinente, seja científica ou tecnologicamente.

Tabela 2.2 Número de artigos científicos disponíveis no site da *Science Direct* sobre o tema *conductive nanocomposites* publicados nos últimos 10 anos [53].

Ano	Número de publicações
2005	292
2007	412
2009	526
2011	927
2013	1489
2015	2184
2017 (até abril)	1790

## 2.2 Condutividade elétrica DC

Uma das características mais importantes de um material sólido é a facilidade com a qual a corrente elétrica pode ser transmitida através do mesmo. A primeira lei de Ohm relaciona a corrente elétrica,  $i$  (ou taxa temporal de passagem de cargas,  $dQ/dt$ ) induzida quando uma diferença de potencial ( $U$ ) é aplicada entre dois pontos distintos do material através da seguinte relação linear:

$$U = Ri \quad (2.1)$$

Onde  $R$  representa a resistência à passagem de corrente oferecida pelo material [36][54]. Para materiais com comportamento Ôhmico a resistência elétrica é uma constante. Para materiais com comportamento não-Ôhmico a resistência é variável. Contudo em qualquer um dos casos, uma corrente

elétrica contínua (em um único sentido) surge quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois pontos do material conforme ilustra a Figura 2.3.

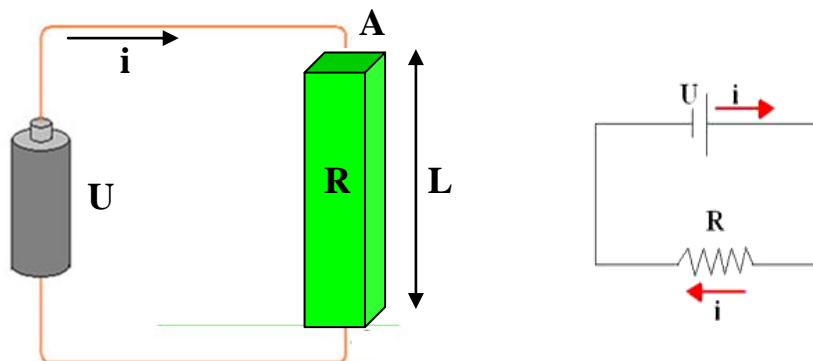


Figura 2.3 Representação esquemática de um circuito elétrico simples. A aplicação de uma diferença de potencial  $U$  a um material condutor de resistência  $R$ , área de seção transversal  $A$  e comprimento  $L$  faz surgir a corrente elétrica  $i$ .

Correntes contínuas são comumente denominadas de correntes DC, do inglês *direct current*. A resistência  $R$  pode ser relacionada à geometria do material pela segunda lei de Ohm:

$$R = \rho l/A \quad (2.2)$$

Onde  $l$  representa a distância entre os dois pontos onde é medida a voltagem,  $A$  representa a área de seção transversal à direção da corrente e  $\rho$  é uma propriedade do material, a resistividade elétrica; esta representa a resistência oferecida pelo material à passagem de corrente elétrica. A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) é definida como o inverso da resistividade e representa a facilidade de condução de corrente elétrica apresentada por um material.

$$\sigma = 1/\rho \quad (2.3)$$

Os materiais sólidos exibem uma faixa elevada de condutividades elétricas, se estendendo ao longo de 27 ordens de grandeza. Provavelmente, nenhuma outra propriedade física de um material experimenta tamanha amplitude de variação. A lei de Ohm também pode ser escrita na forma:

$$J = \sigma E \quad (2.4)$$

Onde  $J$  é a densidade de corrente, ou seja, a corrente por unidade de área da amostra e  $E$  a intensidade do campo elétrico.

A condutividade dos materiais pode ser explicada utilizando-se a teoria das bandas de energia [36][55][56]. Bandas de energia são conjuntos pseudocontínuos de níveis de energia que se estabelecem à medida que os átomos estão próximos uns dos outros para formar um arranjo atômico cristalino ou amorfo. À medida que átomos atingem estreita proximidade entre si, seus elétrons são perturbados pelos elétrons e núcleos dos átomos adjacentes criando diferentes níveis de energia, muito próximos, mas não contínuos. Os conjuntos de níveis de energia formam então dois tipos de bandas: as bandas de valência e as bandas de condução. A Figura 2.4 abaixo ilustra a estrutura de bandas proposta para materiais condutores, semicondutores e isolantes.

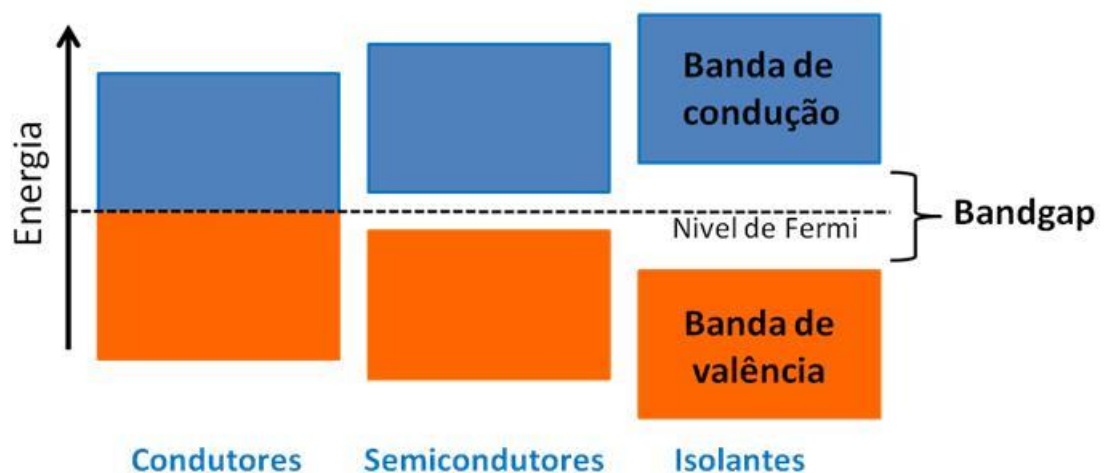


Figura 2.4 Estrutura das bandas para materiais condutores, semicondutores e isolantes.

Entre as bandas de valência e de condução pode haver um gap, definido como uma zona proibida para os elétrons. Os elétrons da banda de condução são os que podem ser efetivamente acelerados por um campo elétrico e conseqüentemente são os que participam do processo de condução. Assim, segundo este modelo, para um material conduzir, elétrons deverão ser promovidos da banda de valência para a banda de condução. Evidentemente

energia é necessária para esta promoção de níveis de energia. Para que um elétron se torne um elétron de condução este deverá apresentar uma energia maior que a do nível de Fermi, o qual está localizado entre as bandas de valência e de condução.

As propriedades elétricas de um material sólido são uma consequência de sua estrutura de bandas. Para materiais condutores as bandas de valência e de condução encontram-se adjacentes ou superpostas e, conseqüentemente, os elétrons são facilmente promovidos para estados de condução. Já nos materiais semicondutores e isolantes existe um espaçamento ou gap entre as bandas de valência e de condução. Nos semicondutores este espaçamento é pequeno. Por exemplo, silício e germânio, apresentam *bandgaps* de ~1,1 e 0,7eV, respectivamente. Por outro lado, nos materiais isolantes o espaçamento entre bandas é bastante grande, por exemplo, da ordem de ~4,5eV para o quartzo.

### 2.3 Condutividade elétrica AC

Uma corrente é contínua quando flui em um único sentido. Isto acontece, por exemplo, em um circuito elétrico alimentado por uma bateria, mas em muitas aplicações a corrente flui em dois sentidos, de forma alternada e periódica, com uma dada frequência; trata-se da corrente alternada. Estudar o comportamento elétrico de um material sob corrente alternada é bastante relevante, pois além de inúmeros dispositivos trabalharem sob corrente alternada, é possível obter uma análise mais detalhada sobre o comportamento elétrico de materiais e sobre os mecanismos envolvidos na condução [41][42][54][57][58].

Quando um material é submetido a uma tensão alternada senoidal,  $V(t) = V_0 e^{i\omega t}$ , onde  $\omega = 2\pi f$ ,  $V_0$  é a amplitude de tensão,  $t$  é o tempo e  $f$  é a frequência; a corrente total  $I(t)$  poderá ser dada por:

$$I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{d[C^*V(t)]}{dt} = \frac{d[C^*V_0 e^{i\omega t}]}{dt} \quad (2.5)$$

$$I(t) = iI(t)_{Cap} + I(t)_R = [i\omega\epsilon' + \omega\epsilon'']C_0V(t) \quad (2.6)$$

Sendo que:

$$I(t)_R = \omega \varepsilon'' C_0 V(t) \quad (2.7) \quad I(t)_{Cap} = \omega \varepsilon' C_0 V(t) \quad (2.8)$$

$I(t)$  é, portanto, composta por duas componentes, uma resistiva,  $I(t)_R$ , e outra capacitiva,  $I(t)_{Cap}$ . Nestas expressões  $C$  representa a capacitância do material,  $C_0$  a capacitância do vácuo,  $\varepsilon'$  é chamada de permissividade real e  $\varepsilon''$  é denominada permissividade imaginária. A permissividade real,  $\varepsilon'$ , é proporcional às cargas armazenadas no material. A permissividade imaginária,  $\varepsilon''$ , é proporcional as cargas dissipadas e representa as perdas por aquecimento do material devido ao movimento das cargas. A Figura 2.5 mostra a representação vetorial da corrente  $I(t)$  e de suas componentes.

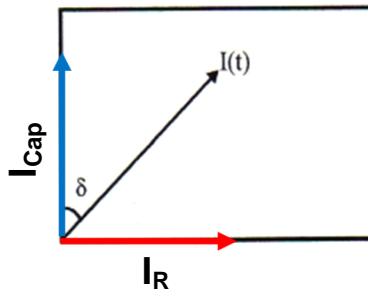


Figura 2.5 Representação vetorial de  $I(t)$  e de suas componentes capacitiva e resistiva.

O ângulo  $\delta$  representado na Figura 2.5 é denominado ângulo de perda, e a sua tangente é denominada fator de perda ou de dissipação. A relação entre a tensão senoidal ( $V$ ) e a corrente total ( $i$ ) é a impedância ( $Z$ ).

$$Z = \frac{V}{i} \quad (2.9)$$

Dado que  $i$  apresenta uma componente real e uma imaginária então a impedância também poderá ser representada por um vetor com uma componente real ( $Z'$ ) e uma imaginária ( $Z''$ ).

$$Z = Z' + iZ'' \quad (2.10)$$



Se a impedância do material for medida então  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  podem ser calculadas pelas seguintes expressões:

$$\varepsilon' = \frac{1}{\omega C_0} \left[ \frac{-z''}{z'^2 + z''^2} \right] \quad (2.11)$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega C_0} \left[ \frac{-z'}{z'^2 + z''^2} \right] \quad (2.12)$$

$$C_0 = \varepsilon_0 A/d \quad (2.13)$$

Onde  $A$  é a área de seção transversal do material atravessada pelo campo elétrico alternado,  $d$  é a distância atravessada por este mesmo campo e  $\varepsilon_0$  representa a permissividade do vácuo.

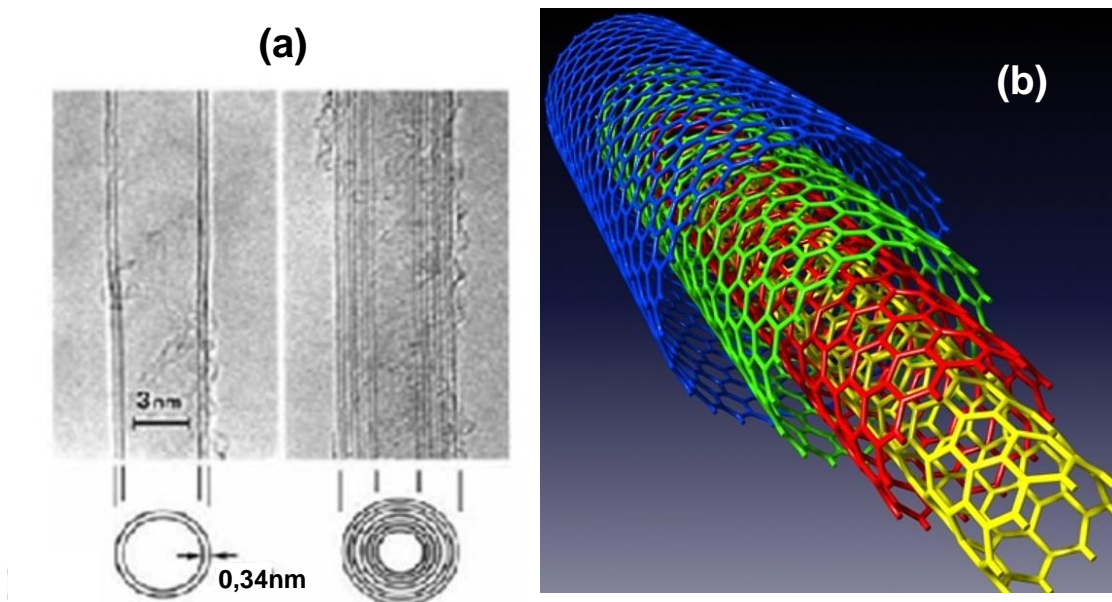
Combinando a equação (2.6) com a (2.4) e com a (2.13), é possível obter a expressão (2.14) que fornece a condutividade elétrica do material em corrente alternada, ou também chamada condutividade AC, do inglês *alternating current*. À medida que  $\omega \rightarrow 0$  a condutividade AC tende para a condutividade DC [45][59].

$$\sigma(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon(\omega) = \omega\varepsilon_0(\varepsilon'' + i\varepsilon') \quad (2.14)$$

## 2.4 Nanotubos de Carbono

Em 1991, Iijima [60] demonstrou a existência de uma nova forma elementar de carbono, os nanotubos. Nanotubos de carbono (NC) são longos cilindros formados por átomos de carbono ligados covalentemente em uma rede hexagonal com diâmetros da ordem de nanômetros e comprimentos da ordem de micrômetros. Os NC tornaram-se extremamente atrativos para produzir materiais compósitos de matrizes poliméricas com propriedades elétricas, mecânicas e térmicas aperfeiçoadas [43][61][62]. Apresentam uma elevada razão de aspecto (razão entre comprimento e diâmetro), são bons condutores de eletricidade e de calor, e exibem extraordinárias propriedades mecânicas.

Do ponto de vista estrutural os NC podem ser principalmente de dois tipos: (i) nanotubos de parede simples, que são formados por um único cilindro de átomos de carbono [63]; e (ii) nanotubos de paredes múltiplas, MWCNT (do inglês *multi walled carbon nanotubes*), formados por cilindros concêntricos, espaçados por aproximadamente 0,34 nm um do outro [64]. Na Figura 2.6 (a), têm-se imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de um MWCNT e em (b) uma ilustração esquemática de um MWCNT. Os MWCNT são os NC mais utilizados por apresentarem menores custos e estarem disponíveis comercialmente em maiores quantidades [65].



Figuras 2.6 (a) imagens de MET de MWCNT; (b) representação de um MWCNT [47][66].

Os NC são estáveis até  $\sim 700^{\circ}\text{C}$  no ar, e até  $\sim 2800^{\circ}\text{C}$  no vácuo; Sua condutividade térmica pode ser cerca de duas vezes maior que aquela observada para o diamante, e sua condutividade elétrica é tão alta quanto aquelas dos materiais metálicos [67][68]. A tabela 2.3 mostra algumas propriedades físicas típicas dos MWCNT.

Tabela 2.3 Propriedades físicas típicas dos MWCNT [47][69].

Propriedades	
Densidade	1,7-2,0 g/cm <sup>3</sup>
Módulo elástico	0,3-1 TPa
Resistência a tração	10-60 GPa
Condutividade elétrica	2-20 S/m
Condutividade térmica	2500-3500 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Estabilidade Térmica	>700 °C (no ar)
Área Superficial	10-20 m <sup>2</sup> /g

As propriedades elétricas de nanocompósitos contendo MWCNT são um dos focos desta tese, e estão intimamente ligadas à natureza das ligações entre os átomos de carbono [51]. NC podem ser considerados como se fossem folhas de grafeno enroladas sobre si mesmas formando cilindros. Quando os átomos de carbono se combinam para formar folhas de grafeno, um orbital  $s$  e dois orbitais  $p$  combinam-se para formar três orbitais  $sp^2$  híbridos a 120° entre si. Conseqüentemente, é estabelecida uma forte rede hexagonal de ligações covalentes, resultando nas elevadas rigidez e resistência mecânica dos NC. O orbital  $p$  restante é perpendicular ao plano das ligações  $\sigma$  e interage com o orbital  $p$  na camada adjacente para formar uma ligação  $\pi$ . As ligações  $\pi$  deslocalizadas são muito mais fracas do que as  $\sigma$  e são distribuídas pela circunferência dos NC. Estas ligações  $\pi$  com elétrons deslocalizados são as responsáveis pela elevada condutividade elétrica dos NC [70].

A estrutura atômica dos MWCNT pode ser determinada em termos da quiralidade. A quiralidade é definida pelo vetor quiral  $C_H$ :

$$\vec{C}_H = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.15)$$

O vetor quiral define todos os pontos da rede “cristalina” hexagonal de um MWCNT através de uma combinação linear dos vetores  $a_1$  e  $a_2$ , onde os inteiros  $(n, m)$  são o número de degraus ao longo de cada vetor da rede hexagonal. Na Figura 2.7 é representado um esquema com o vetor quiral.  $\theta$  é denominado ângulo quiral e determina o grau de torção de um nanotubo

[47][71]. A partir desta definição de quiralidade, três tipos de orientação de átomos de carbono em torno da circunferência de um NC podem ser definidas: a *armchair*, a *zig-zag* e a *quiral*. O arranjos *armchair* e *zig-zag* são representados na Figura. O arranjo *quiral* corresponde a uma disposição dos átomos de carbono entre *armchair* e *zig-zag*. As distâncias entre os átomos de carbono na ligação C-C são tipicamente de 1,42 Å.  $|a_1|=|a_2|=2,46$  Å.

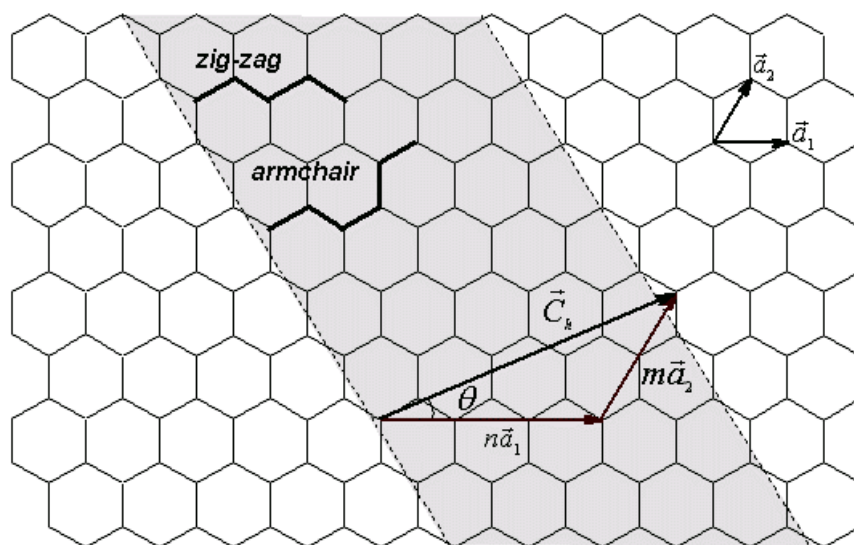


Figura 2.7 Definição do vetor quiral e possíveis quiralidades para um NC [71].

A quiralidade dos NC tem implicações consideráveis sobre as propriedades eletrônicas. NC podem ser metálicos ou semi-condutores, dependendo da quiralidade do tubo [72][73]. Em um MWCNT têm-se múltiplas camadas de átomos de carbono, e cada camada pode ter diferentes quiralidades. Desta maneira, a previsão das propriedades elétricas de um MWCNT pode ser bem mais complexa do que a de um nanotubo de parede simples.

## 2.5 Percolação Elétrica

Polímeros são materiais tipicamente isolantes elétricos, entretanto, a partir de certa fração de nanocargas condutoras, como os MWCNT, introduzidas na matriz polimérica um sistema que não conduz corrente elétrica pode passar a conduzir e este ponto é denominado de limite de percolação elétrica [12]. Diz-se então que houve a formação de uma rede percolada. A

Figura 2.8 ilustra a formação de uma rede percolada de MWCNT em uma matriz polimérica genérica.

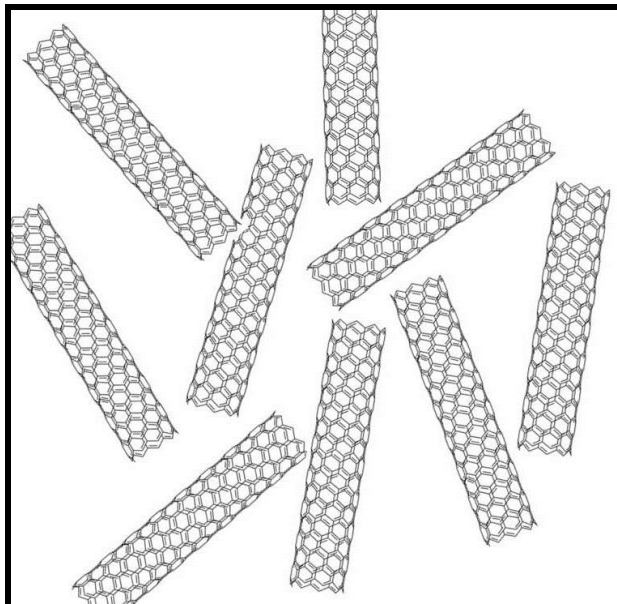


Figura 2.8 Rede percolada de MWCNT em uma matriz polimérica genérica.

A medida que a concentração de MWCNT aumenta na matriz as folgas entre os MWCNT tornam-se cada vez menores levando o sistema a percolar eletricamente, isto é, a ser capaz de conduzir corrente elétrica. A condução pode ocorrer basicamente por dois mecanismos: por tunelamento [74] e por “salto” de elétrons no contato direto MWCNT-MWCNT [5]. Quando a distância média MWCNT-MWCNT é menor que  $\sim 5\text{nm}$ , o mecanismo de tunelamento pode tornar-se dominante [75][76]. Este mecanismo ocorre devido ao fato de que em gaps muito pequenos entre MWCNT adjacentes pode-se desenvolver uma força de campo muito elevada, que pode ser ordens de grandeza maior que a força do campo elétrico aplicado no material. Esta força pode ser suficiente para fazer os elétrons atravessarem “pequenos túneis quânticos”. O túnel quântico refere-se a um fenômeno da mecânica quântica, no qual uma partícula atravessa uma barreira, que é classicamente intransponível e emerge com a mesma energia em um novo sítio da rede [42][77]. Entretanto, no caso de condução por contato direto ou por “salto” o elétron mudará de posição ao receber uma quantidade de energia suficiente para o salto.

Portanto, é assumido que para o nanocompósito atingir o limite de percolação elétrica e, portanto, tornar-se eletricamente condutor, a conexão direta e a sobreposição dos MWCNT não é uma condição essencial, ou seja, os MWCNT não precisam tocar-se fisicamente uns aos outros, mas apenas estar próximos o suficiente para permitir efeitos eletrônicos de saltos e de tunelamento. A idéia de percolação elétrica pode então ser ilustrada ao se pensar em um incêndio propagando-se em uma grande floresta. O incêndio irá se propagar a partir do momento em que as árvores se encontrarem “percoladas”, isto é, quando estiverem próximas o suficiente para permitir que o fogo se propague de uma árvore a outra.

No limite de percolação elétrica, a condutividade elétrica do nanocompósito aumenta em várias ordens de grandeza como resultado da formação da rede contínua dentro da matriz polimérica, ou seja, caminhos por onde os elétrons podem fluir. O valor de condutividade elétrica pode continuar aumentando acima do limite de percolação [12][78]; isto significa que não houve a formação de uma rede percolada completa na concentração crítica; e caminhos de condução adicionais estão se formando à medida que a concentração de nanocargas aumenta na matriz. A condução observada é então uma soma das condutividades devido ao contato direto entre parte das nanocargas e a condutividade devido ao fenômeno de tunelamento. A Figura 2.9 abaixo ilustra três configurações relativas às condições de percolação.

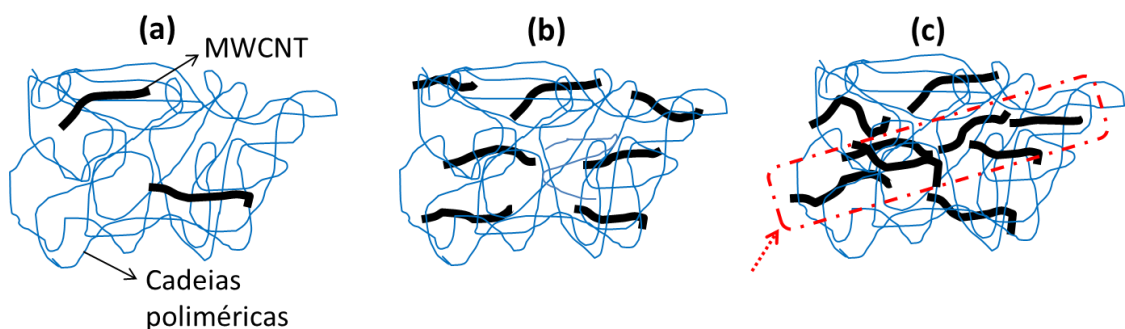


Figura 2.9 Representação esquemática dos estágios de percolação em um nanocompósito de matriz polimérica: em (a) não se verifica nenhum tipo de percolação; em (b) verifica-se percolação reológica; e em (c) a percolação elétrica. A seta vermelha indica a formação de caminhos de condução.

A partir de certa fração de nanocargas introduzidas na matriz polimérica pode-se também atingir um estado denominado de percolação reológica, como ilustrado na Figura 2.9 (b) [13][79], no qual, o material, quando fundido, adquire um comportamento de um pseudosólido. Este estado ocorre quando as nanocargas se encontram interconectadas pelos novelos aleatórios das cadeias poliméricas, o que conseqüentemente restringe o movimento das cadeias modificando o comportamento viscoelástico do material.

### 2.5.1 Modelos para estimativa do limite de percolação elétrica

Acima do limite de percolação elétrica, a condutividade elétrica DC de NPCs tem sido modelada por uma lei das potências do tipo:

$$\sigma = \sigma_0(\phi - \phi_c)^t, \quad \phi > \phi_c \quad (2.16)$$

Onde  $\sigma_0$  e  $t$  são constantes dependentes do nanocompósito,  $\phi$  é a concentração em volume de nanocargas,  $\phi_c$  é a concentração crítica de percolação elétrica (também em volume). Segundo este modelo, para  $\phi > \phi_c$ , o gráfico do logaritmo de  $\sigma$  versus logaritmo de  $(\phi - \phi_c)$  deve gerar uma reta. A concentração crítica de percolação elétrica,  $\phi_c$ , é definida a partir da concentração na qual a condutividade aumenta ordens de grandeza, através dos pontos de melhor ajuste da reta  $\log(\sigma) \times \log(\phi - \phi_c)$ . Tal modelo tem se mostrado bastante condizente para NPCs baseados em MWCNT [43][2].

Existem também outros modelos para a previsão teórica da concentração crítica de percolação elétrica, ou seja,  $\phi_c$ . Um dos mais utilizados e difundidos para nanocompósitos contendo nanopartículas não-esféricas, estatisticamente dispersas em uma matriz, é o modelo do volume excluído [80][16]. Esse conceito é baseado na idéia de que o limite de percolação está relacionado ao volume ao redor do centro geométrico de uma nanocarga no qual outra, de formato similar a primeira, não pode penetrar. Segundo este modelo,  $\phi_c$  é estimada por:

$$\phi_c \approx \frac{V}{V_{ex}} = \frac{D}{2L} \quad (2.17)$$

Onde  $V$  é o volume da nanocarga,  $V_{ex}$  é o volume excluído,  $L$  é o comprimento da nanocarga e  $D$  o diâmetro da nanocarga.

O uso de modelos, como o do volume excluído, para estimativa teórica da fração crítica de nanocargas para a percolação mostra-se relevante, pois pode ser utilizado no processamento de nanocompósitos como um valor de referência para seleção da fração de nanocargas necessárias para levar o sistema ao estado de percolação.

## **2.5.2 Arranjos de MWCNT e a percolação elétrica**

Três estados ou arranjos são fundamentais na definição da percolação elétrica de um NPC: a dispersão, a distribuição e o alinhamento das nanocargas na matriz polimérica. Estes três caracteres definem a forma como as nanocargas se encontram arranjadas ou dispostas em um espaço para formar possíveis caminhos de condução.

### **2.5.2.1 Dispersão**

O emprego de baixos teores de MWCNT em matrizes poliméricas pode produzir nanocompósitos com propriedades muito melhoradas em relação aos seus equivalentes microcompósitos [8]. No entanto, o efeito dos MWCNT tem se mostrado, muitas vezes, bem abaixo do predito por modelos teóricos [16]. Estas discrepâncias são atribuídas à dispersão ineficiente dos MWCNT em matrizes poliméricas [15]. Dispersar nanocargas significa desfazer seus aglomerados e transformá-los em nanocargas individuais. Partículas em escala nanométrica exibem, entretanto, uma grande área superficial. Esta superfície pode agir como uma interface gigantesca para a melhoria de propriedades elétricas [81] e mecânicas [23], mas também pode ser responsável por uma forte tendência de aglomeração entre as nanocargas ocasionada pelas substanciais interações Van der Waals entre as suas superfícies. Além disso, MWCNT são fibrosos e podem entrelaçar-se formando uma densa e robusta rede, dificultando ainda mais a sua incorporação em matrizes poliméricas,



sobretudo, naquelas mais viscoelásticas [21]. Ma et. al.[47] esquematizaram e simularam o efeito das dimensões de cargas na dispersão das mesmas em uma matriz de  $1\text{mm}^3$ . O esquema proposto por estes autores é mostrado na Figura 2.10.

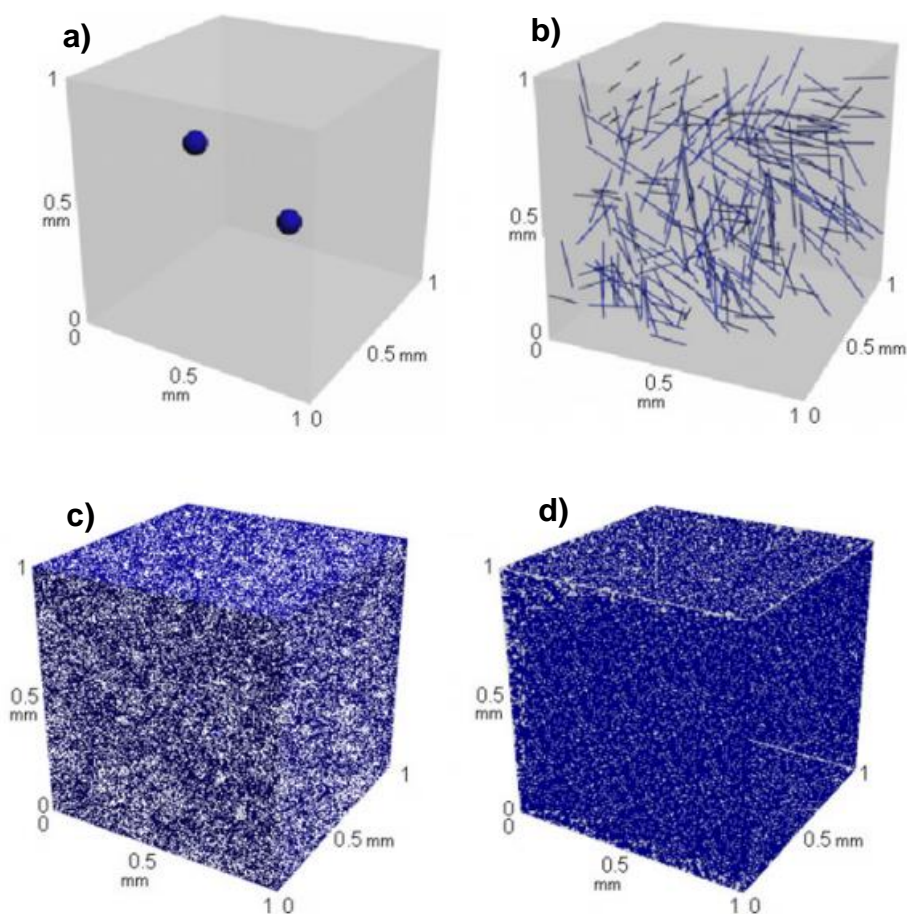


Figura 2.10 Arranjos de diferentes cargas com as mesmas concentrações em um volume de  $1\text{mm}^3$ . Em (a) tem-se micropartículas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), em (b) fibras de carbono micrométricas, em (c) laminas de grafeno e em (d) nanotubos de carbono [47].

Na Figura pode-se observar que a dispersão de partículas micrométricas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e de fibras de carbono acontece de maneira homogênea em toda a matriz, pois a quantidade de interface polímero-carga é baixa. Por outro lado, quando laminas de grafeno e nanotubos de carbono são preenchidos no mesmo volume de matriz, as partículas dificilmente serão totalmente dispersas dado que a quantidade de interface polímero-carga é elevadíssima.

Para uma exploração eficiente de muitas das propriedades dos MWCNT, estes devem ser adequadamente dispersos nas matrizes poliméricas. Alguns métodos eficientes para promover a dispersão têm sido estudados, como mistura sob alta taxa de deformação [82], a enxertia de cadeias poliméricas nas superfícies dos MWCNT [83], sonificação usando sonda de alta energia [47], uso de surfactantes [84], funcionalização química [85], entre outros [15].

### 2.5.2.2 Distribuição

A Figura 2.11 mostra quatro possíveis arranjos de distribuições e de dispersões de MWCNT em uma matriz polimérica genérica. A distribuição está relacionada à distribuição homogênea dos agregados de nanocargas ao longo da matriz polimérica. A dispersão, como já mencionado, está relacionada à quebra ou esfoliação dos agregados em nanocargas individuais.

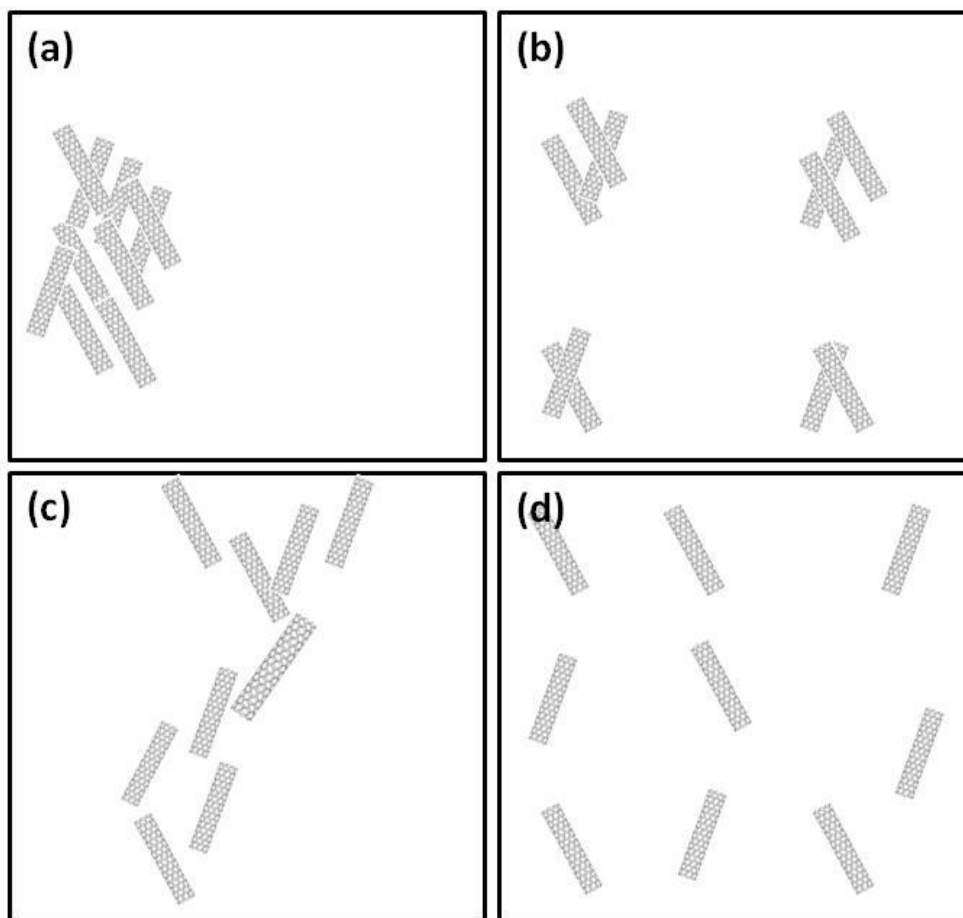


Figura 2.11 Possíveis estados de distribuição e de dispersão de MWCNT em uma matriz polimérica genérica.

Na Figura 2.11 (a) verifica-se pobre distribuição e pobre dispersão. Em (b) uma boa distribuição e pobre dispersão. Em (c) têm-se uma boa dispersão e pobre distribuição. E em (d) boa distribuição e boa dispersão. O arranjo (D) pode ser favorável por maximizar a interação entre MWCNT e a matriz polimérica, o que pode resultar, por exemplo, em uma maior eficiência de reforçamento mecânico da matriz através de uma melhor transferência de tensões. Por outro lado, do ponto de vista da percolação elétrica, o arranjo (c), caracterizado por boa dispersão com regular distribuição, pode ser mais interessante por favorecer a formação de caminhos de condução ao longo da matriz polimérica necessitando para isso de menores concentrações de nanocarga e, conseqüentemente, reduzindo o limite de percolação [78][82]. Gao et. al. [86] obtiveram um baixíssimo limite de percolação, 0.072%(v/v) de MWCNT em uma matriz de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), ao confinarem os MWCNT nas regiões interfaciais entre os grãos de UHMWPE através de moldagem por compressão. O resultado foi a formação de uma rede bidimensional de MWCNT com um padrão organizado de aglomeração, como mostrado na Figura 2.12, o que garantiu uma baixíssima percolação elétrica.

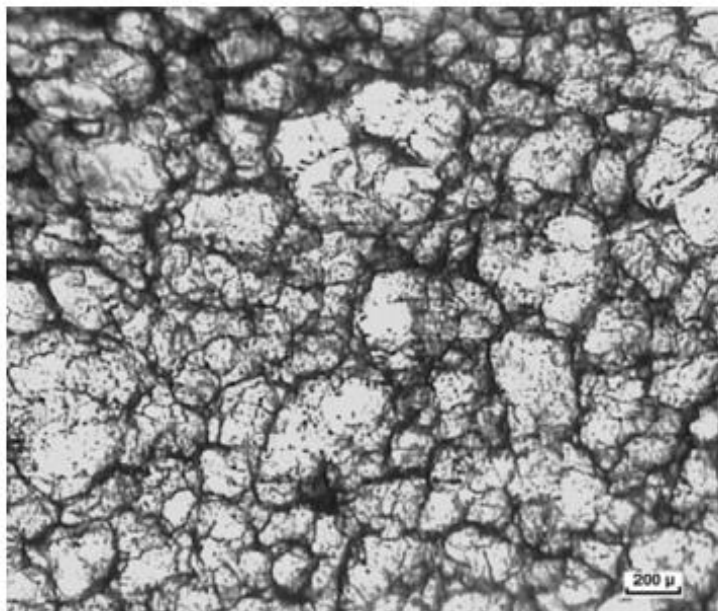


Figura 2.12 Rede bidimensional percolada de MWCNT em matriz de UHMWPE [86].

Ameli et al. [78] também obtiveram um resultado semelhante ao promoverem a espumação de nanocompósitos de MWCNT em matriz de polipropileno (PP). Estes autores atribuíram os menores limites de percolação ao fato dos MWCNT serem confinados nas interfaces entre as células gasosas do PP espumado resultando em menores limites de percolação para o material espumado em relação ao não espumado.

### **2.5.2.3 Alinhamento**

Ao serem alinhadas nanocargas condutoras com elevada razão de aspecto, como os MWCNT, aumenta-se o limite de percolação elétrica como consequência da redução do número de contatos MWCNT-MWCNT. Desta maneira, processos que promovam alinhamentos dos MWCNT, como a eletrofiação [5] e a moldagem por injeção [7] podem dificultar a percolação ou até mesmo impedir que esta ocorra.

### **2.5.3 Fatores que influenciam no limite de percolação**

Bauhofer et al. [43] publicaram uma revisão do estado da arte na qual reuniram e compararam os limites de percolação elétrica de nanotubos de carbono em um imenso espectro de matrizes poliméricas termoplásticas, termofixas e elastoméricas. A partir da comparação realizada por tais autores é possível concluir que pode haver limites de percolação tão baixos quanto  $\sim 0,002\%(v/v)$  e limites tão altos quanto  $\sim 2\%(v/v)$  dependendo da matriz empregada, das características dos NC e da técnica selecionada para obtenção dos NPCs. Inúmeros fatores podem influir no limite de percolação elétrica do material. Isolar variáveis e estudá-las separadamente é importante para ter-se uma compreensão sobre quais fatores governam a formação de redes percoladas eletricamente para cada condição de matriz, carga e processo.

#### **2.5.3.1 Matriz polimérica**

O limite de percolação pode ser influenciado por inúmeras características e propriedades de uma matriz polimérica, tais como massa

molar, cristalinidade, polaridade, presença de segunda fase, etc. Sabe-se, por exemplo, que matrizes cristalinas podem levar a uma menor percolação elétrica, pois cargas condutoras tendem a ser excluídas da fase cristalina, durante a cristalização do material, permanecendo então na fase amorfa [87][88][89]. Tal restrição de volume pode aumentar a probabilidade de contato entre as cargas reduzindo o limite de percolação. Em matrizes bifásicas pode acontecer um efeito análogo, diz-se que pode haver dupla percolação, o que também reduz o limite de percolação [90]. Já matrizes muito elásticas, por outro lado, podem dificultar a percolação por dificultar a dispersão de cargas condutoras [21]. As matrizes utilizadas neste trabalho de doutorado são copolímeros em bloco, as quais são discutidas na seção 2.6.

### **2.5.3.2 Estrutura e propriedades dos MWCNT**

Com relação aos MWCNT, os fatores mais determinísticos para a percolação são: a condutividade inerente dos MWCNT, a razão de aspecto (L/D) e grupamentos químicos na superfície dos tubos. Com relação a condutividade dos MWCNT, quanto maior esta for maior também tenderá a ser a condutividade do compósito. A condutividade de um MWCNT depende principalmente da sua estrutura e porcentagem de defeitos. Em muitos trabalhos, os MWCNT são dopados com outros átomos, como o boro ou o nitrogênio [91] com a intenção de modificar as suas condutividades elétricas. Com relação a razão de aspecto (L/D), quanto menor for L/D maior tenderá a ser limite de percolação, pois será menor a probabilidade dos MWCNT se tocarem ou estarem próximos o suficiente para constituir uma rede percolada [92].

Com relação as superfícies dos MWCNT, grupamentos químicos variados podem ser ligados intencionalmente nas suas superfícies por meio de reações com grupamentos funcionais [85][93], ou através da enxertia de cadeias poliméricas [94], ou por enrolamento de polímeros (*polymer wrapping*) em torno da circunferência dos MWCNT [95], ou por adsorção física de outras moléculas, como surfactantes, ou até mesmo pela inserção de outras moléculas no interior dos tubos, como fulerenos [47]. Estas possibilidades

encontram-se representadas na Figura 2.13. Quanto maior o grau de afinidade química destes grupamentos superficiais com a matriz polimérica tanto mais bem dispersos tenderão a ser os MWCNT [96]. Um dos trabalhos realizados neste doutorado consistiu justamente na enxertia de oligômeros de PS na superfície de MWCNT e a avaliação da influência desta modificação superficial na condutividade elétrica e no limite de percolação dos nanocompósitos.

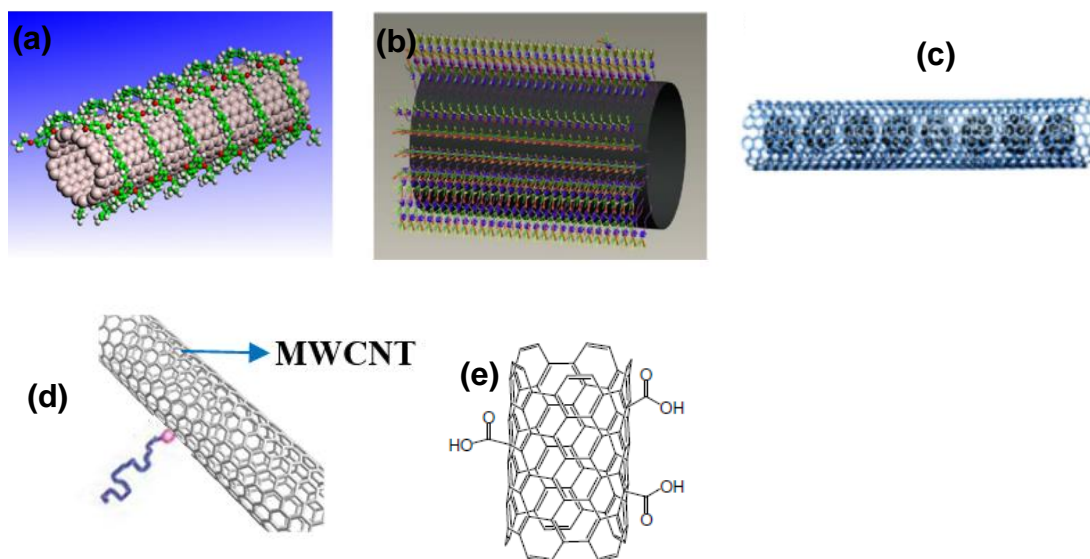


Figura 2.13 Exemplos de modificações superficiais de NC capazes de influenciar na maneira como estes interagem com solventes e matrizes poliméricas. Em (a) têm-se *polymer wrapping*, em (b) a adsorção física de surfactantes, em (c) a adsorção interna de fulerenos, em (d) a enxertia de oligômeros ou de cadeias poliméricas nas superfícies e em (e) a funcionalização da superfície com grupamentos carboxílicos [47].

### 2.5.3.3 Processamento dos NPCs

A percolação é totalmente dependente da técnica de processamento selecionada para a obtenção dos NPCs. O processamento influi diretamente nos estados de dispersão, distribuição e de orientação dos MWCNT.

Para se obter um NPC é necessário dispersar os MWCNT na matriz polimérica, isto é, intercalar as cadeias poliméricas entre os MWCNT. Assim, os NPCs podem ser preparados principalmente por três rotas: mistura por solução [13], mistura no estado fundido [12] ou por polimerização *in situ* [94]. Podem ser preparados ainda por uma combinação destas rotas [97]. Cada um

destes métodos apresenta vantagens e desvantagens e podem ser mais ou menos adequados para determinados contextos. Evidentemente para misturar os MWCNT à matriz polimérica tensões mecânicas deverão ser aplicadas ao material e, conseqüentemente, é possível que ocorram quebras dos MWCNT e redução dos comprimentos dos mesmos. MWCNT com comprimentos menores apresentam L/D menores e, portanto, menor probabilidade de estar próximos o suficiente para estabelecer uma rede percolada. Desta maneira, em geral, observa-se um aumento do limite de percolação à medida que aumenta o tempo de residência do material no processamento.

#### **2.5.3.3.1 Mistura por solução**

A mistura por solução é o método mais comum para obtenção de nanocompósitos NC/polímero, porque é aplicável a pequenos tamanhos de amostra [98][99]. Tipicamente, a mistura por solução envolve três etapas principais: 1) A dispersão dos NC em um solvente adequado por mistura mecânica, agitação magnética ou sonicação. O solvente também pode dissolver as resinas poliméricas. 2) Os NC dispersos são misturados com a resina polimérica à temperatura ambiente ou elevada. 3) O nanocompósito é finalmente obtido por *casting* da mistura sobre um substrato [13] ou por precipitação da mistura em algum solvente adequado [45], ou ainda por *spin coating* [100].

A mistura por solução é especialmente adequada quando se deseja um grande controle de estrutura e de morfologia de fases do material. Para dispersão de NC por solução é muito comum o uso de um ultrassom. Quando ondas ultra-sônicas se propagam através do material uma série de ondas de compressão-descompressão são induzidas nos átomos e moléculas. A produção destas ondas promove "descolagem" de nanopartículas individuais localizadas na parte externa dos agregados de nanopartículas. O ultrassom é, entretanto, adequado para dispersar NC em líquidos com baixas viscosidades, tais como água e solventes como o tolueno e o THF. Em geral dois são os tipos de sonicadores: os sonicadores de banho (em banho-maria) que funcionam em geral de 15-25 kHz com potências inferiores a 100 W; e os sonicadores de

pontas que operam entre 40-60Hz e com potências entre 100-1500W. Nestes últimos utiliza-se uma sonda ultrasônica, geralmente fabricada de um metal inerte, como o titânio. Esta sonda é mergulhada na amostra e é responsável pela aplicação das ondas [47]. Se o tratamento com ultrassom for demasiadamente longo, os NC podem ser severamente quebrados [92][101].

#### **2.5.3.3.2 Mistura no estado fundido**

O método de mistura no estado fundido é um dos métodos de preparação mais atrativos e um dos mais estudados atualmente [2], pois, se comparado aos outros, possui vantagens como baixo custo, alta produtividade e compatibilidade com as técnicas comumente empregadas industrialmente no processamento de polímeros, além de ser um método que pode causar um menor impacto ao meio ambiente devido à ausência de solventes. Os equipamentos tipicamente utilizados para mistura no estado fundido são extrusoras e misturadores, sobretudo aqueles contendo duas roscas ou parafusos que podem operar de maneira co-rotacional ou contra rotacional. Nestes equipamentos, o material é submetido a um ambiente contendo combinações de tensões cisalhantes e elongacionais, que progressivamente vão promovendo a erosão dos agregados de NC resultando então na sua dispersão pela matriz polimérica [47][102].

#### **2.5.3.3.3 Polimerização *in situ***

Na polimerização *in situ* o nanocompósito é produzido através da dispersão dos NC em uma mistura de monômeros pouco viscosa, seguido de polimerização da mistura. Este método pode resultar em excelentes distribuições e dispersões de MWCNT. É tipicamente empregada para obtenção de NPCs de matrizes termofixas, como epóxi [103].

#### **2.5.4 Circuito elétrico equivalente de um NPC**

Quando um NPC é submetido a um campo elétrico este poderá, se percolado, conduzir corrente elétrica [59], ou, se não percolado, atuar como um isolante elétrico, ou como capacitor [45]. Desta maneira, um NPC pode ser



modelado como um circuito elétrico equivalente constituído por resistores e capacitores, conforme esquematizado na Figura 2.14 abaixo. Quando o material é submetido a uma tensão ou a uma corrente elétrica alternada é possível separar a componente resistiva da capacitiva, conforme já mostrado pelas equações (2.7) e (2.8). Esta abordagem é análoga a medidas reológicas oscilatórias que permitem a separação da componente elástica da componente viscosa em um material viscoelástico [41][104][105].

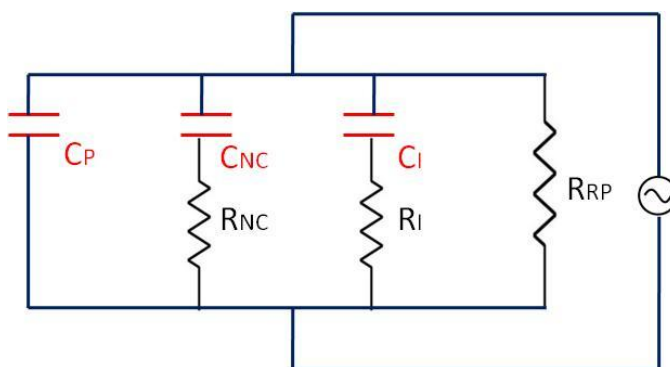


Figura 2.14 Circuito elétrico equivalente de um NPC baseado em NC [41] [105].

Neste circuito elétrico equivalente podem ser identificadas três contribuições principais para as correntes resistiva e capacitiva do material: os MWCNT, o polímero e a interface MWCNT-polímero. O resistor  $R_{RP}$  representa a resistência elétrica que se estabelece quando é formada uma rede percolada condutora no NPC. Esta resistência está diretamente relacionada a condutividade DC no material. O capacitor  $C_P$  representa a capacitância associada ao polímero e está relacionado principalmente a polarização eletrônica que ocorre na matriz polimérica. O polímero é um isolante elétrico, mas a cada inversão de ciclo de tensão alternada, o material responderá ao estímulo redistribuindo suas cargas, sendo as cargas positivas atraídas em direção ao eletrodo negativo e as negativas em direção ao eletrodo positivo. Este efeito é denominado de “polarização do material”. A polarização pode ocorrer segundo diferentes mecanismos, os quais podem ocorrer em diferentes faixas de frequência do campo elétrico aplicado e são altamente dependentes da estrutura do material, isto é, da configuração eletrônica, da maneira como os

átomos se ligam e da morfologia de fases. Em um material formado por uma única fase podem ocorrer os seguintes mecanismos de polarização: deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo dos átomos (polarização eletrônica), deslocamentos de íons de sinais opostos (polarização iônica) e orientação de dipolos moleculares permanentes [36][106]. A medida que a frequência de oscilação do campo elétrico aumenta os dipolos, íons e elétrons passam a dispor de um tempo cada vez menor para se polarizarem, num sentido ou no outro. Conseqüentemente, o material vai se despolarizando à medida que a frequência aumenta. Em matrizes poliméricas apolares, como as utilizadas neste trabalho, a principal contribuição para a capacitância  $C_p$  é advinda da polarização eletrônica. A Figura 2.15 ilustra os possíveis tipos de polarização em uma matriz polimérica.

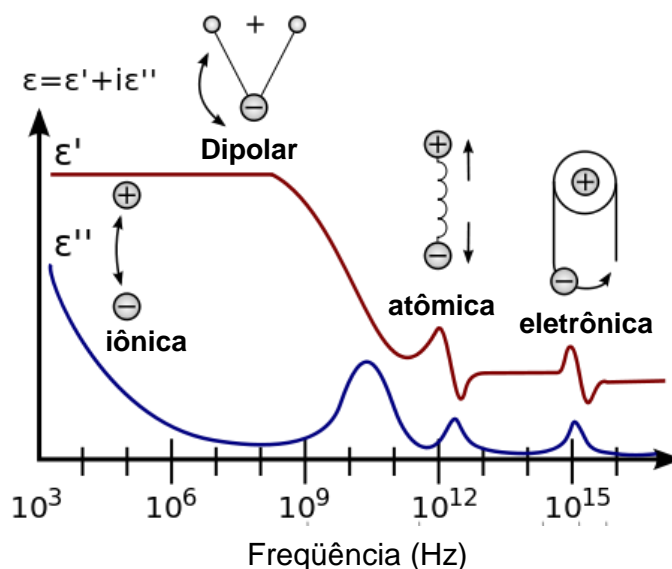


Figura 2.15 Representação esquemática dos tipos de polarização que podem ocorrer e da variação de  $\epsilon'$  e de  $\epsilon''$  com a frequência em um material [107].

Ainda com relação a Figura 2.14, o circuito composto por  $R_{NC}$  e  $C_{NC}$  representa a resistência e a capacitância inerentes aos MWCNT e corresponde a condução e a polarização dentro dos MWCNT, respectivamente, e que desempenha um papel importante em altas frequências ( $10^7$ Hz). A polarização nos MWCNT ocorre devido à presença de defeitos como vacâncias e ligações CO e CH na estrutura molecular dos MWCNT [108][109].

O circuito composto por  $R_i$  e  $C_i$  representa a resistência e capacitância da interface MWCNT-polímero e esta relacionado à condução e a polarização interfacial do material. Estes mecanismos ocorre devido ao aprisionamento das cargas elétricas nas interfaces. Em sistemas com mais de uma fase, cujas fases ou cargas apresentam dimensões nanométricas e, portanto elevadíssimas áreas superficiais atuando como interfaces, como é o caso dos NPCs, a contribuição da polarização interfacial pode ser de várias ordens de magnitude maior em relação às demais contribuições [45].

## 2.6 Copolímeros em Bloco

Copolímeros em bloco são materiais poliméricos formados por dois (A, B) ou mais blocos de polímeros quimicamente distintos entre si, mas ligados por ligações covalentes. Podem ser representados, no caso de dois blocos, como: PoliA-*b*-PoliB, onde *b* indica que os blocos do polímero A estão covalentemente ligados aos blocos de B constituindo um copolímero. Os monômeros utilizados para a síntese do copolímero são comumente chamados de comonômeros. A Figura 2.16 mostra uma representação de possíveis configurações de copolímeros constituídos por dois tipos de meros.

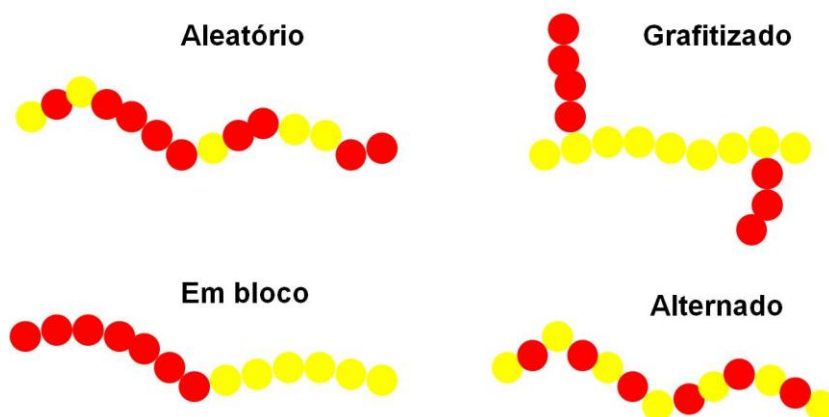


Figura 2.16 Representação esquemática de possíveis configurações de copolímeros obtidos a partir de dois comonômeros distintos [34].

Quando comparado as outras configurações de copolímero, verifica-se que no caso de copolímeros em blocos há grandes seqüências de um único mero o que possibilita ao copolímero apresentar fases separadas. Cada bloco

ou domínio do copolímero pode apresentar propriedades e funcionalidades distintas. Por exemplo, um bloco pode ser polar, solúvel num dado solvente polar, enquanto o outro bloco pode ser apolar, solúvel num solvente apolar, ou então um bloco pode ser cristalino e o outro amorfo, ou um bloco pode ser eletricamente condutor e o outro isolante, um biodegradável e o outro estável termicamente, e assim por diante [110][111].

Copolímeros em bloco tem sido um constante objeto de estudo da engenharia e da química de polímeros; podem ser inventados e reinventados com inúmeros formatos e arquiteturas funcionais de interesse prático. Para um copolímero em bloco, várias configurações estruturais são possíveis, dependendo do número de blocos e da disposição dos mesmos. A Figura 2.17 mostra alguns exemplos: em (a) têm-se um copolímero dibloco A-B, em (b) um copolímero tribloco B-A-B e em (c) um tribloco A-B-C, todos lineares. Copolímeros em bloco com configurações estelares ou hiper-ramificadas também são possíveis.

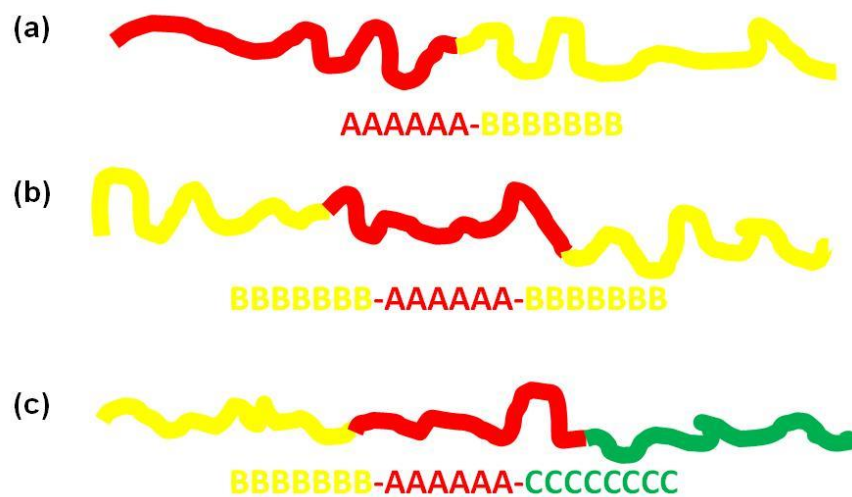


Figura 2.17 Alguns arranjos estruturais comuns para copolímeros em bloco.

O volume molar de um copolímero em bloco pode ser estimado pela seguinte relação:

$$V = \frac{Mn_A}{\rho_A} + \frac{Mn_B}{\rho_B} + \frac{Mn_C}{\rho_C} + \dots + \frac{Mn_x}{\rho_x} \quad (2.18)$$

Onde  $Mn$  representa a massa molar numérica média, em g/mol, de cada bloco e  $\rho$  é a densidade do correspondente homopolímero. A fração volumétrica de um dos blocos ( $V_x$ ) pode então ser calculada por:

$$V_x = \frac{Mn_x}{V\rho_x} \quad (2.19)$$

Sendo  $Mn_x$  e  $\rho_x$  a massa e a densidade do bloco  $x$ , respectivamente.

### 2.6.1 Elastômeros Termoplásticos

Um elastômero termoplástico (TPE) pode ser definido com um polímero ou composto polimérico que se comporta como um elastômero na temperatura de utilização, mas que pode ser processado e moldado repetidas vezes no estado fundido como se fosse um termoplástico. Estes materiais não apresentam reticulações ou ligações cruzadas entre as suas macromoléculas [112][113].

Copolímeros em bloco estirênicos estão entre os principais tipos de TPEs. Estes materiais são, geralmente, copolímeros triblocos com estrutura A-B-A e são obtidos por polimerização aniônica viva. Os blocos A das extremidades das cadeias do copolímero geralmente são blocos estirênicos rígidos enquanto que o bloco médio B é flexível, tipicamente um polibutadieno (PB) ou poliisopreno (PI), resultando na conhecida família de poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBS) e poliestireno-poliisopreno-poliestireno (SIS).

Nestes materiais, os segmentos macromoleculares de PS formam domínios estruturais rígidos enquanto que os segmentos de PB ou de PI formam domínios flexíveis. Os domínios rígidos de PS agem como pontos de ancoramento físico dispersos em meio aos domínios de PB ou de PI garantindo assim um comportamento elastomérico ao material. Contudo, acima da transição vítrea do PS, as macromoléculas podem fluir e o material pode ser processado repetidas vezes no estado fundido como um termoplástico.

Devido ao fato do polibutadieno e do poliisopreno conterem insaturações em suas moléculas, os copolímeros SBS e SIS podem apresentar, sob determinadas circunstâncias, uma baixa resistência ao calor e à radiação sob

tempos prolongados. Para solucionar tal problema, foram desenvolvidos os copolímeros de poliestireno-poli(etileno-butileno)-poliestireno (SEBS). No SEBS, no lugar dos blocos de PB do SBS, ou do PI do SIS, têm-se o copolímero aleatório de etileno com butileno, também flexível e elastomérico. Desta maneira, os SEBS podem ser materiais bastante promissores para a obtenção de NPCs. Em geral os SEBS são bastante empregados em solas de calçados, componentes do asfalto, adesivos e outros itens nos quais a durabilidade é um item importante [20]. A Figura 2.18 ilustra as estruturas químicas do SBS e do SEBS.

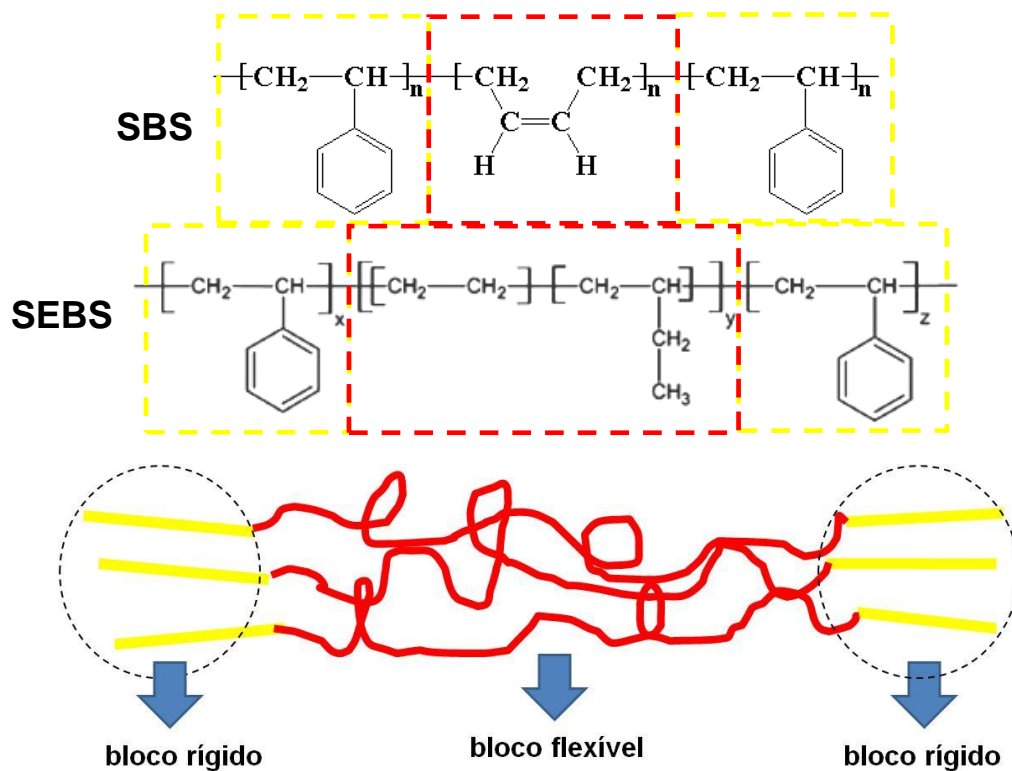


Figura 2.18 Estruturas químicas do SBS e do SEBS e representação esquemática da estrutura de blocos rígidos e blocos flexíveis.

A maioria destes materiais apresenta alongamentos em intervalos de ruptura superiores a 800% e resiliência comparável à das borrachas vulcanizadas. A maioria deles também pode ser facilmente incorporada a outros polímeros, ou óleos, corantes, cargas e resinas para obtenção de compostos elastoméricos para satisfazer determinados requisitos de propriedades [114].

### 2.6.2 Auto-organização de copolímeros em bloco

Copolímeros em bloco são materiais já presentes em inúmeras aplicações de engenharia, mas o advento da nanotecnologia deu a eles novos contornos. Copolímeros em bloco apresentam uma notável propriedade: sob certas condições podem se “auto-organizar” em geometrias nanométricas com alto grau de ordenamento e de periodicidade, o que é chamado de automontagem (ou no inglês *self assembly*). Trata-se de uma organização autônoma, do próprio material, sem intervenção externa [115][116][117].

Para compreender este processo de automontagem, que envolve a separação de fases, é necessário recorrer a alguns parâmetros termodinâmicos, pois para a formação das estruturas ordenadas é necessário um equilíbrio entálpico-entrópico. O parâmetro de interação de Flory-Huggins  $\chi_{AB}$  descreve a força motora responsável por esta separação de fases para um copolímero dibloco, poliA-b-poliB. Este parâmetro está associado às formas de ligação e de interação entre os blocos A e B [110] como definido pela equação.

$$\chi_{AB} = \frac{z}{KT} \left[ \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right] \quad (2.20)$$

Onde  $z$  representa o número de vizinhos mais próximos aos meros de determinado bloco,  $K$  é a constante de Boltzman e  $\varepsilon_{AB}$ ,  $\varepsilon_{AA}$  e  $\varepsilon_{BB}$  são as energias de interação entre os blocos A e B, entre A e A e entre B e B, respectivamente. A interação por cadeia polimérica será então  $\chi_{AB}N$ , onde  $N$  é o grau de polimerização ou número de meros. Quando o produto  $\chi_{AB}N$  atinge valores críticos ocorre a separação de fase dos domínios que constituem o copolímero em bloco, podendo gerar estruturas periódicas ordenadas com um tamanho de fase da ordem de nanômetros [118]. Como a entropia de mistura ( $\Delta S$ ) entre os dois blocos é pequena, mas os blocos estão covalentemente ligados o sistema adota conformações de cadeia estendida nas interfaces e não ocorre separação de fases macroscópica, mas sim a nível molecular [119]. As possíveis estruturas que copolímeros dibloco podem formar em função da fração molar de cada bloco,  $f$ , e de  $\chi_{AB}N$  podem ser representadas por meio de diagramas de fases, como o mostrado na Figura 2.19 [110][120].

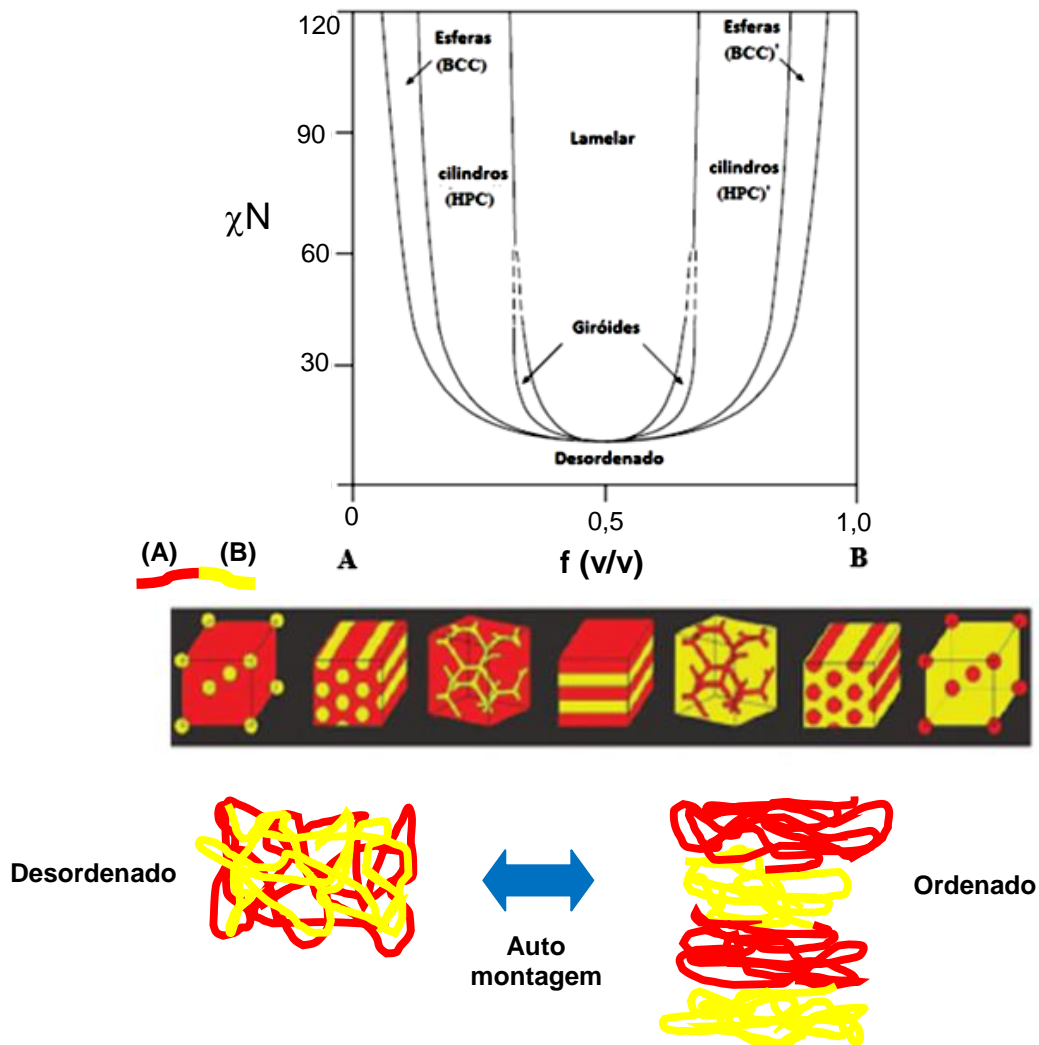


Figura 2.19 Esquema da automontagem de copolímeros em bloco em domínios com dimensões nanométricas altamente ordenados. O diagrama de fases mostra as condições que geram as diferentes morfologias em copolímeros dibloco. Do centro do diagrama até as duas extremidades observam-se as morfologias lamelares, giróides, cilíndricas com disposição hexagonal e esféricas com disposição cúbica de corpo centrado [110].

Através do diagrama da Figura 2.19 verifica-se que quando  $\chi N < 10,5$ , os fatores entrópicos irão dominar o sistema, levando a uma estrutura de fases desordenadas. Esta transição é chamada de transição ordem-desordem (ODT). Entretanto, acima de  $\chi N > 10,5$  as diferentes morfologias estáveis ou metaestáveis podem ser observadas dependendo de  $\chi N$  e de  $f$ , a fração volumétrica de um dos blocos de comônômeros. À medida que  $\chi N$  aumenta



passa-se de um estado de fraca segregação entre os blocos para um estado de forte segregação, no qual os blocos se misturam apenas em estreitas regiões nas interfaces entre eles [117].

As morfologias estão associadas às tensões nas interfaces entre os blocos [120][121][122]. Quando as frações volumétricas dos blocos são muito próximas uma da outra, as morfologias lamelares serão as mais estáveis. Mas à medida que a fração de um dos blocos torna-se menor há uma correspondente redução nas espessuras dos domínios daquele bloco. Esta redução cria diferenciais de tensões cada vez mais acentuados na interface entre os blocos. A interface tende então a se curvar no sentido de equilibrar as tensões que as cadeias de um bloco exercem sobre as cadeias do outro bloco. A Figura 2.20 ilustra este efeito de curvatura dos blocos à medida que  $f$  diminui.

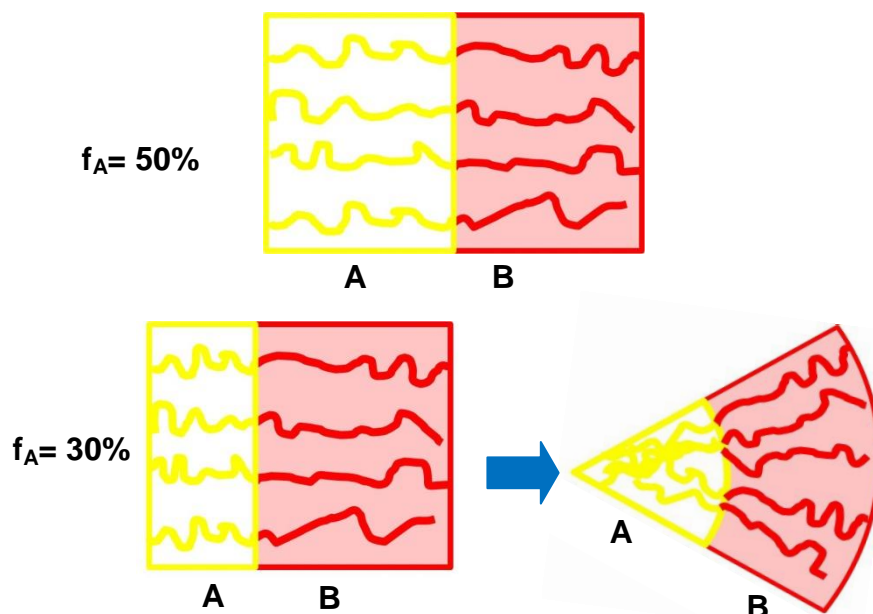


Figura 2.20 Efeito da redução de  $f$  na curvatura entre os domínios.

A medida que a interface se curva são geradas morfologias do tipo giróides, cilindros hexagonalmente dispostos e esferas com disposições cúbicas de corpo centrado. É possível ainda haver a transformação de uma fase organizada para outra, trata-se de uma transição do tipo ordem-ordem (OOT) [123][124]. Este tipo de transição é definido à medida que se cruza as linhas do diagrama a partir de uma morfologia ordenada para outra. É possível também a coexistência de duas ou mais morfologias no mesmo material. Isso

ocorre em determinadas frações volumétricas e valores críticos de  $\chi N$  que se localizam nas linhas limites entre duas morfologias.

### 2.6.3 Caracterização da regularidade de copolímeros em bloco por SAXS

Quando um feixe de raios-X incide num material sólido que apresenta um arranjo periódico, como é o caso de materiais cristalinos e de copolímeros em bloco, ocorre a difração ou espalhamento de tal feixe em ângulos específicos gerando picos de difração, que são uma evidencia desta periodicidade [36][123]. Comparando-se o espalhamento de raios-X de baixo ângulo ao de alto ângulo, temos que o primeiro diz respeito à detecção do espalhamento em ângulos,  $2\theta$ , em geral menores do que  $2^\circ$ , enquanto que na técnica de alto ângulo  $2\theta > 10^\circ$ . Na técnica de baixo ângulo o espalhamento será observado quando existirem diferenças de densidades eletrônicas muito pequenas, da ordem de grandeza de angstroms e nanômetros, ao longo de uma amostra. A técnica de difração de raios X de baixo ângulo, SAXS (do inglês *small angle X ray scattering*), pode então ser empregada para investigar as morfologias de separação de fases em copolímeros em bloco, os quais podem apresentar periodicidade dos domínios da ordem de grandeza de nanômetros [116][125]. Por convenção, a intensidade do perfil de SAXS é apresentada como uma função do vetor de espalhamento  $q$ , que está relacionado ao ângulo de espalhamento  $\theta$  através da seguinte equação:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta \quad (2.21)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada. Um copolímero em bloco pode exibir múltiplos picos de SAXS devido a periodicidade estrutural dos domínios. Informações da morfologia dos domínios podem ser obtidas através das medidas das posições relativas destes  $n$  picos. Eles podem exibir relações específicas espaciais dependendo da forma e da estrutura dos domínios. Por exemplo, a razão entre os valores de  $q$  dos picos em relação ao primeiro pico ( $q_1$ ) pode ser de 1, 2, 3, 4... para lamelas; já para cilindros será de  $(1)^{0,5}$ ,  $(3)^{0,5}$ ,  $(4)^{0,5}$ ,  $(7)^{0,5}$ ,  $(9)^{0,5}$ ; ou de  $(1)^{0,5}$ ,  $(2)^{0,5}$ ,  $(3)^{0,5}$ ,  $(3)^{0,5}$ ,  $(5)^{0,5}$  para esferas [110][126].

No espalhamento a baixos ângulos, observa-se uma lei de reciprocidade entre o tamanho das entidades periódicas (células unitárias, lamelas cristalinas ou blocos de copolímeros) e o ângulo de espalhamento. O tamanho dos domínios pode ser estimado por SAXS assumindo-se que a morfologia é globalmente isotrópica, mas localmente organizada (lamelas, cilindros, etc). A intensidade do espalhamento observada é uma função da diferença de densidade eletrônica entre as fases que constituem o copolímero. Trabalhos anteriores mostraram que o tamanho médio dos domínios do copolímero ( $d$ ) pode ser estimado pela relação [18][127][128].

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (2.22)$$

A difração ocorre nas três dimensões espaciais de um material. Adotando-se um sistema de coordenadas cartesianas retangulares ( $x,y,z$ ), é possível definir um vetor de espalhamento para cada direção ( $q_x, q_y, q_z$ ). Quando são analisadas amostras planares (estado plano), na forma de filmes, a dimensão perpendicular a superfície do filme pode ser muito menor que as outras duas dimensões. Para este tipo de amostra é muito comum medir os espalhamentos nas duas dimensões paralelas ao filme e mostrar os dados na forma de perfis de espalhamento bidimensionais, como mostrado na Figura 2.21. Nestes perfis é definida uma escala de cores proporcionais a intensidade do sinal de espalhamento da amostra. A presença de regularidade estrutural em um copolímero em bloco leva à obtenção de padrões de SAXS bidimensionais caracterizados por anéis fortes, concêntricos e bem definidos, como mostrado na Figura 2.21 (b). Através dos perfis bidimensionais também é possível avaliar a orientação dos blocos do copolímero. Quando os blocos apresentam uma orientação preferencial, os anéis se tornam elipses indicando orientação em algum eixo preferencial. Assim, o perfil da amostra da Figura 2.21(b) revela orientação preferencial dos blocos do copolímero.

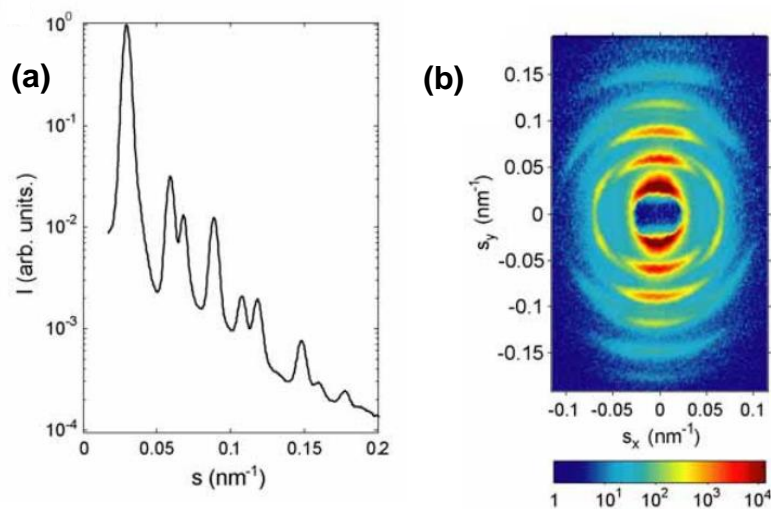


Figura 2.21 (a) padrão de intensidade para um copolímero em bloco em função do vetor de espalhamento  $s$ ; (b) padrão de bidimensional para amostra com regularidade e com orientação preferencial [121].

## 2.6.4 Nanocompósitos com base em TPEs e MWCNT

Quando MWCNT são incorporados a TPEs têm-se nanocompósitos condutores com comportamento elastomérico e facilmente processáveis, os quais podem ser extremamente vantajosos em inúmeras aplicações. Copolímeros em bloco são matrizes poliméricas nanoestruturadas. O sinergismo entre os nanomateriais pode ser o fator chave para a melhoria de propriedades, para miniaturização de componentes ou mesmo para criação de novas funcionalidades a partir destes novos arranjos e arquiteturas das nanocargas [129].

Costa et. al. [17] avaliaram a histerese mecânica e elétrica de nanocompositos SBS/MWCNT produzidos por mistura por solução e casting e mostraram que estes nanocompositos apresentam um grande potencial para aplicação como sensores de deformação piezoresistivos. Francesco et. al. [22] fabricaram eficientes sensores de temperatura baseados em nanocompósitos de SEBS/MWCNT obtidos por solução e casting. Mendez et. al. [93] mostraram que nanocompósitos SBS/MWCNT podem atuar como bons sensores de deformação. Ilcikova et. al. [24] obtiveram nanocompósitos foto-atuadores

baseados em SIS/MWCNT também por solução e casting. Buonomenna. et. al. [25] exploraram membranas de SBS no transporte de combustíveis, como o etanol. Inukai et. al [130] prepararam nanocompósitos SBS/MWCNT por mistura direta dos MWCNT em SBS utilizando um moinho de três rolos. Os autores mostraram que, mesmo sem compatibilização, os MWCNT foram homogênea e dispersos na matriz e resultaram em consideráveis aumentos em propriedades mecânicas de curta e de longa duração da matriz de SBS, principalmente na resistência a fluência. Lan et. al.[26] obtiveram resultados semelhantes ao produzirem nanocompositos SBS/MWCNT por mistura no estado fundido e também sem compatibilização. Neste conjunto de trabalhos, em geral duas foram as principais rotas para a obtenção de nanocompositos baseados em SBS/MWCNT e SEBS/MWCNT: a mistura por solução e a mistura no estado fundido. Pouquíssimos trabalhos, entretanto, avaliam a influência do processamento na estruturação dos copolímeros e dos MWCNT e as correlacionaram com as propriedades elétricas. Em um dos poucos trabalhos Pedroni et. al. [29] compararam a condutividade elétrica e propriedades mecânicas de nanocompósitos de SBS/MWCNTs produzidos por mistura no estado fundido e por mistura por solução. Estes autores concluíram que a mistura por solução levou a maiores condutividades em relação a mistura no estado fundido. Por outro lado, a mistura no estado fundido resultou em melhores propriedades mecânicas em relação a solução.

Nanocompósitos constituídos por copolímeros em bloco e MWCNT podem assumir microestruturas e nanoestruturas bastante complexas, compostas pelos domínios das fases do copolímero, que podem estar com maior ou menor grau de ordenamento e periodicidade; além da fase dispersa, constituída pelos MWCNT, que podem apresentar diversos graus de distribuição, de dispersão e de alinhamento. Quando nanopartículas são adicionadas à matriz de um copolímero em bloco ocorre uma competição entre diversas forças de interação que podem estar presentes dependendo da natureza dos materiais [131][132]. A energia livre  $\Delta G$  para um sistema nanopartícula (NP) e polímero (POL) pode ser descrita pela equação 2.23 [133]:

$$\Delta G = \Delta H_{NP-POL} + \Delta G_{NP-NP} - T(\Delta S_{POL} + \Delta S_{NP(POS)} + \Delta S_{NP(ORI)}) \quad (2.23)$$

Onde  $\Delta H_{NP-POL}$  representa a contribuição entálpica devido às interações NP-POL,  $\Delta G_{NP-NP}$  representa a energia livre devido às forças de Van der Waals de longo alcance entre as NPs,  $\Delta S_{POL}$  representa a entropia conformacional do polímero e  $\Delta S_{NP(POS)}$  e  $\Delta S_{NP(ORI)}$  representam os graus de liberdades das NP relativos à entropia de posição e de orientação das mesmas, respectivamente. Assim, é esperado que a introdução de MWCNT nas matrizes de copolímero em bloco possa levar a um aumento da energia livre do sistema e que, portanto, dificulte a obtenção de morfologias ordenadas. Mas deseja-se saber o quanto isso acontece e como acontece como consequência dos processamentos mais típicos: a mistura por solução e a mistura no estado fundido.

Explorar estes limites é relevante, pois as morfologias organizadas de copolímeros em bloco podem atuar como suportes (*scaffolds*) para nanopartículas ou para outras moléculas; ou ainda como uma plataforma para a nanoestruturação do material e para criação de novas funcionalidades [134]. Por exemplo, Kalra et. al. [135] utilizaram copolímeros de poliestireno-*b*-poliisopreno (PS-*b*-PI) para controlar a localização espacial de nanopartículas magnéticas. Kohn et.al. [136] sintetizaram copolímeros em bloco de polietileno óxido-*b*-poliacrilonitrila (PEO-*b*-PAN), no qual a PAN atua como *scaffold* para nanopartículas de TiO<sub>2</sub>ceptoras de fótons, sendo convertida, por ação da temperatura, em nanoestruturas porosas de carbono condutor, com imensas áreas superficiais, capazes de aumentar o desempenho de células solares.

## 2.7 Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP)

Os métodos de polimerização controlada, também chamados de CRP (do inglês *control radical polymerization*), têm mostrado uma grande relevância na síntese de macromoléculas. Possibilitam a obtenção de sistemas poliméricos com arquiteturas complexas, como os copolímeros em bloco com diferentes composições e microestruturas; estas técnicas também possibilitam a fácil incorporação de grupos funcionais nos terminais ou ao longo das

cadeias poliméricas e a possibilidade de fazer a enxertia de oligômeros e polímeros na superfície de nanopartículas [32]. Alguns dos possíveis arranjos obtidos por CRPs são exemplificados nos esquemas da Figura 2.22. Dentre os vários tipos de CRPs, a polimerização radicalar por transferência de átomo, ATRP (do inglês *atom transfer radical polymerization*) tem sido uma das mais empregadas devido a sua versatilidade e maior facilidade de trabalho experimental.

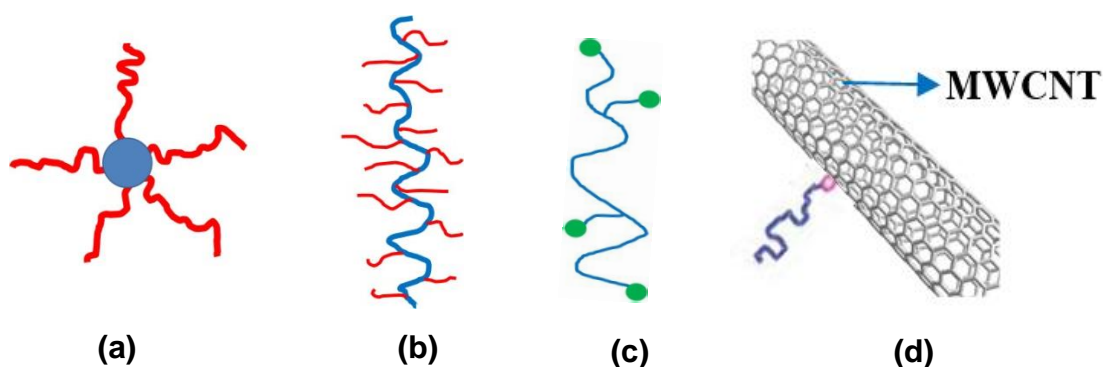


Figura 2.22 Alguns dos possíveis arranjos obtidos por CRPs: (a) moléculas com arquiteturas estelares de dois blocos, (b) arquiteturas super ramificadas, (c) polímeros multifuncionais, (d) enxertia de polímeros na superfície de nanocargas.

O princípio de qualquer CRP é o de que haja um equilíbrio químico reversível entre espécies chamadas de dormentes e espécies chamadas de ativas. A Figura 2.23 ilustra um esquema da ATRP [32][137].

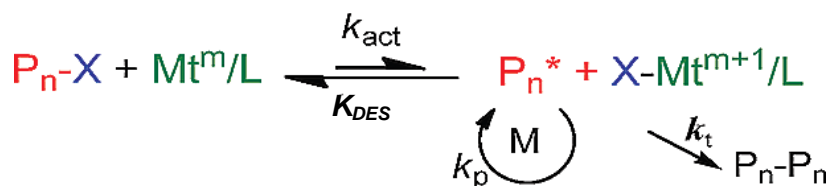


Figura 2.23 Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP). Adaptado de [32].

Denomina-se espécie dormente ( $\text{P}_n\text{-X}$ ) a molécula que virá originar o radical ativo ( $\text{P}_n^*$ ), o qual reagirá efetivamente promovendo assim a

polimerização. A espécie dormente não está em crescimento; é uma espécie que aguarda a ativação através de algum processo para começar a polimerização, ou seja, é a cadeia que não está em crescimento. Na ATRP, um complexo de metal de transição/ligante,  $Mt^m/L$ , é utilizado como estratégia para a geração intermitente de radicais livres ( $P_n^*$ ) que se propagam a partir da clivagem da ligação  $P_n-X$ , onde X é um halogênio. O ligante  $Mt^m/L$  é oxidado a  $Mt^{z+1}/Ln$  pela transferência de um átomo de halogênio a partir das espécies dormentes. A propagação da cadeia polimérica ocorre por inserção de monômeros (M) às cadeias ativas. Uma constante de equilíbrio  $K_p$  está associada à reação de polimerização. As constantes de equilíbrio  $K_{AT}$  e  $K_{DES}$  estão associadas às reações de ativação e de desativação, respectivamente. Se o equilíbrio entre espécies dormentes e ativas estiver deslocado no sentido de maior concentração de espécies dormentes, tem-se então uma baixa concentração de radicais livres, e assim, baixa probabilidade de ocorrerem reações de transferência e de terminação. Devido a esta estratégia química, obtêm-se polímeros com um controle praticamente linear de massa molecular e os materiais finais apresentam polidispersividades muito estreitas [138][139]. No caso de copolímeros em bloco, baixas polidispersividades podem ser importantes para que os blocos possam apresentar regularidade de tamanhos [140].

## 2.8 Enxertia de polímeros em nanotubos de carbono

Como mencionado, a dispersão dos NC em matrizes poliméricas ainda é um dos grandes desafios da nanotecnologia atual [2][15]. Uma das formas mais estudadas para melhorar a dispersão e a compatibilidade de NC com matrizes poliméricas consiste na enxertia das próprias cadeias de polímero, geralmente na forma de oligômeros, nas superfícies dos NC [94]. Os métodos de enxertia de cadeias poliméricas em nanopartículas são, em geral, designados na língua inglesa como *grafting*. Neste sentido, duas são as abordagens principais: a *grafting from* e a *grafting to* [141][142][143]. Ambas abordagens têm sido extensivamente empregadas para enxertia [144].



Na *grafting from* [24] faz-se a cadeia polimérica crescer a partir das superfícies das nanopartículas, isto é, a polimerização se processa a partir das nanopartículas estando então as cadeias poliméricas, em crescimento, ligadas às nanopartículas através de ligações covalentes. Desta maneira, o início de uma *grafting from* envolve uma série de pré-reações de funcionalização que visam imobilizar o iniciador da polimerização na superfície da nanopartícula.

Por outro lado, na *grafting to* [145][146], a polimerização é feita em uma etapa em separado e, posteriormente, as cadeias polimerizadas são ligadas as superfícies das nanopartículas através de reações específicas. A *grafting to* apresenta uma maior simplicidade em relação a *grafting from* já que demanda um menor número de reações para enxertia e dispensa o uso de reações de pré funcionalização. Além disso, permite que o polímero seja caracterizado antes da reação da enxertia. Uma das abordagens mais empregadas na realização da *grafting to* de polímeros em NC consiste na reação de cadeias poliméricas contendo grupamentos azida  $N_3$ , altamente reativos, com os NC [147]. A estrutura dipolar de azidas foi primeiramente reconhecida por Linus Pauling em 1933 e atualmente tem sido largamente empregadas em inúmeras reações, como na enxertia e na *click chemistry*.

Vukicevic et. al. [145] sintetizaram cadeias de PVDF com terminais  $N_3$  e as enxertaram, via *grafting to*, na superfície de partículas de negro de fumo. Estes autores observaram uma grande melhoria na dispersão das partículas de negro de fumo enxertadas em relação as não enxertadas quando dissolvidas em uma solução de dimetilacetamida (DMAc). Qin. et. al. [142] compararam a *grafting from* e a *grafting to* para enxertia de PS em nanotubos de carbono de paredes simples. Estes autores chegaram a conclusão de que as duas técnicas foram eficientes para a enxertia e para a otimização da dispersão dos NC em solventes como clorofórmio e dimetilformamida (DMF). No trabalho, os autores obtiveram o PS por ATRP. A Figura 2.24 mostra o arranjo experimental empregado por Qin e colaboradores para a *grafting to*. Em uma primeira etapa é sintetizado PS com terminais brometo por ATRP. Em uma segunda etapa o grupamento brometo é substituído por grupamentos  $N_3$ . O PS com terminais  $N_3$  é então enxertado nos MWCNT. As técnicas de polimerização controlada,

principalmente a ATRP, são as mais utilizadas nos métodos de grafting, pois permitem um controle de pesos moleculares dos enxertos, são versáteis em termos de monômeros, podem ser executadas em temperaturas moderadas (100°C ou menos), tanto em solução aquosa quanto em solventes orgânicos. Além disso, uma grande variedade de arquiteturas poliméricas pode ser obtida por ATRP, desde polímeros lineares, até ramificados e estelares.

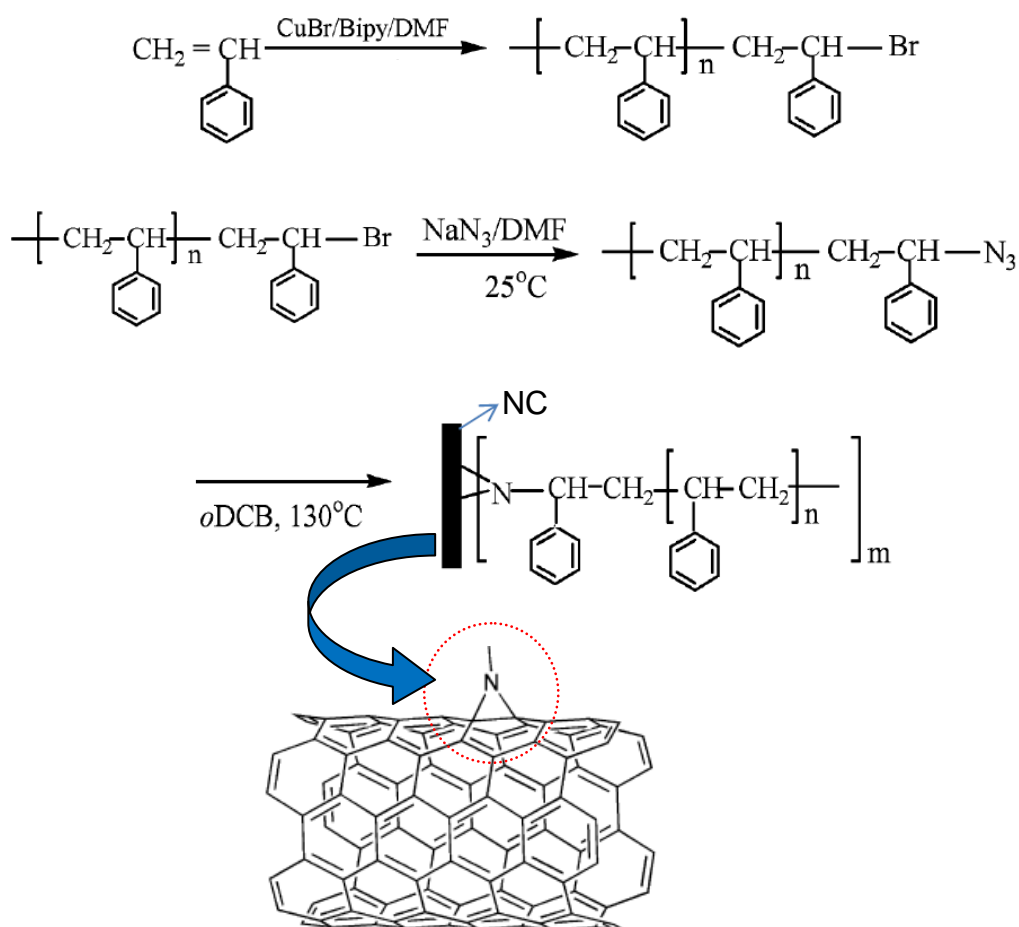


Figura 2.24 Esquema da *grafting to* de PS em nanotubos de carbono [142] [92].

Nanocompósitos baseados em NC enxertados com polímeros podem exibir propriedades elétricas e mecânicas bastante diferentes de nanocompósitos com NC não enxertados. Podem ser utilizados para potencializar a ação dos NC em dispositivos eletrônicos, em sensores químicos, entre outras aplicações [148]. Entretanto, existem pouquíssimos trabalhos que utilizaram NC enxertados para a obtenção de nanocompósitos baseados em elastômeros termoplásticos e em copolímeros em bloco. Como já

mencionado, os copolímeros elastoméricos, SBS e SEBS, apresentam combinações de propriedades bastante interessantes para a obtenção de NPCs.

Albuerne et. al. [149] enxertaram cadeias de PS nas superfícies de MWCNT por ATRP, *via grafting from*, e utilizaram os MWCNT enxertados para produzir nanocompósitos com matrizes de SBS por mistura por solução e casting. Estes autores observaram que, com o aumento do peso molecular e da densidade das cadeias enxertadas de PS, uma interação favorável entre os MWCNT e os domínios de PS do copolímero aconteceu. Os filmes de nanocompósitos também foram orientados pela aplicação de tensões e o fator de orientação foi medido por SAXS. Os resultados mostraram que houve um aumento da orientação em função da deformação aplicada, devido a orientação tanto dos blocos do copolímero quanto dos MWCNT, entretanto, estes autores não mediram propriedades elétricas de seus nanocompósitos. Yadav et. al. [150] funcionalizaram MWCNT com o copolímero tribloco SEBS e os incorporaram em uma matriz deste mesmo copolímero. Os nanocompósitos resultantes exibiram elevadas constantes dielétricas e aumentos significativos na resistência a tração e na estabilidade térmica. Os SEBS são copolímeros bastante promissores; apresentam propriedades mecânicas equivalentes as do SBS, mas com maiores resistências térmicas. Não foram encontrados na literatura trabalhos sobre enxertia de cadeias de PS em SEBS e tão pouco sobre efeitos da enxertia na condutividade elétrica de nanocompósitos baseados em elastômeros termoplásticos.

## **2.9 Copolímeros em bloco baseados em PVDF**

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero termoplástico, fluorado e semicristalino cuja unidade estrutural básica é mostrada na Figura 2.25 abaixo. Geralmente, o grau de cristalinidade do PVDF está entre 45 a 60%, dependendo das condições de processamento e de cristalização adotadas.

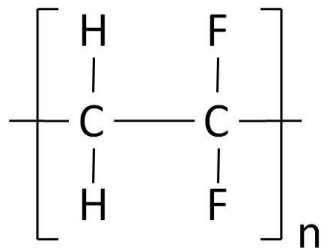


Figura 2.25 Estrutura química do PVDF.

Trata-se do segundo polímero fluorado com maior volume de produção mundial, perdendo apenas para o poli(tetrafluor etileno) (PTFE), o Teflon. Tem sido um dos materiais mais pesquisados para uso em dispositivos eletrônicos, em sensores e atuadores [151]. O PVDF também é amplamente utilizado na indústria química, em membranas para purificação de água [152] e na extração de petróleo e gás, em estruturas de apoio na regeneração de tecidos cardiovasculares [153], entre inúmeras outras aplicações [154]. A presença do flúor nas cadeias poliméricas do PVDF confere a este material um comportamento piezoelétrico, além de uma elevada resistência química e ao calor.

A copolimerização do fluoreto de vinilideno (VDF) com outros monômeros têm sido bastante explorada por poder conduzir a uma grande variedade de produtos modificados ou com propriedades melhoradas [155]. A incorporação de segmentos de PVDF em copolímeros em bloco é altamente atraente, uma vez que os copolímeros contendo PVDF podem funcionar como precursores potenciais para materiais nanoestruturados.

A síntese de copolímeros em bloco de PVDF bem definidos requer um acurado controle de massa molar e de polidispersividade do material, além de mecanismos de crescimento das cadeias com a ausência de etapas de terminação e de transferências de cadeias [32]. A polimerização aniônica viva e as CRPs são, portanto, técnicas adequadas. Duas das principais abordagens que têm sido empregadas para a obtenção de copolímeros em bloco baseados em PVDF são a do macroiniciador e a *click chemistry* [155].

Na abordagem do macroiniciador sintetiza-se, inicialmente, apenas um dos blocos do copolímero. A tal bloco são adicionados grupamentos funcionais,

geralmente nos seus finais de cadeia, que lhes permitam atuar, em uma segunda etapa, como macroiniciadores para a polimerização dos outros blocos do copolímero. A Figura 2.26 ilustra esta rota, a qual foi utilizada para a obtenção do tribloco PS-b-PVDF-b-PS [156]. O bloco de PVDF funcional atua como um macroiniciador para a copolimerização subsequente do PS.

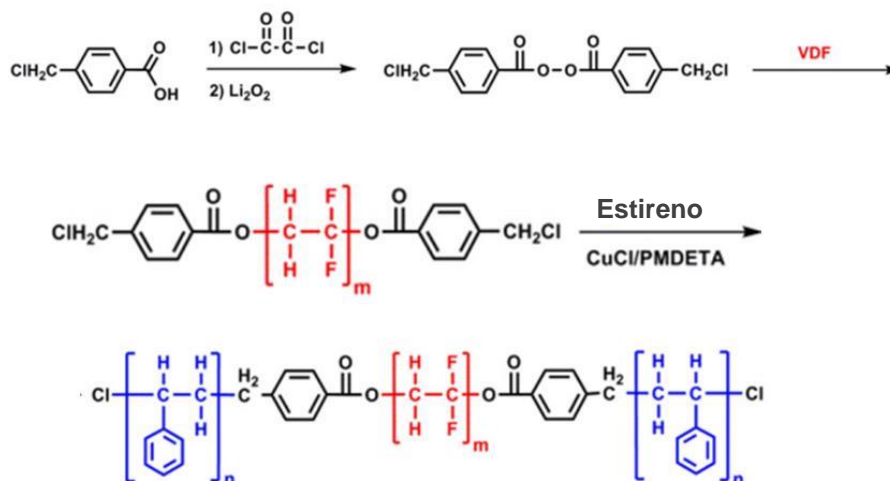


Figura 2.26 Obtenção de PS-b-PVDF-b-PS pela rota do macroiniciador [156].

Outra abordagem para obtenção de copolímeros em bloco baseados em PVDF é a *click chemistry*. O termo *click chemistry* foi introduzido por K. B. Sharpless para designar um grupo de reações modulares, estereoespecíficas, versáteis e que geram apenas subprodutos seguros. São capazes de juntar moléculas de forma rápida e confiável. Nestas reações o processo de purificação deverá ser tão fácil quanto o processo de síntese e, portanto, os métodos de cristalização ou de destilação para isolamento dos produtos são os preferidos [34]. Uma das reações de *click* mais conhecidas e empregadas na ciência dos polímeros atual é a cicloadição de Huisgen, que consiste na reação entre um alquino e uma azida catalisada pelo cobre para produzir um 1,2,3-triazol [157]. Existem vários exemplos de utilização de *clicks* para ligar dois polímeros individuais. A Figura 2.27 mostra um exemplo, empregado por Vukicevic et. al [158], para produzir um copolímero dibloco PS-b-PVDF [145][158].

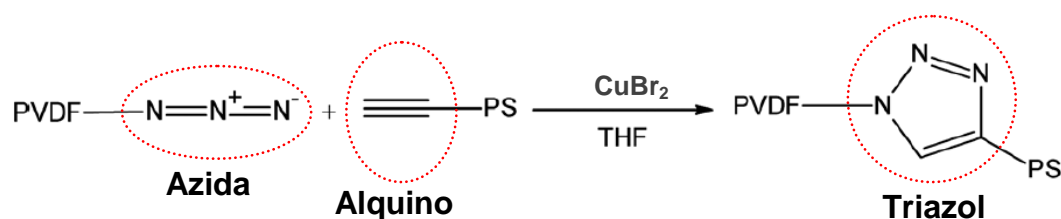


Figura 2.27 Reação de *click* do tipo ciclo adição de Huisgen empregada para o *click* PS com PVDF e obtenção de um copolímero dibloco [158].

A técnica acima pode ser utilizada para sintetizar uma grande variedade de arquiteturas, tais como polímeros multiblocos e estelares. As reações químicas de *click* são relativamente recentes, são desenvolvimentos já do século XXI e em rápida evolução [33]. Têm sido um enorme campo de pesquisa na química básica, bioquímica e engenharia dos polímeros.

Copolímeros baseados em blocos de PVDF e em blocos de PS, sintetizados por *click*, como os mostrados na Figura 2.24, podem ser bastante interessantes. Nestes materiais ambos os blocos são rígidos. Os blocos de PS são amorfos e os blocos de PVDF são semicristalinos. Podem existir, portanto, dois tipos de estruturas organizadas nestes materiais: blocos dos copolímeros e lamelas cristalinas da fase de PVDF. A *click chemistry* mostra-se como uma rota adequada e ao mesmo tempo simples para a obtenção destas estruturas de copolímeros.

A combinação de MWCNT a copolímeros em bloco baseados em PVDF e PS é completamente nova. O PS é um dos polímeros termoplásticos com maior volume de produção mundial. Faz parte da estrutura de muitos copolímeros em bloco comerciais, como o SBS e o SEBS. O PVDF é um termoplástico semicristalino com propriedades piezoelétricas. Os MWCNT são condutores e os copolímeros em bloco são materiais com potencial de nanoestruturação. Desta maneira, nanocompósitos baseados nestes materiais poderiam atuar como plataformas para a obtenção de inúmeros materiais funcionais [154][159][160][161].

## 2.10 Conclusões Parciais

A combinação de copolímeros em bloco com MWCNT mostra-se, portanto, bastante promissora. Recentemente, diversas pesquisas experimentais e teóricas têm sido direcionadas para a identificação de fatores críticos que influem na percolação elétrica em matrizes poliméricas variadas [31][32][33]. Abaixo e acima do limite de percolação diferentes configurações polímero-MWCNT podem ser caracterizadas definindo então diferentes propriedades de interesse prático como em microcircuitos condutores, dissipação de cargas estáticas, sensores, barreira eletromagnética [34][35], capacitores [3], entre outros. Este imenso range de aplicações dos NPCs são um grande estímulo para investigação de suas condutividades elétricas DC e AC em um amplo intervalo de frequências.

É também relevante estabelecer correlações entre a estruturação do material, desenvolvida durante as típicas técnicas de processamento, como a mistura por solução e a mistura no estado fundido, e as propriedades elétricas resultantes. O entendimento do desenvolvimento das morfologias das fases, dos copolímeros, particularmente, quando na presença de nanocargas como os MWCNT, mostra-se como uma etapa essencial para a transição destes materiais em aplicações práticas mais sofisticadas.

O SBS e o SEBS são copolímeros em bloco comerciais já obtidos em grandes escalas, além de apresentarem propriedades mecânicas relativamente interessantes. Existem, entretanto, pouquíssimos estudos que correlacionam as propriedades elétricas dos nanocompósitos destes copolímeros com suas micro/nanoestruturas induzidas durante o processamento por solução e por fusão. Também existem poucos trabalhos que tratam da influência da enxertia de cadeias poliméricas em MWCNT sobre as propriedades elétricas de seus nanocompósitos resultantes. Sabe-se que a condutividade elétrica de NPCs é altamente dependente da sua estruturação, isto é, da maneira como as nanocargas se dispõem [21], se distribuem [22], se dispersam [23] e se alinham [24] nas matrizes. Modificações nos processos, na superfície das nanocargas e nas matrizes poliméricas empregadas podem levar a mudanças consideráveis nestas disposições e, conseqüentemente, nas propriedades elétricas finais.

Três sistemas copolímero em bloco/MWCNT foram então selecionados para estudos e objetivos específicos deste trabalho de doutorado. Para o primeiro sistema, SBS/MWCNT, o objetivo foi o de avaliar e comparar a influência do processamento na estruturação desenvolvida por estes materiais e correlacionar tal estruturação com as condutividades elétricas obtidas. Estes nanocompósitos foram produzidos por duas rotas distintas: a mistura por solução e a mistura no estado fundido. Para o segundo sistema, SEBS/MWCNT, o objetivo foi o de avaliar a influência da enxertia de PS nos MWCNT nas condutividades dos nanocompósitos obtidos. Para o terceiro sistema, PS-PVDF/MWCNT, o objetivo foi o de se obter um novo tipo de nanocompósito condutor, baseado em um novo tipo de copolímero de PVDF, avaliar a condutividade deste novo sistema e compará-la a de um nanocompósito PVDF/MWCNT, isto é, obtido a partir de uma matriz homopolimérica de PVDF.

Portanto, o conjunto de objetivos explorados para os três sistemas estudados neste doutorado revelaram-se como ainda inexplorados e bastante promissores. Embora com objetivos específicos, para os três sistemas, o objetivo central foi o de se identificar os fatores e arranjos mais adequados e propícios ao aumento da condutividade elétrica do material e à redução do seu limite de percolação, isto é, a concentração de MWCNT necessária para o aumento da condutividade.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 MWCNT

Os MWCNT foram adquiridos da Nanocyl S.A (Sambreville, Bélgica), produto NC7000. Segundo especificação do fabricante são MWCNT com diâmetro externo médio de 9.5 nm, comprimento médio de 1.5 $\mu$ m e pureza de 90%. Ainda segundo o fabricante, os MWCNT foram produzidos por processo de deposição catalítica de vapor de carbono (CVD). A Tabela 3.1 detalha as propriedades físicas do NC7000.

Tabela 3.1 Propriedades físicas dos MWCNT NC 7000 [65][47][69].

Propriedade	Valor
Diâmetro médio (nm)	9,5
Comprimento médio ( $\mu$ m)	1,5
Condutividade elétrica (S/cm)	$10^4$ - $10^5$
Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) - teórica	1,8
Pureza de carbono (%m/m)	90%
Área/massa (m <sup>2</sup> /g)	250-300

##### 3.1.2 SBS

O SBS foi doado pela Kraton South America, produto Kraton D1155B. Segundo especificação do fabricante é um copolímero tribloco linear com cerca de 40% em massa de poliestireno. A massa molar e distribuição de massa molar deste material foram determinadas por cromatografia de exclusão por tamanho (GPC) utilizando um equipamento Viskotec GPC (solvente THF, 1mL/min, gel PL 5 mm, detectores da Agilent Technologies, por índice de refração) a 30°C. Sendo  $M_n=44400$ g/mol,  $M_w=54000$ g/mol, e índice de polidispersividade,  $M_w/M_n=1,2$ . A Tabela 3.2 detalha algumas das propriedades físicas do SBS indicadas na especificação do produto.

Tabela 3.2 Propriedades físicas da resina de SBS D1155B.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Índice de fluidez 190°C (g/10min)	1,8 a 5
Dureza (shore A)	70
Módulo a 300% (MPa)	2,9
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,94
Densidade bulk (g/dm <sup>3</sup> )	0,4

### 3.1.3 SEBS

O SEBS também foi doado pela Kraton South America, produto Kraton G1652. Segundo especificação do fabricante é um copolímero tribloco linear baseado em estireno etileno/butileno com cerca de 30% em massa de poliestireno. A massa molar e distribuição de massa molar deste material também foram determinadas por GPC utilizando-se o mesmo equipamento e condições descritas para o SBS, sendo obtidos  $M_n=67000\text{g/mol}$ ,  $M_w=92000\text{g/mol}$ , e índice de polidispersividade,  $M_w/M_n = 1,4$ . É importante frisar que os grades de SBS e de SEBS utilizados neste trabalho são comerciais, já produzidos em grande escala. A Tabela 3.3 detalha algumas das propriedades físicas do SEBS indicadas na especificação do produto.

Tabela 3.3 Propriedades físicas da resina de SEBS G1652.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Índice de fluidez 190°C (g/10min)	14 a 25
Dureza (shore A)	69
Módulo a 300% (Psi)	700
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,91
Densidade bulk (g/dm <sup>3</sup> )	0,3

### 3.1.4 PVDF

O PVDF foi adquirido da Arquema Ltd, produto Kynar 1000HD. A Tabela 3.4 detalha algumas das propriedades físicas do PVDF indicadas na especificação do produto.

Tabela 3.4 Propriedades físicas da resina de PVDF.

Propriedade	Valor
Índice de fluidez 230°C (g/10min)	1,1
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,77
Densidade bulk (g/dm <sup>3</sup> )	0,65

### 3.1.5 Solventes e Reagentes

Uma série de reagentes e solventes foram utilizados neste trabalho. Eles foram empregados basicamente no processamento dos nanocompósitos por solução e casting ou por solução e precipitação, bem como para as etapas de síntese. A Tabela 3.5 lista todos os solventes, reagentes e polímeros utilizados, suas procedências/fornecedores, fórmulas químicas, massas molares e densidades.

Tabela 3.5 Solventes, reagentes e polímeros, suas procedências/fornecedores, fórmulas químicas, massas molares (*MM*) e densidades ( $\rho$ ).

Solvente ou reagente	Procedência/ Fornecedor	Fórmula	MM (g/mol)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
Tolueno	PA synth	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,14	867
Dimetilformamida (DMF)	PA synth	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73,09	944
Tetraidrofurano (THF)	PA synth	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72,11	889

Acetona	PA synth	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	791
Metanol	PA synth	CH <sub>4</sub> O	32,04	792
Clorofórmio	PA synth	CHCl <sub>3</sub>	119,38	1490
Hidreto de cálcio	Merck	CaH <sub>2</sub>	42,094	1700
Estireno	Sigma Aldrich	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104,15	909
1,2-Diclorobenzeno	Sigma Aldrich	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	147,01	1300
Brometo de cobre II	Sigma Aldrich	CuBr <sub>2</sub>	223,37	4710
PS-alquino	[158]	PS-CH	11680	1050
PVDF-azida	[158]	PVDF-N <sub>3</sub>	17970	1776
2,2'-bipiridina	Sigma Aldrich	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	156,19	1100
Etil-2-bromo-isobutirato	Sigma Aldrich	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> BrO <sub>2</sub>	195,05	1329
Azida de sódio	Sigma Aldrich	NaN <sub>3</sub>	65,01	1850
Ácido sulfúrico	PA synth	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,079	1840
Ácido nítrico	PA synth	HNO <sub>3</sub>	63,01	1510
Hidróxido de sódio	PA synth	NAOH	39,997	2130

### 3.2 Métodos

A metodologia deste trabalho de doutorado foi dividida em quatro partes principais. Inicialmente, foi realizada a caracterização inicial dos MWCNT. Na seqüência foram obtidos os três sistemas copolímeros em bloco/MWCNT estudados. A Figura 3.1 exibe um fluxograma que resume o procedimento experimental adotado neste trabalho de doutorado.

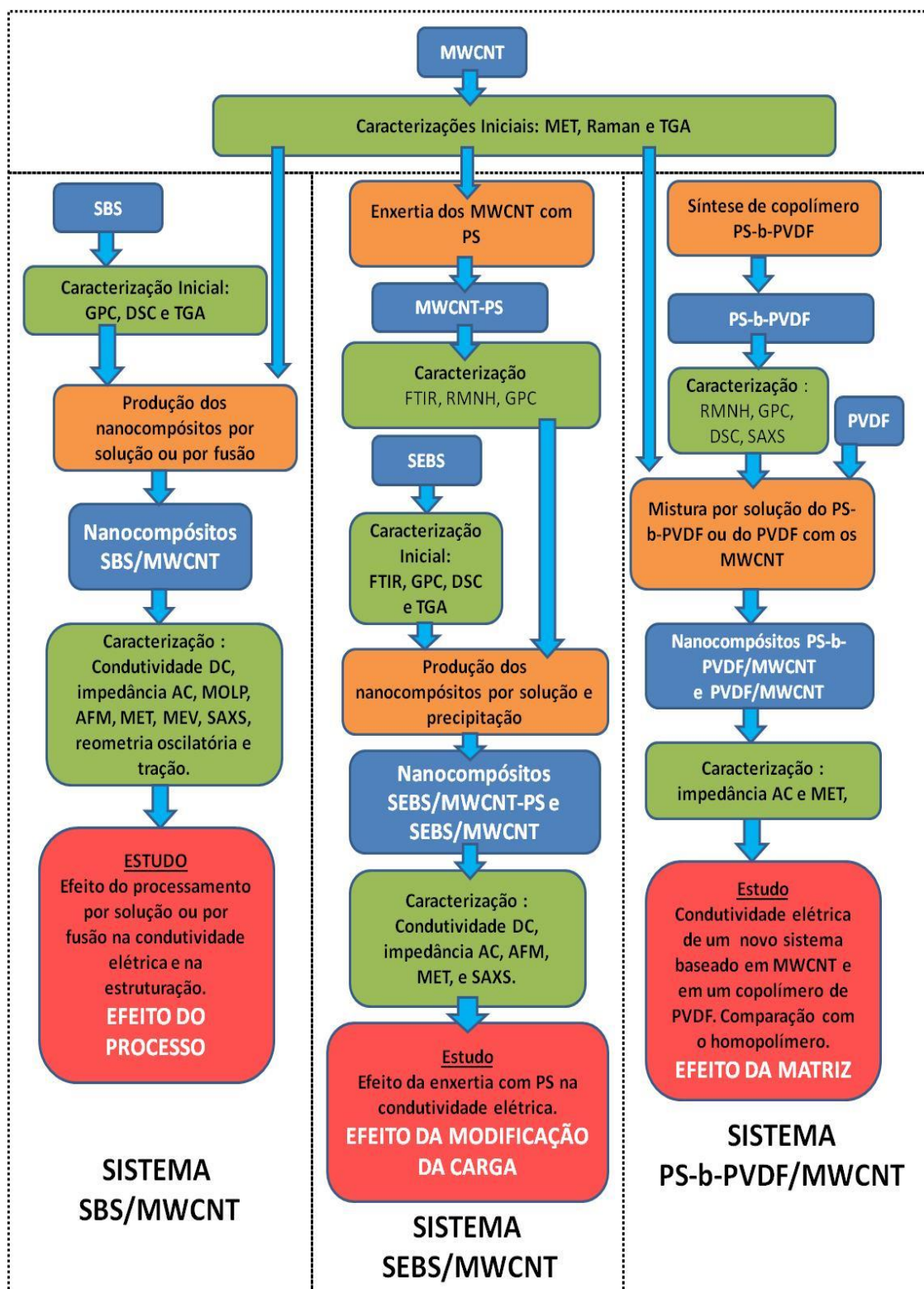


Figura 3.1 Fluxograma de desenvolvimento do trabalho.

### **3.2.1 Caracterização Inicial dos MWCNT**

#### **3.2.1.1 Morfologia**

Os MWCNT foram caracterizados inicialmente por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para avaliação de suas morfologias, diâmetros, comprimentos, razão de aspecto e presença de defeitos. Foi utilizado um microscópio Philips, modelo CM120, operado a 120kV. As amostras para esta análise foram preparadas a partir da mistura de 20mg de MWCNT em 10ml de acetona. A suspensão resultante foi submetida a agitação em ultrassom, equipamento da Eco Sonics, 40 kHz, 400 W, por cerca de 30s para desaglomeração dos MWCNT. Gotas da suspensão resultante foram então depositadas sobre suportes de cobre com fundo de carbono. Estes suportes foram então utilizados para as análises. Para a estimativa e contagem dos diâmetros e comprimentos dos MWCNT empregou-se o software IMAGE PRO PLUS 4.5. Em um total de 100 contagens foram obtidas distribuições estatísticas de comprimentos e de diâmetros dos MWCNT.

#### **3.2.1.2 Caracterização Estrutural**

Os MWCNT foram caracterizados estruturalmente por Espectroscopia Raman para avaliação do grau de defeitos e de metalicidade dos mesmos. Utilizou-se para esta tarefa um equipamento Renishaw spectrometer, acoplado a um microscópio com luz de laser. Os espectros foram obtidos na faixa entre 200 a 2800cm<sup>-1</sup>.

#### **3.2.1.3 Estabilidade térmica**

Foi empregada análise termogravimétrica (TGA) para a avaliação da estabilidade térmica dos MWCNT. A análise foi realizada em um equipamento da TA Instruments, modelo Q50, a uma taxa de 20°C/min, a partir de 30°C até 800°C, em atmosfera de N<sub>2</sub>.

## **3.2.2 Sistema SBS/MWCNT**

### **3.2.2.1 Caracterização Inicial do SBS**

#### **3.2.2.1.1 Massa molar e polidispersividade**

O SBS também teve sua massa molar e polidispersividade avaliados por cromatografia por exclusão de tamanho (GPC) como já descrito na seção materiais.

#### **3.2.2.1.2 Comportamento Térmico**

O comportamento térmico do material foi avaliado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo Q2000, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50ml/min. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/min, na faixa de temperatura entre -90 e 150°C. A estabilidade térmica do material foi avaliada por TGA, utilizando o mesmo equipamento descrito na seção 3.2.1.3, a uma taxa de 20°C/min, a partir de 30°C até 800°C, em atmosfera de N<sub>2</sub>.

### **3.2.2.2 Preparação dos Nanocompósitos**

#### **3.2.2.2.1 Moagem e Secagem**

Os nanocompósitos SBS/MWCNT foram preparados por duas rotas: a mistura por solução e a mistura no estado fundido. Previamente ao processamento, o SBS foi moído criogenicamente com nitrogênio líquido para obtenção de um pó fino. Este procedimento foi realizado com o objetivo de facilitar a incorporação dos MWCNT no SBS e otimizar o grau de dispersão. A moagem dos grânulos de SBS foi realizada em um moinho criogênico, modelo Mikro-Bantam, da Micron Powder Systems. Após moagem, o pó de SBS foi disposto em bandejas e seco em estufa com circulação de ar a 50°C por 48 horas, antes de ser processado.

#### **3.2.2.1.2 Seleção das concentrações de MWCNT**

Para seleção das concentrações de MWCNT nos nanocompósitos utilizou-se o modelo do volume excluído [16], equação (2.17), visando uma estimativa teórica da concentração crítica de percolação. Considerando-se os

valores de L e D medidos experimentalmente por MET, como indicado na seção 4.1 dos resultados, obteve-se um L/D experimental de ~158 e, conseqüentemente, um valor de  $\phi_C$  de aproximadamente 0,0032 ou de 0,32%(v/v). Assim, para a produção dos nanocompósitos foram selecionadas as seguintes concentrações %(v/v): 0; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 e 7,5. Ou seja, com pontos abaixo e acima do limite de percolação teórico.

### 3.2.2.1.3 Mistura no estado fundido

Para se obter uma maior precisão em termos das porcentagens de MWCNT e de SBS nas composições, foi medida a massa de SBS e de MWCNT a serem misturados, ao invés do volume. As frações volumétricas foram então convertidas em frações mássicas através das expressões (3.1) e (3.2).

$$W_{NC} = \frac{\phi_{NC} \rho_{NC}}{\phi_{NC} \rho_{NC} + \phi_M \rho_M} \quad (3.1)$$

$$W_M = 1 - W_{NC} \quad (3.2)$$

Onde  $W_{NC}$  representa a fração mássica de MWCNT,  $W_M$  a fração mássica da matriz (SBS),  $\phi_{NC}$  a fração volumétrica de MWCNT,  $\phi_M$  a fração volumétrica da matriz,  $\rho_{NC}$  a densidade dos MWCNT e  $\rho_M$  a densidade da matriz.

A partir das expressões acima foi construída a Tabela 3.6, a qual foi utilizada para as medidas das massas relativas de MWCNT e de SBS. Os nanocompósitos foram nomeados SBS/MWCNT<sub>(xF)</sub>, em que x corresponde a fração em volume de MWCNT na matriz de SBS e F designa processamento no estado fundido ou por fusão. A mistura no estado fundido foi realizada em duas etapas. Inicialmente, para otimizar a dispersão dos MWCNT na matriz de SBS, o pó de SBS foi misturado mecanicamente com cerca de 13,44% (m/m) ou 7,5%(v/v) de MWCNT e um concentrado ou *masterbatch* com esta



concentração foi então produzido por mistura em um mini misturador da marca Haake, modelo Rheomix 600p, com um par de rotores contra rotacionais e semi-interpenetrantes do tipo roller (com razão de rotação de 3:2) e câmara com capacidade de 69,4cm<sup>3</sup>, por 5min a 150°C com rotação de 120rpm. Para a rotação empregada de 120rpm, as taxas de cisalhamento neste misturador variaram entre ~10 e 160s<sup>-1</sup>.

Tabela 3.6 Porcentagens em massa de SBS e de MWCNT utilizadas para a preparação dos nanocompósitos.

<b>Amostra</b>	<b>SBS (m/m)%</b>	<b>MWCNT (m/m)%</b>
SBS/MWCNT <sub>(0.0F)</sub>	100	0
SBS/MWCNT <sub>(0.05F)</sub>	99,90	0,10
SBS/MWCNT <sub>(0.1F)</sub>	99,81	0,19
SBS/MWCNT <sub>(0.25F)</sub>	99,53	0,47
SBS/MWCNT <sub>(0.5F)</sub>	99,05	0,95
SBS/MWCNT <sub>(1.0F)</sub>	98,10	1,90
SBS/MWCNT <sub>(3.0F)</sub>	94,41	5,59
SBS/MWCNT <sub>(5.0F)</sub>	90,85	9,15
SBS/MWCNT <sub>(7.5F)</sub>	86,56	13,44

Em uma segunda corrida no Haake, o concentrado foi então diluído com SBS por outros 5 min na mesma rotação e temperatura. A diluição foi feita para cada uma das oito composições até se atingir as composições em massa listadas Tabela 3.6. Foi processado também SBS puro (SBS/MWCNT<sub>(0.0F)</sub>) nas mesmas condições de temperatura e rotação, por 10min, para se obter um “branco” em relação aos nanocompósitos. Durante o processamento houve monitoramento do torque e da temperatura necessários para compactação e fusão do material.

Após processamento no Haake, as amostras foram moldadas por compressão a 150°C e com uma pressão de 6MPa, utilizando-se uma prensa hidráulica Marconi 50A, visando a obtenção de filmes dos nanocompósitos.

Tais filmes foram empregados nas caracterizações elétricas, estruturais, morfológicas, mecânicas e reológicas.

#### **3.2.2.1.4 Mistura por Solução**

Para o processamento por solução, uma primeira solução polimérica do pó de SBS em tolueno (0.2g/ml) foi preparada sob agitação mecânica constante em agitador magnético por 1 hora a temperatura ambiente. Para obtenção dos nanocompósitos por solução a mesma razão em massa SBS/MWCNT mostrada na Tabela 3.6 foi empregada. Dispersões de MWCNT em tolueno, nas frações em massa mostradas na Tabela 3.6, foram então preparadas e homogeneizadas em ultrassom, equipamento da Eco Sonics, 40 kHz, 400 W, por 5min. Paralelamente, a solução polimérica foi misturada com cada uma das dispersões de MWCNT por agitação magnética por 2hrs a 110°C. As soluções resultantes foram sonicadas por mais 5min e então vertidas em placas de vidro. Deixou-se o solvente evaporar a temperatura ambiente por 3 horas. Posteriormente, os filmes foram tratados termicamente em estufa a vácuo a 110°C por 7 dias. As amostras obtidas por solução foram nomeadas SBS/MWCNT<sub>(yS)</sub>, em que y corresponde a fração em volume de MWCNT na matriz e S designa processamento por solução. Os filmes obtidos por solução foram então submetidos às mesmas caracterizações que aqueles obtidos por fusão.

#### **3.2.2.3 Caracterização dos Nanocompósitos**

##### **3.2.2.3.1 Condutividade DC**

Nesta tese de doutorado, as medidas de condutividade elétrica DC foram realizadas utilizando dois equipamentos diferentes, com limites de sensibilidade adequados para cada tipo de amostra. Para as amostras com condutividades inferiores a 10<sup>-2</sup>S/m utilizou-se um medidor de condutividades Keitler, modelo 6517A. Esta sonda apresenta uma configuração como a mostrada na Figura 3.2, onde h, w e l representam as dimensões da amostra. Neste equipamento o campo elétrico é aplicado ao longo de todo o volume da amostra. Aos terminais da amostra é conectado um voltímetro, em paralelo,

que mede a tensão quando uma corrente  $I$  atravessa a amostra, sendo então medida a condutividade ou a resistividade volumétrica da amostra.

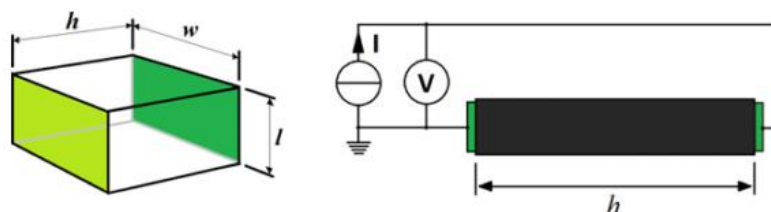


Figura 3.2 Configuração utilizada para medidas de condutividade DC nas amostras com condutividades inferiores a  $10^{-2}$ S/m.

Para as amostras com uma condutividade superior a  $10^{-2}$  ohm·cm, as medições foram realizadas em um medidor de condutividades de duas pontas, Keithley, modelo 237, com fonte de tensão estabilizada. O esquema da figura 3.3 ilustra o princípio deste equipamento. Nesta configuração a corrente elétrica atravessa apenas a superfície das amostras. Duas pontas são conectadas à superfície da amostra e se encontram em paralelo com um voltímetro que mede a tensão quando uma corrente  $I$  atravessa a amostra.

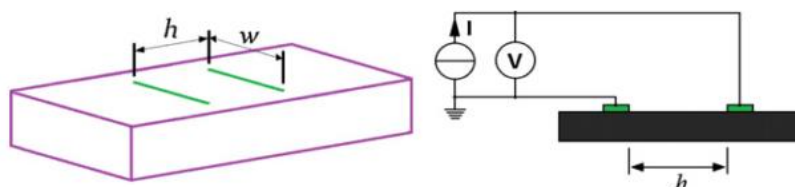


Figura 3.3 Configuração utilizada para medidas de condutividade DC nas amostras com condutividades superiores a  $10^{-2}$ S/m.

### 3.2.2.3.2 Impedância AC

A condutividade elétrica AC, a permissividade real ( $\epsilon'$ ) e permissividade imaginária ( $\epsilon''$ ) dos nanocompósitos foram avaliadas por espectroscopia dielétrica de impedância ao longo de um amplo espectro de frequências, entre  $10^{-1}$ - $10^6$  Hz, utilizando-se um analisador de impedância/ganho de fase da marca Solartron modelo SI 1260. O suporte de amostra utilizado para espectroscopia dielétrica era um suporte de amostra 12962A com diâmetro de eletrodo de 10 mm. Antes das medições, as amostras foram submetidas a uma

deposição superficial de ouro para reduzir a resistência de contato com os eletrodos do suporte da amostra. A Figura 3.3 abaixo ilustra um esquema do suporte de amostra utilizado para espectroscopia dielétrica.

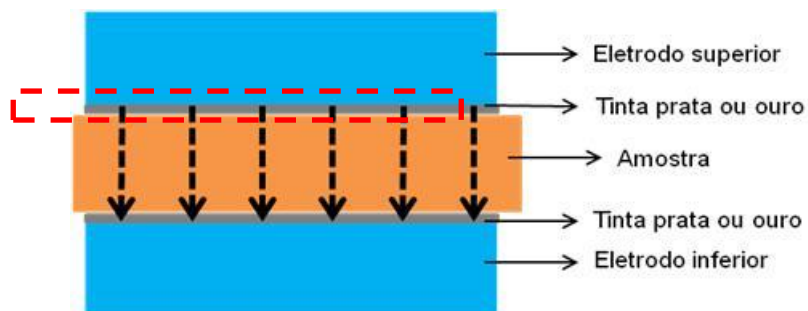


Figura 3.3 Esquema do suporte de amostra utilizado para espectroscopia dielétrica. As setas pretas são representações do vetor campo elétrico através da amostra. No interior do retângulo vermelho é destacada a deposição de tinta prata ou ouro para reduzir a resistência de contato entre os eletrodos e a amostra.

O analisador de impedância basicamente gera uma tensão sobre uma banda de frequência larga e a aplica sobre a amostra, de maneira alternada, ou seja, com inversão do ciclo, através do suporte da amostra e, em seguida, mede as correntes em fase e fora de fase resultando então na impedância, de acordo com as expressões de (2.7) a (2.10). A permissividade real, a permissividade imaginária e a condutividade AC dos nanocompósitos foram calculadas utilizando as equações (2.11), (2.12) e (2.14), respectivamente.

### 3.2.2.3.3 Caracterização de propriedades reológicas viscoelásticas

Para se avaliar o efeito da presença dos MWCNT e do processamento nas propriedades viscoelásticas da matriz de SBS, os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) do SBS puro e dos nanocompósitos processados por solução e por fusão foram medidos em função da frequência de oscilação ( $\omega$ , entre 0,01 e 100rad/s) em um reômetro de tensão controlada ARG2, da TA Instruments. Os ensaios foram realizados aplicando-se uma amplitude de deformação dentro do regime viscoelástico linear. A temperatura do ensaio foi de 150°C, ou seja, superior a  $T_g$  dos blocos de PB e de PS.

Foram ensaiados os nanocompósitos: SBS/MWCNT<sub>(0.0S)</sub>, SBS/MWCNT<sub>(0.0F)</sub>, SBS/MWCNT<sub>(0.5S)</sub>, SBS/MWCNT<sub>(0.5F)</sub>, SBS/MWCNT<sub>(5S)</sub> e SBS/MWCNT<sub>(5F)</sub>.

### 3.2.2.3.4 Caracterização de Propriedades Mecânicas

Os nanocompósitos SBS/MWCNT<sub>(0.0S)</sub>, SBS/MWCNT<sub>(0.0F)</sub>, SBS/MWCNT<sub>(0.5S)</sub>, SBS/MWCNT<sub>(0.5F)</sub>, SBS/MWCNT<sub>(5S)</sub> e SBS/MWCNT<sub>(5F)</sub>, tiveram suas propriedades mecânicas avaliadas através de ensaios de tração, segundo a norma ISO 37, a qual é largamente empregada para ensaios de elastômeros termoplásticos. Corpos de prova com dimensões padronizadas foram obtidos por corte em um estampador e cortador mecânico. A Figura 3.4 abaixo mostra alguns dos corpos prova obtidos. As amostras de SBS puro eram transparentes e bastante flexíveis enquanto que aquelas carregadas com MWCNT eram escuras e menos flexíveis. As carregadas com 5%MWCNT (v/v) já apresentavam uma rigidez de manipulação nitidamente superior em relação às puras e às carregadas com 0,5%MWCNT (v/v).



Figura 3.4 Corpos de prova empregados nos testes de tração uniaxial.

Os testes foram realizados utilizando uma máquina de ensaios Instron, modelo 5569, com célula de carga de 500N, à temperatura ambiente. As propriedades mecânicas medidas foram o módulo de elasticidade a 100% de deformação, a tensão na ruptura e a deformação na ruptura.

### 3.2.2.3.5 Caracterização Estrutural – SAXS

Os nanocompósitos foram caracterizados estruturalmente por SAXS. As medidas foram realizadas em um equipamento Bruker AXS 2D Nanostar, utilizando radiação de Cu K $\alpha$  a 30 mA e 40 kV, com varredura abaixo de  $2\theta=5^\circ$ . Foi empregado um detector bidimensional e o comprimento de onda do feixe incidente foi de 0,154nm. Para a realização das análises, foram utilizados os filmes obtidos por solução e por fusão, com espessuras entre 50 $\mu$ m a 500 $\mu$ m.

### 3.2.2.3.6 Caracterização Morfológica

#### 3.2.2.3.6.1 Microscopia Óptica

As amostras de nanocompósitos tiveram suas macroestruturas e microestruturas avaliadas por microscopia óptica em um microscópio ótico da marca Leica, modelo DMRXP. As imagens foram analisadas no software Image-Pro Plus, versão 4.5, da Media Cybernetics, utilizando aumentos de 5 a 200X.

#### 3.2.2.3.6.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As microestruturas e nanoestruturas dos nanocompósitos foram avaliadas por microscopia de força atômica utilizando um equipamento Shimadzu SPM 9600 com cantilevers de silício PPP-NCHR, da Nanosensors. Na técnica de AFM uma sonda em forma de ponta (*tip*) é varrida sobre a superfície da amostra. Um *scanner* piezoelétrico atua de modo a manter uma força constante na ponta. As pontas são tipicamente de silício e são dispostas sobre uma pequena viga (*cantilever*).

Para análise, foi utilizada uma força constante de 30 N/m e frequência de ressonância em torno de 300 kHz. Imagens de fase foram então obtidas. Estas imagens são obtidas por diferenças de módulo apresentadas pelas amostras. Dado que o SBS é constituído por domínios rígidos e flexíveis, o modo imagem de fase é adequado para avaliação morfológica deste material. O principal objetivo destas análises foi avaliar as morfologias do SBS decorrentes dos processamentos.

### 3.2.2.3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão

As microestruturas e nanoestruturas dos nanocompósitos também foram avaliadas por MEV e por MET. O principal objetivo destas análises foi o de quantificar o grau de quebra dos MWCNT decorrente dos processamentos e condições empregadas na obtenção dos nanocompósitos e também para avaliar qualitativamente os estados de dispersão e de distribuição dos MWCNT nas matrizes de copolímeros em bloco.

As amostras para MEV foram preparadas por criofratura dos nanocompósitos em banho de nitrogênio líquido. Posteriormente, estas amostras foram fixadas em porta amostras recobertos com fita de carbono condutora, metalizadas e analisadas em um microscópio da marca FEI Magellan 400L a 20KV.

As amostras para MET, com espessuras entre 30-100nm, foram obtidas através de ultracriomicrotomia, utilizando-se um micrótomo Reichert-Jung, modelo Ultracut E. Os cortes foram realizados com o auxílio de uma faca de diamante da Diatome, modelo cryo 45°, na temperatura de -60°C, a uma velocidade de corte de 0,05mm/s. As seções fatiadas foram depositadas em uma solução de dimetilsulfóxido (DMSO) e água destilada (proporção de DMSO:H<sub>2</sub>O 3:2), sendo posteriormente coletadas em *grids* de cobre (de 400 mesh) para posterior visualização no MET. Para as análises por MET empregou-se um microscópio FEI TECNAI G<sup>2</sup>F20 HRTEM operado a 120kV.

Novamente utilizou-se o software Image-Pro Plus para edição das imagens de MET e para estimativa dos comprimentos dos MWCNT. O grau de quebra (*gq*) dos MWCNT foi definido pela equação:

$$gq = Li/Lf \quad (3.3)$$

Onde *Li* representa o comprimento médio inicial dos MWCNT e *Lf* o comprimento médio final dos mesmos. Para estas análises foram selecionadas as amostras: SBS/MWCNT<sub>(1S)</sub> e SBS/MWCNT<sub>(1F)</sub>. Esta escolha deveu-se ao fato destas amostras apresentarem um número significativo de MWCNT na matriz de maneira a permitir a observação e contagem dos mesmos nas micrografias. As amostras com menos de 0,5% MWCNT (v/v) não eram as

mais adequadas, pois apresentavam um número pequeno de MWCNT nas micrografias. Já as amostras com 3%MWCNT ou mais também não se mostraram adequadas, pois a grande quantidade de MWCNT entrelaçados não permitia contá-los e medir o seu comprimento. Identificar um número significativo de MWCNT nas micrografias e conseguir distinguir uns dos outros é importante para se avaliar com maior precisão o comprimento médio que os mesmos apresentam, tornando assim o cálculo do grau de quebra mais representativo.

### **3.2.3 Sistema SEBS/MWCNT**

#### **3.2.3.1 Enxertia de PS nos MWCNT**

A primeira etapa consistiu na enxertia de oligômeros de PS, de baixo peso molecular, na superfície dos MWCNT. A enxertia foi realizada através da abordagem de *grafting to*, conforme em [142] [162], em três etapas.

##### **3.2.3.1.1 Síntese de PS-Br**

A primeira etapa consistiu na síntese de oligômeros de PS com terminais Br por ATRP. Previamente a este processo o monômero estireno foi misturado com hidreto de cálcio (20ml/g) e agitado durante 24 horas para remoção de água. Posteriormente, foi destilado para remoção de impurezas, catalisadores e inibidores.

A reação de polimerização foi então realizada como se segue: em um típico processo de polimerização, um balão de fundo arredondado de 25 ml foi vedado e acoplado a um sistema que realizava três ciclos repetidos de evacuação de ar (aplicação de vácuo) seguida de preenchimento com argônio. Este procedimento foi realizado para se garantir uma atmosfera inerte para a reação. A este balão foram então adicionados 416 mg de 2,2-bipiridina (Bpy), o agente complexante da reação de ATRP. Na seqüência foram adicionados 10,4g do monômero estireno na forma líquida via seringas (também previamente purgadas com argônio) e 2ml de DMF. O sistema foi então agitado mecanicamente (agitador magnético) durante 1 h à temperatura ambiente. Após este tempo, 191 mg de CuBr foram adicionados a mistura, a qual foi



agitada por mais 10min. O CuBr forma junto com a bipyridina (BPy) um complexo metal-ligante, o qual é a chave de toda a reação de ATRP. Em seguida, colocou-se o balão num banho de óleo a 110°C e após 3 min foram adicionados 260 mg de etil-2-bromo-isobutirato, o iniciador para esta reação de ATRP. Este iniciador ataca a dupla ligação do monômero estirênico e o átomo de bromo (o halogênio) se liga a um dos carbonos da dupla, a dupla se desfaz e o outro átomo de carbono da dupla liga-se a outra porção da molécula de iniciador, conforme mostrado no esquema da Figura 3.5 abaixo:

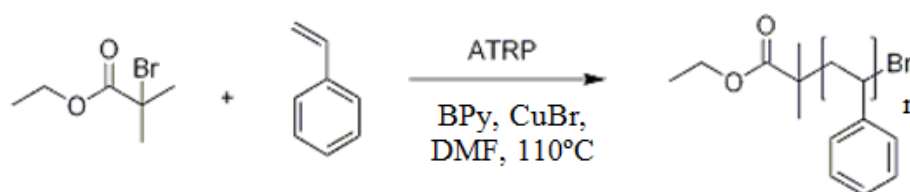


Figura 3.5 Esquema da ATRP do estireno.

A propagação da reação ocorre conforme mostrado no esquema da Figura 2.23. A polimerização foi conduzida durante 6 h e interrompida por abaixamento da temperatura até a ambiente e abrindo o frasco para arejar. Dissolveu-se a mistura em THF (150 ml) e precipitou-se em metanol (cerca de 1000 ml). O material sintetizado foi então caracterizado por GPC e RMN<sup>1</sup>H. Para GPC utilizou-se um equipamento Viskotec GPC (solvente THF, 1ml/min, gel PL 5 mm, detectores da Agilent Technologies, por índice de refração) a 30°C. As amostras para GPC foram preparadas por dissolução de cerca de 10mg de PS-Br em 10ml de THF e agitação desta solução por 24 horas antes da caracterização. Para RMN<sup>1</sup>H utilizou-se um equipamento Varian VXR operando a temperatura ambiente. As amostras para RMN<sup>1</sup>H foram preparadas por dissolução de cerca de 10mg do PS-Br em 5ml de clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>). A solução foi colocada sob agitação por 24 horas antes da caracterização.

### 3.2.3.1.2 Modificação de PS-Br para PS-N<sub>3</sub>

Em um balão de fundo arredondado de 100ml uma quantidade de 5g de PS-Br, preparado por ATRP, foi dissolvida em 50ml de DMF. Subseqüentemente, 676 mg de NaN<sub>3</sub> foram cuidadosamente adicionados a

mistura. A mistura reacional foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente. O polímero foi então precipitado em água (1000ml). O sólido foi lavado com água destilada cinco vezes (200 ml cada) e finalmente com metanol (200 ml) para remover NaBr e  $\text{NaN}_3$  não reagidos. O pó branco foi seco sob vácuo à temperatura ambiente por 24 horas e armazenado em um freezer. O material foi caracterizado por RMN<sup>1</sup>H para avaliação da modificação química de PS-Br para PS-N<sub>3</sub>.

### **3.2.3.1.3 Purificação dos MWCNT**

A maior parte dos MWCNT comerciais contém grandes quantidades de impurezas, principalmente resquícios de catalisadores e de carbono amorfo. Tais impurezas podem influir e atrapalhar as reações de funcionalização e de enxertia. Desta maneira, é necessária a realização de tratamentos de purificação dos MWCNT [163][164]. Um dos métodos mais utilizados e mais simples para purificação é o de submeter os MWCNT a um tratamento com solução ácida. Geralmente se utiliza uma mistura de ácido sulfúrico/ácido nítrico na proporção (3:1 v/v). Esta mistura é sonicada por tempos que variam de 10min a muitas horas. Posteriormente a solução é neutralizada e filtrada e os MWCNT separados. Neste trabalho, empregou-se tal metodologia. O tempo de sonicação utilizado foi de 30min utilizando um ultrason de banho da marca Unique 10L, de maneira a evitar grandes quebras dos MWCNT. A solução ácida contendo os MWCNT foi então neutralizada, com hidróxido de sódio (NaOH) até atingir um ph próximo de 7, filtrada utilizando filtros de 30 $\mu\text{m}$  de PVDF da Millipore e os MWCNT foram lavados com água destilada em um total de 5 lavagens. Os MWCNT após purificação foram designados por MWCNT\*.

### **3.2.3.1.4 Enxertia de PS-N<sub>3</sub> nos MWCNT**

Um balão de fundo arredondado de 50 ml foi carregado com MWCNT\* (50 mg), 1g de PS-N<sub>3</sub> e ortodichlorobenzene (oDCB) (25 ml). Após agitação durante 10 h à temperatura ambiente, o balão foi equipado com um condensador e a mistura foi agitada a 130°C durante 60 h. Após arrefecimento

até à temperatura ambiente, diluiu-se a mistura com 150 ml de oDCB, dispersou-se com banho de ultrassom durante 10min e filtrou-se através de membranas de PTFE de 0,2  $\mu\text{m}$ . O sólido foi lavado com oDCB para remover PS solúvel e depois colocado para secar em estufa a vácuo por 48h a 60°C. Os MWCNT enxertados com PS foram então designados por MWCNT-PS.

Os MWCNT, MWCNT\*, MWCNT-PS e PS-N<sub>3</sub> foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para avaliação das modificações químicas e da enxertia. Os ensaios foram realizados em um espectrofotômetro perkin elmer spectrum 100, em modo de transmitância em ATR, na faixa entre 400 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ , e as análises foram realizadas através da incorporação prévia das amostras em pastilhas de KBr. Foram realizados também testes de dispersão dos MWCNT em THF, o solvente que seria utilizado na preparação dos nanocompósitos.

### **3.2.3.2 Caracterização do SEBS**

#### **3.2.3.2.1 Massa molar e polidispersividade**

O SEBS também teve sua massa molar e polidispersividade avaliados por GPC como já descrito na seção materiais.

#### **3.2.3.2.2 Caracterização Estrutural**

A resina de SEBS foi caracterizada estruturalmente por FTIR na faixa entre 400 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ , para identificação básica do material. As amostras para esta análise foram preparadas a partir da dissolução de 2g de SEBS em 10ml de clorofórmio. A mistura foi agitada mecanicamente por 2 horas a temperatura ambiente. A solução polimérica resultante foi vertida em uma placa de vidro e um filme foi obtido após 2 horas de evaporação do solvente a temperatura ambiente. O filme foi seco em estufa a vácuo a temperatura ambiente (~25°C) por 24 horas e então empregado para a análise. Os ensaios foram realizados em um espectrofotômetro perkin elmer spectrum 100.

### 3.2.3.2.3 Comportamento Térmico

O comportamento térmico da resina de SEBS foi avaliado através das técnicas de DSC e de TGA visando determinação das condições de processamento que seriam empregadas. As condições e equipamentos foram os mesmos daqueles empregados para os sistemas SBS/MWCNT.

### 3.2.3.3 Obtenção dos Nanocompósitos

Assim como o SBS, o SEBS também passou por um processo de moagem, nas mesmas condições e equipamento que o SBS. Posteriormente, o SEBS, os MWCNT e MWCNT-PS foram secos, previamente ao processamento, a 50°C durante 4 h sob vácuo.

Para seleção das concentrações de MWCNT nos nanocompósitos utilizou-se o modelo do volume excluído [16], equação (2.17). Dado que  $\phi_c \sim 0,0032$  ou de 0,32%(v/v), para a produção dos nanocompósitos foram selecionadas as seguintes concentrações %(v/v): 0; 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0. Ou seja, com pontos abaixo e acima do limite de percolação teórico.

Novamente, para se obter uma maior precisão em termos das porcentagens de MWCNT e de SEBS nas composições, foi medida a massa de SEBS e de MWCNT a serem misturados, ao invés do volume. As frações volumétricas foram então convertidas em frações mássicas através das equações (3.1) e (3.2). A partir daí foi construída a Tabela 3.7, a qual foi utilizada para as medidas das massas relativas de MWCNT e de SEBS. As amostras foram nomeadas SEBS/MWCNT<sub>(x)</sub> e SEBS-MWCNT-PS<sub>(x)</sub>, em que x designa a fração volumétrica de MWCNT ou de MWCNT-PS nos nanocompósitos.

Tabela 3.7 Porcentagens em massa de SEBS e de MWNCT ou de MWCNT-PS utilizadas para a preparação dos nanocompósitos.

<b>Amostra</b>	<b>SEBS (m/m)%</b>	<b>MWCNT ou MWCNT-PS (m/m)%</b>
SEBS/MWCNT <sub>(0.0)</sub>	100	0
SEBS/MWCNT <sub>(0.1)</sub>	99,80	0,20
SEBS/MWCNT <sub>(0.25)</sub>	99,51	0,49
SEBS/MWCNT <sub>(0.5)</sub>	99,02	0,98
SEBS/MWCNT <sub>(1.0)</sub>	98,04	1,96

Após secagem o SEBS foi dissolvido em THF a 60°C sob agitação magnética durante 2 horas para se obter uma solução com concentração de 0,1g/ml. Enquanto isso, os MWCNT ou os MWCNT-PS, nas frações em massa indicadas na tabela, foram dispersos em THF sob sonicação à temperatura ambiente durante 30 min em ultrassom de banho, equipamento da Unique, 15 kHz, 30 W. Posteriormente a solução polimérica foi misturada com cada uma das dispersões de MWCNT por agitação magnética por 2hrs a 110°C. As soluções resultantes foram sonicadas por mais 5min e então imediatamente gotejadas em metanol. Este método de preparação de nanocompósitos é conhecido por solução e precipitação. A técnica consiste basicamente em precipitar a solução estável de SEBS e MWCNT em um não solvente para o SEBS, mas solvente para o THF. O metanol é, portanto, um solvente que atende a estes requisitos. Quando a solução de THF+SEBS+MWCNT é precipitada em metanol, o nanocompósito forma-se rapidamente, e o estado de dispersão dos MWCNT ou dos MWCNT-PS na matriz de SEBS tende a ser mantido.

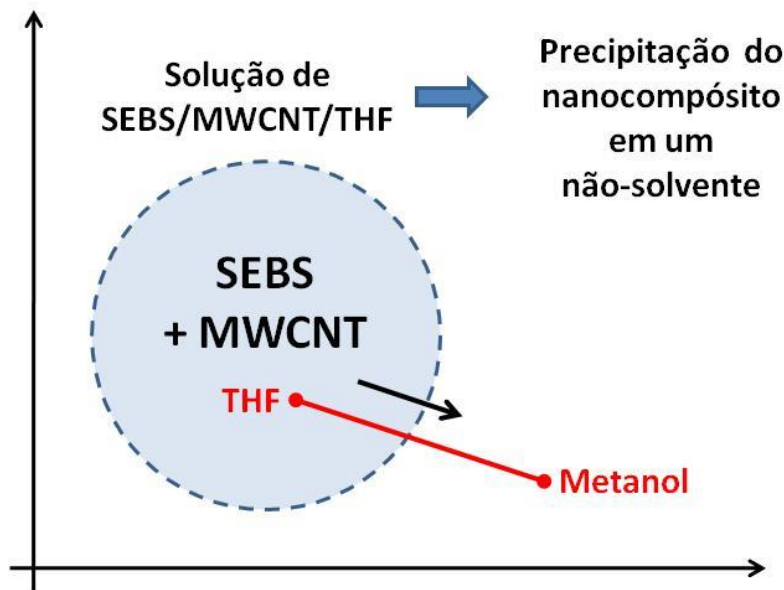


Figura 3.6 Representação esquemática do processo de solução e precipitação.

A Figura 3.6 ilustra um esquema do processo de solução e de precipitação. O círculo em azul representa o círculo de solubilidade do SEBS. A solução THF+SEBS+MWCNT pode ser considerada como um ponto no interior deste círculo de solubilidade. Quando esta solução é adicionada ao metanol há formação de um tiner e um deslocamento do ponto para fora do círculo de solubilidade do polímero levando o sistema à precipitação. Não foram encontrados na literatura os parâmetros de solubilidade de Hansen para o SEBS, nem o seu raio de solubilidade. Isso se deve principalmente ao fato da composição dos SEBS variarem muito dependendo das frações dos comonômeros. Mas em um trabalho recente, Ovejero et.al.[165] estimaram o parâmetro de interação de Hildebrand de um SEBS comercial, com 32%(m/m) de PS, e com características similares ao utilizado neste trabalho de doutorado, como  $15,7\text{MPa}^{1/2}$ . Já os parâmetros do THF e do metanol são de  $19,46\text{MPa}^{1/2}$  e de  $29,19\text{MPa}^{1/2}$ , respectivamente [166][167].

Segundo a teoria de Hildebrand [167], quanto menor a diferença entre os parâmetros de solubilidade do polímero e do solvente, tanto menor tenderá a ser a entalpia de mistura entre ambos e menor será a energia livre assumida pelo sistema. Assim, tem-se que  $|\delta_{\text{SEBS}} - \delta_{\text{THF}}| = 3,76$  e  $|\delta_{\text{SEBS}} - \delta_{\text{metanol}}| = 13,49$ . Desta maneira, segundo esta estimativa, do ponto de vista teórico, a

solubilização de SEBS em THF é muito mais propícia em relação a solubilização em metanol. O THF pode ser considerado como um bom solvente para o sistema ao passo que o metanol é um não solvente.

Após precipitação, a mistura nanocompósito/THF/ metanol foi filtrada a vácuo para separação do nanocompósito do tiner de solventes THF/metanol. Os materiais obtidos foram secos a 60°C durante 48 h em estufa a vácuo. Após secagem o material foi prensado a 110°C por 10 min e sob pressão de 12 MPa, para obtenção de filmes dos nanocompósitos.

### **3.2.3.4 Caracterização dos Nanocompósitos**

#### **3.2.3.4.1 Propriedades Elétricas**

A condutividade DC e a condutividade AC dos nanocompósitos foram medidas utilizando os equipamentos, métodos e condições já descritos nas seções 3.2.2.3.1 e 3.2.2.3.2, respectivamente.

#### **3.2.3.4.2 Caracterização Estrutural**

A caracterização estrutural dos nanocompósitos foi realizada por SAXS nas mesmas condições e equipamentos descritos na seção 3.2.2.3.5.

#### **3.2.3.4.3 Caracterização morfológica**

A morfologia dos nanocompósitos foi avaliada por AFM empregando-se um equipamento Bruker AD56, com *cantilevers* de silício, força constante de 22 N/m e frequência de ressonância em torno de 300 kHz. Imagens de fase foram então obtidas por diferenças de módulo apresentadas pelas amostras. Os nanocompósitos também foram caracterizados por MET para avaliação da dispersão e grau de quebra dos MWCNT. Para MET empregou-se o mesmo equipamento e condições descritos na seção 3.2.2.3.6.3. Para preparação das amostras para MET os materiais foram embutidos em resina epóxi e então cortados a -60°C no mesmo ultra micrótomo descrito na seção 3.2.2.3.6.3. As amostras selecionadas para esta análise foram as SEBS/MWCNT<sub>(0,5)</sub> e SEBS/MWCNT-PS<sub>(0,5)</sub>.

### 3.2.4 Sistema PS-b-PVDF/MWCNT

#### 3.2.4.1 Síntese do PS-b-PVDF por *click chemistry*

O PS-CH e o PVDF-N<sub>3</sub>, empregados para a síntese do PS-b-PVDF, foram obtidos em um trabalho anterior [158]. Para a reação de click foi empregado o seguinte procedimento: Um balão de fundo arredondado de 25 ml foi vedado e acoplado a um sistema que realizou três ciclos repetidos de evacuação de ar (aplicação de vácuo) seguida de preenchimento com argônio. Depois deste procedimento, uma mistura de 88mg de PVDF-N<sub>3</sub>, 190mg de PS-CH e 45mg de CuBr<sub>2</sub> em 5 ml de THF foi preparada em atmosfera isenta de oxigênio. A mistura reacional foi agitada durante 7 dias a 70°C. Depois de parar a reação por arrefecimento até à temperatura ambiente, o copolímero em bloco foi separado do PVDF não reagido, que estava em excesso, por adição de clorofórmio. O clorofórmio dissolveu o PVDF-b-PS enquanto que o PVDF precipitou. O clorofórmio foi removido por evaporação. O produto foi obtido na forma de um pó branco e seco em estufa a vácuo a 60°C por 48 horas. O copolímero e os materiais de partida: o PVDF-N<sub>3</sub> e o PS-CH, foram caracterizado por GPC e por RMN<sup>1</sup>H. Para RMN<sup>1</sup>H empregou-se o mesmo equipamento e condições descritos anteriormente. Para GPC empregou-se um equipamento Viscotek GPCMAX equipado com detectores modelo 302 TDA, solvente DMF e taxa de 1ml/min.

#### 3.2.4.2 Estudo do PS-b-PVDF em condições de equilíbrio

Dado que o copolímero PS-b-PVDF, sintetizado por *click*, é um novo material [158], foi realizado inicialmente um estudo por SAXS para se avaliar a habilidade de automontagem deste copolímero. Assim, foi produzida uma amostra por solução do copolímero em DMF (50mg/ml), seguida de *casting* e de tratamento térmico por cerca de dez dias em uma temperatura de 40°C e em atmosfera saturada do solvente DMF. Em tempos relativamente longos, como o empregado neste experimento, haveria a possibilidade de obtenção de nanoestruturação deste material na forma de domínios organizados. Para SAXS utilizou-se o equipamento e condições já descritos na seção 3.2.2.3.5. Também empregou-se DSC para avaliar o comportamento térmico desta



amostra. Para DSC empregou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, a partir da temperatura ambiente até 220°C, no mesmo equipamento descrito nas outras seções desta tese.

### 3.2.4.3 Preparação dos nanocompósitos

Para a produção dos nanocompósitos foram selecionadas as concentrações %(v/v): 0; 0,1 e 0,25. Sendo o copolímero PS-b-PVDF um sistema novo e difícil de ser obtido, optou-se pela fabricação de nanocompósitos com baixas concentrações de MWCNT, para primeiro avaliar o comportamento e a resposta deste novo sistema a baixas frações de MWCNT, mesmo estando estas frações abaixo da percolação teórica de ~0,32%.

Novamente, para se obter uma maior precisão em termos das porcentagens de MWCNT e de polímeros nas composições, foi medida a massa dos MWCNT e dos polímeros ao invés do volume. As frações volumétricas foram então convertidas em frações mássicas através das equações (3.1) e (3.2). A partir daí foi construída a Tabela 3.8, a qual foi utilizada para as medidas das massas relativas de MWCNT, de PS-b-PVDF e de PVDF. Para os cálculos foi utilizada a densidade do PVDF da especificação do produto 1,77g/cm<sup>3</sup>. A densidade do copolímero em bloco, determinada por picnometria (picnômetro marca Quantachrome Instruments, Multipycnometer) foi de 1,37g/cm<sup>2</sup>.

Tabela 3.8 Porcentagens em massa de MWNCT, PS-b-PVDF e de PVDF utilizadas para a preparação dos nanocompósitos.

<b>Amostra</b>	<b>Matriz (m/m)%</b>	<b>MWCNT (m/m)%</b>
PS-b-PVDF/MWCNT <sub>(0.0)</sub>	100	0
PS-b-PVDF/MWCNT <sub>(0.1)</sub>	99,87	0,13
PS-b-PVDF/MWCNT <sub>(0.25)</sub>	99,67	0,33
PVDF/MWCNT <sub>(0.0)</sub>	100	0
PVDF/MWCNT <sub>(0.1)</sub>	99,90	0,10
PVDF/MWCNT <sub>(0.25)</sub>	99,75	0,25

Os nanocompósitos PS-b-PVDF/MWCNT e PVDF/MWCNT foram preparados por solução e casting. O PVDF empregado neste trabalho, descrito na seção 3.1.4, já foi caracterizado térmicamente e estruturalmente em trabalhos anteriores [12][9]. Antes do processamento por solução, o PS-b-PVDF, o PVDF e os MWCNT foram secos em estufa à vácuo a 40°C por 48 horas.

Após secagem foi preparada uma primeira solução com o polímero (PS-b-PVDF ou PVDF) em DMF, concentração: 0,05g/ml. A solução foi preparada por agitação magnética a 40°C, durante 6 horas. Enquanto isso, os MWCNT ou os MWCNT-PS, nas frações em massa indicadas na tabela, foram dispersos em DMF sob sonicação à temperatura ambiente durante 30 min em ultrason de banho, equipamento da Unique, 15 kHz, 30 W. Posteriormente a solução polimérica foi misturada com cada uma das dispersões de MWCNT por agitação magnética por 2hrs a 40°C. As soluções resultantes foram sonicadas por mais 5min e então vertidas em placas de vidro, ou seja, substratos de vidro de sílica foram utilizados para deposição, seguido de tratamento térmico por três dias em uma temperatura de 40°C. Não foram utilizados maiores tempos de tratamento térmico, pois a análise por SAXS revelou que mesmo após dez dias de tratamento térmico, morfologias de equilíbrio de copolímeros em bloco não foram obtidas. Desta maneira, menores tempos foram selecionados para o processamento com a intenção de apenas obter os nanocompósitos por solução e então avaliar suas propriedades elétricas e morfologia.

#### **3.2.7.4 Caracterização dos Nanocompósitos**

A condutividade AC dos nanocompósitos foi medida utilizando os equipamentos e métodos já descritos na seção 3.2.2.3.2. As medidas foram realizadas em uma faixa de frequências entre 1-10<sup>6</sup>Hz. Os nanocompósitos foram avaliados morfologicamente por MET para avaliação do estado de distribuição, dispersão e quebra dos MWCNT. Para preparação das amostras para MET fragmentos dos nanocompósitos foram embutidos em resina epóxi e então cortados a -40°C no mesmo ultra micrótomo descrito na seção 3.2.2.3.6.3.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados deste trabalho de doutorado são apresentados em quatro seções principais. Inicialmente, na seção 4.1, é apresentada a caracterização inicial dos MWCNT. Nas seções 4.2, 4.3 e 4.4 são apresentados os resultados obtidos para cada um dos sistemas copolímero em bloco/MWCNT estudados.

### 4.1 Caracterização Inicial dos MWCNT

#### 4.1.1 Morfologia

A Figura 4.1 mostra uma imagem obtida por MET dos MWCNT. O comprimento médio dos MWCNT foi estimado por contagem estatística a partir de micrografias com os mesmos aumentos que a apresentada. Nesta mesma figura são mostradas as medidas de três MWCNT como exemplo.

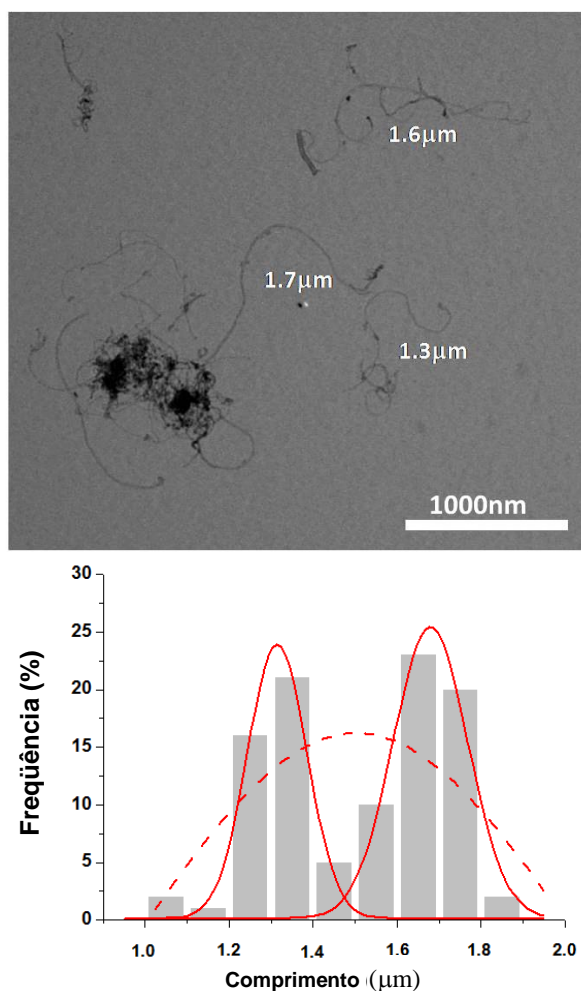


Figura 4.1 Micrografia obtida por MET de MWCNT e distribuição estatística de comprimentos.

Em um total de 100 contagens o comprimento médio calculado foi de  $(1,5 \pm 0,2) \mu\text{m}$  e, portanto, de acordo com o especificado pelo fabricante. É mostrada também a distribuição estatística de comprimentos obtida a partir destas contagens. Verifica-se uma distribuição bimodal de comprimentos, cada distribuição apresentando comprimento médio de  $\sim 1,3$  e de  $1,7 \mu\text{m}$ , respectivamente. A Figura 4.2 mostra outra imagem obtida por MET dos MWCNT. Esta imagem apresenta maiores aumentos que a anterior.

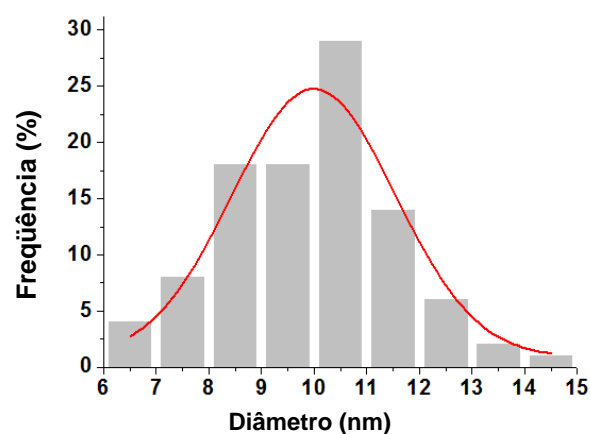
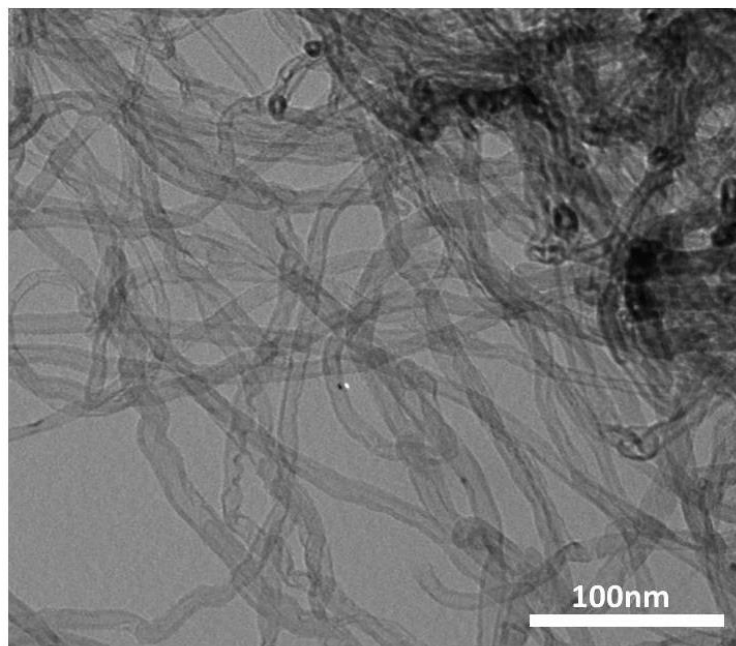


Figura 4.2 Micrografia obtida por MET de MWCNT e distribuição estatística de diâmetros.

O diâmetro médio dos MWCNT foi estimado por contagem estatística a partir de micrografias com o mesmo aumento que o da 4.2. Em um total de 100

contagens o diâmetro médio calculado foi de  $(10 \pm 1)$  nm, e desta maneira, dentro do especificado pelo fabricante. É mostrada também a distribuição estatística de diâmetros obtida a partir destas contagens. A razão de aspecto (L/D) para estes MWCNT é, portanto, de aproximadamente 158, a qual é considerada dentro do esperado para MWCNT [40]. Para seleção das concentrações de MWCNT nos nanocompósitos levou-se em conta a equação 2.17, que depende da razão de aspecto dos MWCNT. A partir deste L/D experimental, de 158, um valor de  $\phi_c$  de aproximadamente 0.32%(v/v) foi determinado. Assim, para a produção dos nanocompósitos foram selecionadas concentrações abaixo e acima deste limite de percolação teórico. Estas concentrações já foram definidas na seção materiais e métodos desta tese.

Ao ser analisada a distribuição estatística de diâmetros foi possível notar que são encontrados tanto MWCNT finos, alguns de 7-8nm, quanto grossos, de até 20nm. Esta grande variabilidade é uma consequência do processo químico pelo qual os MWCNT foram obtidos. Segundo o fabricante, a Nanocyl, os MWCNT NC7000 são obtidos a partir de um processo de crescimento em fase de vapor (CVD). Durante este processo alguns dos MWCNT crescem a maiores taxas que outros gerando então uma distribuição larga de comprimentos e de diâmetros [168][169].

#### 4.1.2 Caracterização Estrutural

A Figura 4.3 mostra o espectro obtido por Raman dos MWCNT. No espectro puderam ser identificadas as três bandas típicas dos MWCNT: a banda D a  $1355 \text{ cm}^{-1}$ , a banda G a  $1594 \text{ cm}^{-1}$  e a banda G' a  $2720 \text{ cm}^{-1}$ . A espectroscopia Raman está baseada no espalhamento de radiação eletromagnética por moléculas voltando a seus níveis eletrônicos primários após excitação por luz infravermelha [168]. A banda D corresponde a hibridização sp<sup>2</sup>, típica da estrutura gráfica. Esta banda é sensível à presença de defeitos e às fronteiras dos cristais. Quanto maior a fração de defeitos maior será a intensidade desta banda [62][170]. A banda G esta relacionada à vibração no plano da parede gráfica e ao estiramento C-C e, portanto, está associada a perfeição do MWCNT. A razão de intensidades entre as bandas D

e G ( $I_D/I_G$ ), tem sido utilizada por muitos autores como uma estimativa do grau de defeitos dos MWCNT [40][171][172]. Quanto maior  $I_D/I_G$  mais defeituoso é considerado o MWCNT. A partir do espectro da Figura 4.3  $I_D/I_G=1,25$ , o que caracteriza MWCNT bastante defeituosos. Em geral  $I_D/I_G$  está entre 0,9 e 1,15 para a grande maioria de MWCNT sintetizados em escala de laboratório [173].

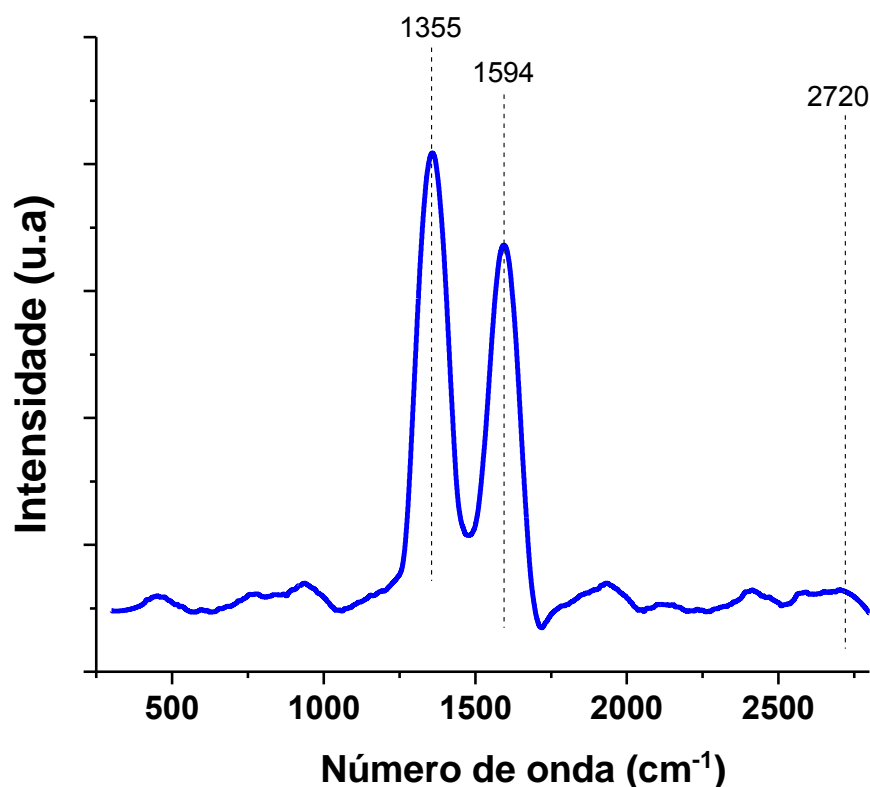


Figura 4.3 Espectro obtido por Raman dos MWCNT entre 300 e 3000 $\text{cm}^{-1}$ .

Sabe-se que um MWCNT é dito livre de defeitos se este contém todos os seus átomos de carbono ligados a três outros átomos de carbono num arranjo hexagonal e com hibridização  $sp^2$  [174]. Na prática, um MWCNT isento de defeitos é termodinamicamente impossível e variados tipos de defeitos podem ser encontrados. Tais defeitos incluem átomos de impureza substitucionais ocupando lugares que seriam ocupados por átomos de carbono [175], além de vacâncias, óxidos, ligações carbono-hidrogênio (-C-H-), etc [176]. De fato, uma série de artigos e patentes já apontaram os MWCNT NC7000 da Nanocyl como sendo nanotubos com uma grande fração de defeitos e de impurezas [177], [178], [179], [180], [181], [182]. As principais

impurezas são o cobalto, ferro, alumínio, e carbono não cristalino. A maioria destas são advindas do processo de síntese [183].

A despeito da grande quantidade de defeitos, uma forte razão apontada por muitos autores para a utilização do NC7000 em compósitos de matrizes poliméricas é a sua elevada metalicidade e condutividade elétrica [43]. De fato, a banda G', observada no Raman da Figura 4.3, está relacionada a metalicidade e a propriedades eletrônicas. Tal banda se origina a partir do espalhamento eletrônico por fônons da rede dos MWCNT. Quanto maior a intensidade desta banda maior será o espalhamento, menos metálico tenderá a ser o MWCNT, menor será a sua condutividade e maior será a sua resistividade, dado que maior será o impedimento dos fônons ao livre caminho médio dos elétrons [171]. Desta maneira, a razão de intensidades entre as bandas G' e G ( $I_{G'}/I_G$ ), tem sido utilizada por muitos autores como uma estimativa do grau de espalhamento eletrônico e de metalicidade dos MWCNT [40][171][172]. Quanto maior  $I_{G'}/I_G$  maior o espalhamento e menor a metalicidade. A partir do espectro da Figura 4.3  $I_{G'}/I_G = 0,057$  o que caracteriza MWCNT bastante metálicos [173]. Dado que a condutividade elétrica é um requisito importantíssimo para obtenção de NPCs, os MWCNT NC7000 da Nanocyl foram selecionados para este projeto. Além do mais, estes MWCNT já são produzidos em grandes escalas e apresentam um custo viável e adequado aos estudos realizados neste projeto e à aplicações de engenharia.

#### 4.1.3 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos MWCNT durante o aquecimento foi avaliada através de TGA. Na Figura 4.4 são apresentados os resultados obtidos. Os MWCNT apresentam um comportamento estável até aproximadamente 400°C, onde se inicia a perda de massa relacionada a quebra das ligações -C-C-, isto é, a degradação dos MWCNT [184]. O pico da derivada de perda de massa ocorre em torno de 640°C. A estabilidade térmica é diretamente atribuída à ligação aromática dentro da estrutura de um MWCNT. É bem aceito que carbonos amorfos se decompõem à temperaturas mais baixas, seguidos por SWCNTs e então por MWCNT e partículas gráficas [185][186]. Ou seja,

quanto maior a cristalinidade e ordenação do arranjo carbônico tanto maior tenderá a ser a sua estabilidade térmica. O valor do resíduo a 800°C foi de 1,4%(m/m). A massa residual no TGA de MWCNT é geralmente atribuída aos catalisadores metálicos empregados na etapa de síntese [163][184].

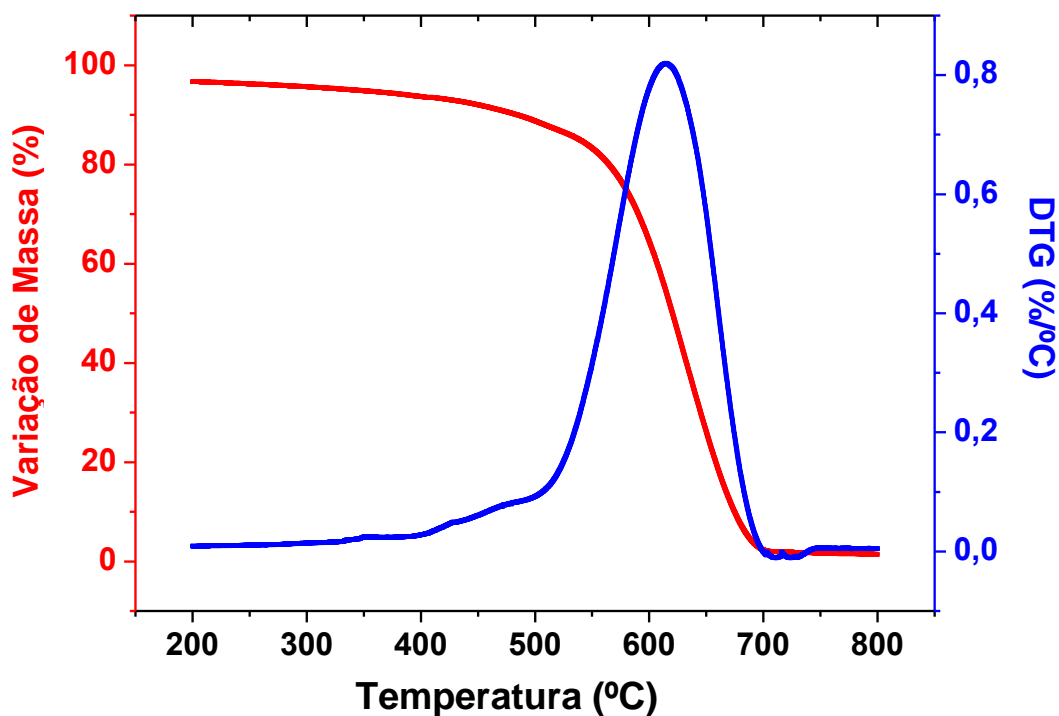


Figura 4.4 Análise termogravimétrica dos MWCNT.

## 4.2 Sistema SBS/MWCNT

Nanocompósitos baseados em SBS e em MWCNT foram então obtidos por duas técnicas: mistura por solução e mistura no estado fundido. Para este sistema o principal objetivo foi o de avaliar, comparar e correlacionar o efeito do processamento na estruturação e nas propriedades elétricas destes nanocompósitos obtidos por estas duas rotas distintas.

### 4.2.1 Caracterização Inicial do SBS

#### 4.2.1.1 Massa molar e polidispersividade

A massa molar e polidispersividade do SBS foram avaliadas por GPC. A Figura 4.5 mostra a curva obtida. Verifica-se a presença de um pico bastante estreito, que evidencia a baixíssima polidispersividade deste material,



compatível com o seu processo de síntese: a polimerização aniônica. Foram determinados  $M_n=44440\text{g/mol}$ ,  $M_w=53769\text{g/mol}$ , e índice de polidispersividade,  $M_w/M_n = 1.21$ . Dado que o copolímero apresenta cerca de 40% (m/m) de PS então  $M_n$  de PS deve estar em torno de  $\sim 17800\text{g/mol}$ . Dado que o copolímero apresenta estrutura do tipo A-B-A, sendo A os blocos de PS e B o bloco de PB então  $M_n$  dos blocos de PS deve estar em torno de  $\sim 8900\text{g/mol}$ .

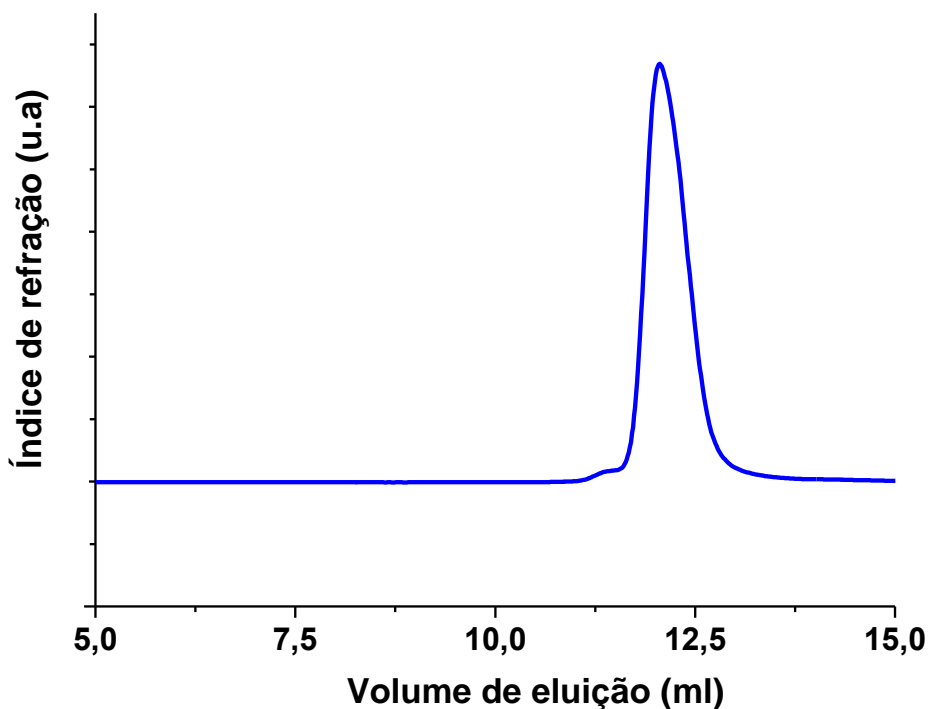


Figura 4.5 Curva obtida por GPC de amostra da resina de SBS.

#### 4.2.1.2 Comportamento Térmico

O comportamento térmico da resina de SBS foi avaliado através das técnicas de DSC e de TGA visando determinação das condições de processamento que seriam empregadas. Os resultados encontram-se nas Figuras 4.6 e 4.7. No termograma de DSC da Figura 4.6 puderam ser observadas duas transições: uma a  $-58^{\circ}\text{C}$  e outra a  $71^{\circ}\text{C}$ , as quais foram atribuídas às Tgs do PB e do PS, respectivamente. É esperado que haja um desvio das Tgs dos blocos do copolímero em relação às Tgs do PB e do PS homopolímeros ( $\sim -80^{\circ}\text{C}$  e  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ , respectivamente) dado que no copolímero em bloco as cadeias de PB se encontram quimicamente ligadas, por ligações

covalentes primárias, às cadeias do PS e, portanto, é esperado que haja um deslocamento no espectro de temperaturas ao longo do qual as macromoléculas de cada uma destas fases adquirirão possibilidade de mudanças conformacionais [19][187].

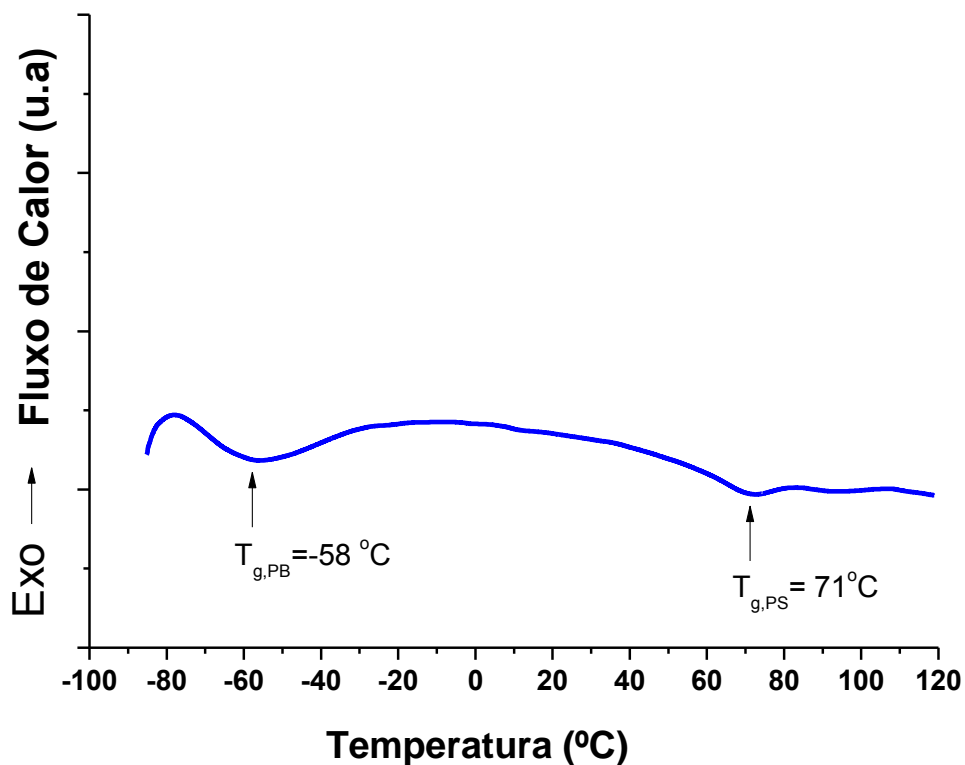


Figura 4.6 Curva de DSC obtida durante aquecimento da resina de SBS.

Quanto ao TGA (Figura 4.7), pode-se afirmar que o SBS apresenta um comportamento estável até aproximadamente 300°C, onde se inicia o processo de perda de massa relacionada a degradação do polímero. São observados dois picos de variação de massa em relação à temperatura (DTG). Estes dois picos encontram-se muito próximos um do outro. O primeiro é observado a 370°C e o segundo a 410°C. Tais picos podem estar associados às máximas taxas de degradação do PB e do PS, respectivamente [188]. Pode haver já algum determinado grau de separação de fases no pellet resultando na separação do comportamento de decomposição em dois picos. O valor do resíduo a 750°C foi de 0,5% (m/m).

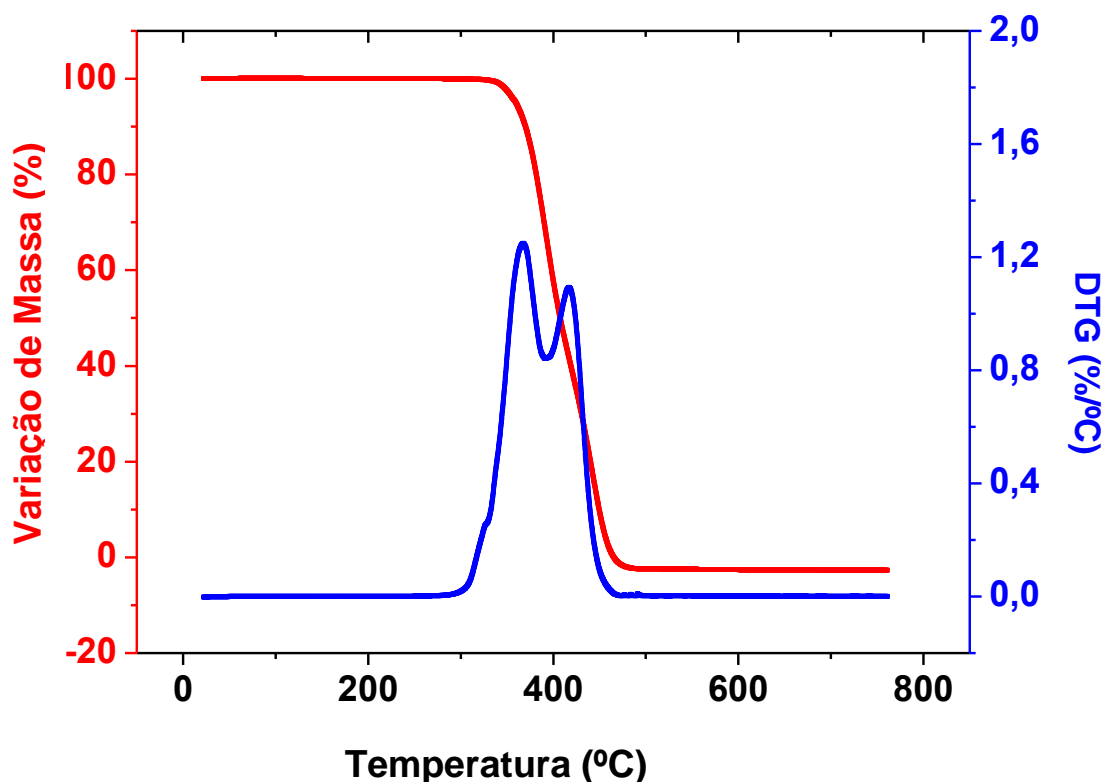


Figura 4.7 Análise termogravimétrica da resina de SBS.

Com base no comportamento térmico do material foi selecionada uma temperatura de 150°C para processamento deste copolímero no estado fundido. Tal temperatura encontra-se suficientemente acima da Tg da fase rígida (PS) e suficientemente abaixo da temperatura de início de degradação do material. Outros trabalhos já haviam utilizado esta temperatura para outros tipos e grades de SBS [130][189][190].

#### 4.2.2 Reometria de Torque

Embora uma temperatura de 150°C tenha sido definida para o processamento no estado fundido, sabe-se que a temperatura real do material, durante o processamento, poderá ser maior devido ao aquecimento viscoso. Desta maneira, foi realizado um monitoramento da temperatura e do torque para duas das composições produzidas: o nanocompósito puro e o carregado com 7,5%MWCNT(v/v), ou seja, os extremos. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 4.8.

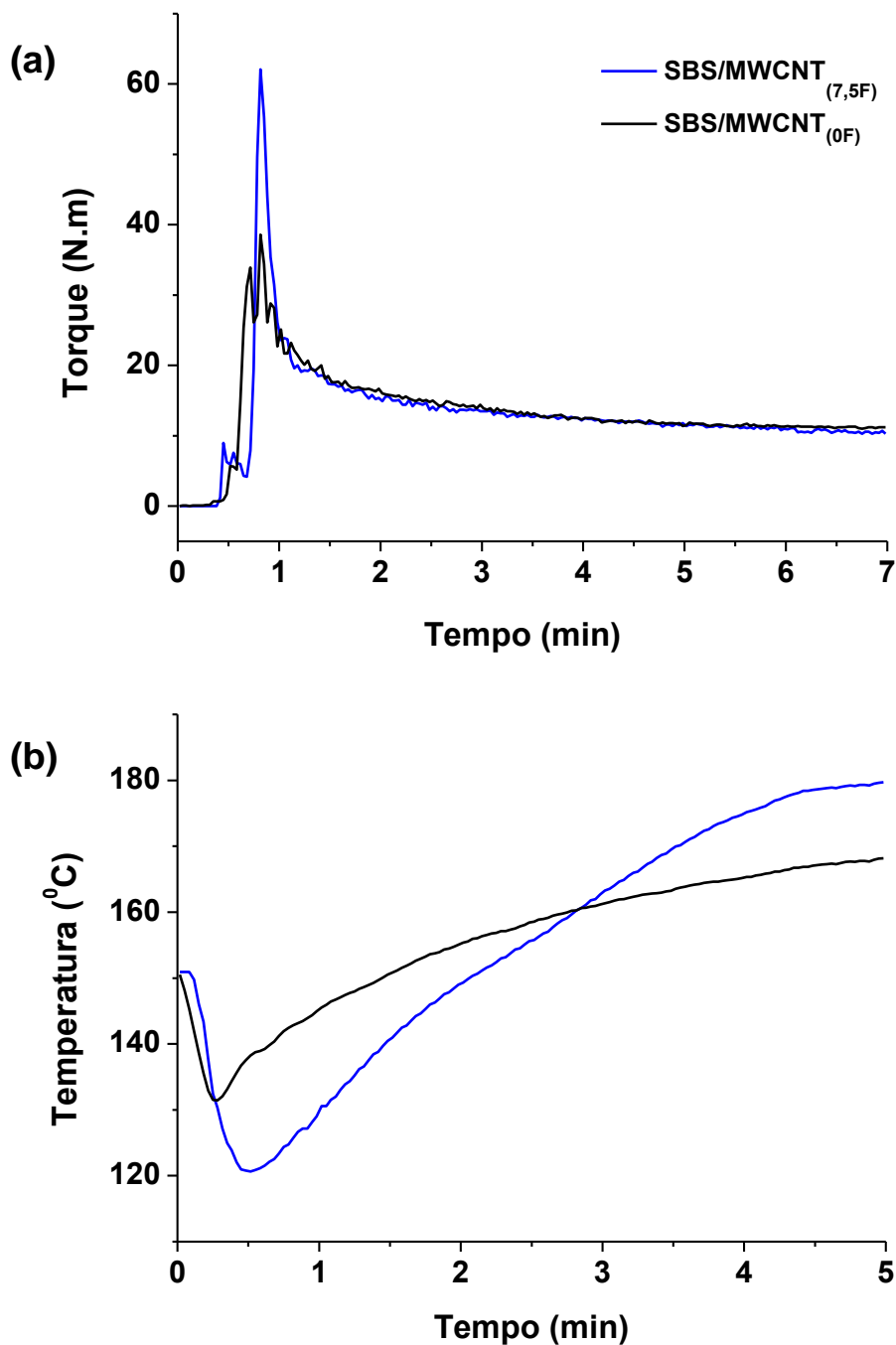


Figura 4.8 Variação do torque (A) e da temperatura (B) durante a mistura no estado fundido do SBS/MWCNT<sub>(0F)</sub> e do SBS/MWCNT<sub>(7,5F)</sub>.

Em relação ao torque, observa-se um pico relacionado a compactação e fusão dos pellets de SBS, após o qual o torque tende a se estabilizar em um valor praticamente constante, após cerca de 4min de mistura, em torno de

10N.m. Em relação a temperatura, foi registrada uma queda inicial de temperatura uma vez que o material é alimentado à temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ) na câmara do misturador já aquecido a  $150^{\circ}\text{C}$ . Há uma diferença notável para o nanocompósito em relação ao material puro. A taxa de aumento da temperatura para o nanocompósito demonstra ser maior. Após 5 minutos de mistura a temperatura registrada para o nanocompósito foi de  $180^{\circ}\text{C}$  enquanto que para o material puro foi de  $168^{\circ}\text{C}$ . Sabe-se que o aquecimento viscoso é proporcional a viscosidade e ao quadrado da taxa de cisalhamento. É esperado que os nanocompósitos apresentem maiores viscosidade em relação ao material puro e que, portanto, aqueçam mais.

#### **4.2.2 Caracterização dos Nanocompósitos**

Os nanocompósitos obtidos pelas técnicas de mistura por solução e por mistura no estado fundido tiveram suas propriedades elétricas e dielétricas avaliadas. Estas propriedades foram correlacionadas a estrutura e morfologia do material. Os comportamentos mecânico e viscoelástico linear também foram avaliados.

##### **4.2.2.1 Propriedades Elétricas**

As propriedades elétricas dos nanocompósitos SBS/MWCNT foram avaliadas através de medidas de Condutividade DC e por espectroscopia de Impedância AC.

###### **4.2.2.1.1 Condutividade DC**

A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos a partir das medidas de condutividade DC, ou seja, em corrente contínua, dos nanocompósitos produzidos por mistura por solução e por mistura no estado fundido em função da concentração volumétrica de MWCNT. Na Figura 4.9 são mostradas as curvas obtidas a partir destas medidas. Pode-se notar que a percolação elétrica ocorre para ambos sistemas, porém com teores de MWCNT bem diferentes para cada um dos processos. Para a mistura por solução a percolação elétrica foi atingida entre 0,05 e 0,1%MWCNT (v/v), e a condutividade elétrica do

nanocompósito foi aumentada de  $6,2 \cdot 10^{-12} \text{S/m}$  para  $6,8 \cdot 10^{-7} \text{S/m}$ . Já para a mistura no estado fundido a percolação elétrica foi atingida entre 0,5 e 1,0% MWCNT (v/v) e a condutividade elétrica do nanocompósito foi aumentada de  $8,7 \cdot 10^{-12} \text{S/m}$  para  $8,4 \cdot 10^{-6} \text{S/m}$ .

Tabela 4.1 Condutividade DC das amostras em função da concentração de MWCNT.

Amostra	$\sigma$ (S/m)	Amostra	$\sigma$ (S/m)
SBS/MWCNT <sub>(0.0S)</sub>	$(5,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$	SBS/MWCNT <sub>(0.0F)</sub>	$(5,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$
SBS/MWCNT <sub>(0.05S)</sub>	$(6,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$	SBS/MWCNT <sub>(0.05F)</sub>	$(7,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$
SBS/MWCNT <sub>(0.1S)</sub>	$(6,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	SBS/MWCNT <sub>(0.1F)</sub>	$(5,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$
SBS/MWCNT <sub>(0.25S)</sub>	$(9,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	SBS/MWCNT <sub>(0.25F)</sub>	$(7,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$
SBS/MWCNT <sub>(0.5S)</sub>	$(4,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	SBS/MWCNT <sub>(0.5F)</sub>	$(8,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$
SBS/MWCNT <sub>(1.0S)</sub>	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	SBS/MWCNT <sub>(1.0F)</sub>	$(8,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
SBS/MWCNT <sub>(3.0S)</sub>	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	SBS/MWCNT <sub>(3.0F)</sub>	$(7,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$
SBS/MWCNT <sub>(5.0S)</sub>	$(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	SBS/MWCNT <sub>(5.0F)</sub>	$(9,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$
SBS/MWCNT <sub>(7.5S)</sub>	$(6,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	SBS/MWCNT <sub>(7.5F)</sub>	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-0}$

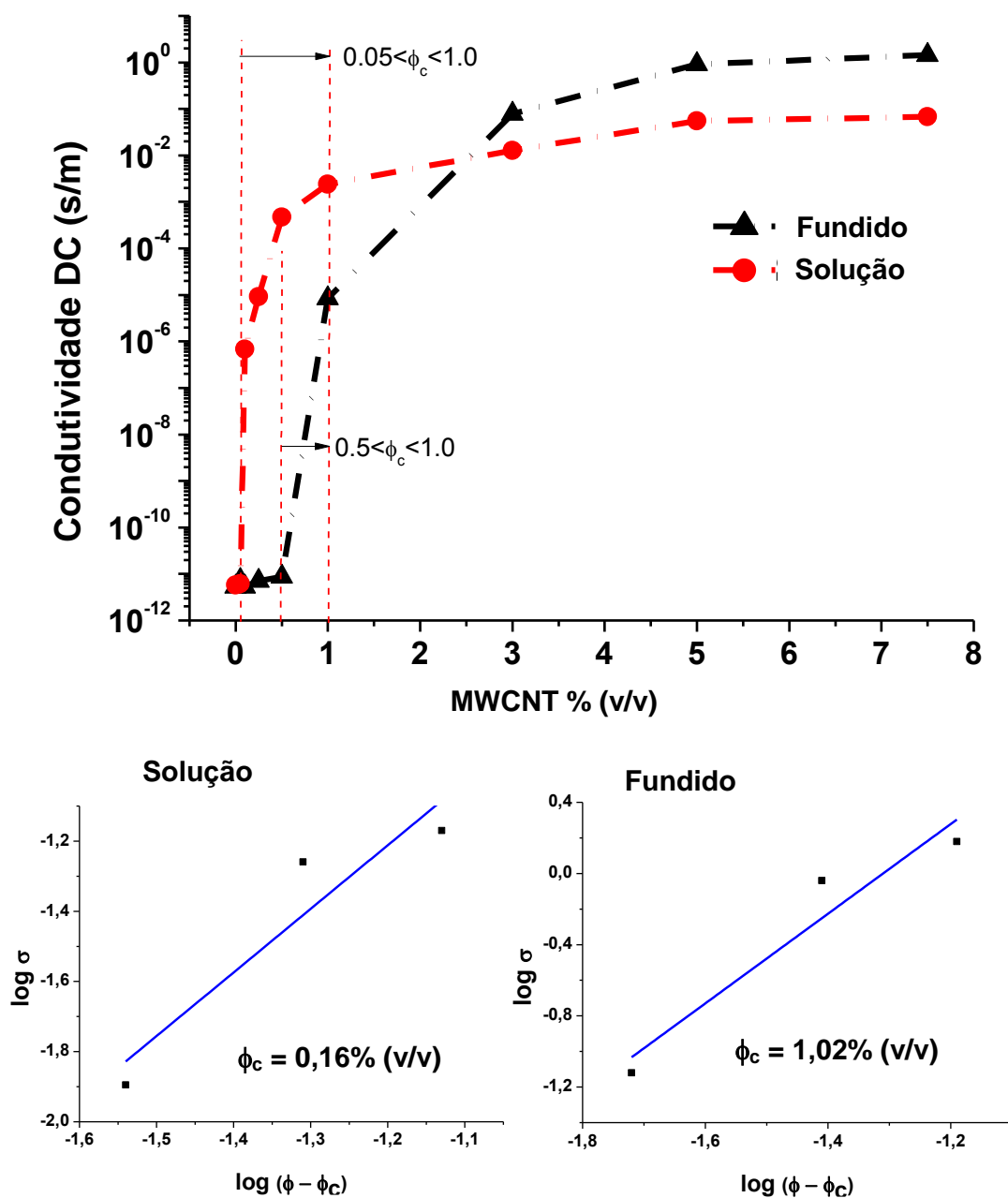


Figura 4.9 Condutividade DC dos nanocompósitos obtidos por mistura por solução e por mistura no estado fundido em função da fração volumétrica de MWCNT. Na parte inferior da Figura são mostrados os ajustes lineares da lei das potências para condutividade elétrica para as nanocompósitos.

Verifica-se, portanto, que para concentrações de MWCNT menores ou iguais a 1%(v/v) os nanocompositos produzidos por solução apresentaram

condutividades várias ordens de grandeza superiores em relação aqueles produzidos por fusão. Para as concentrações de 0,1; 0,5 e 1,0 % (v/v) os nanocompósitos SBS/MWCNT<sub>(xS)</sub> apresentaram condutividades elétricas de  $6,9 \cdot 10^{-7}$ ,  $4,7 \cdot 10^{-4}$  e  $2,4 \cdot 10^{-2}$  S/m, respectivamente, enquanto que os nanocompósitos SBS/MWCNT<sub>(xF)</sub> apresentaram condutividades de  $5,3 \cdot 10^{-12}$ ,  $8,7 \cdot 10^{-12}$  e  $8,5 \cdot 10^{-6}$  S/m.

A Figura 4.9 também mostra o ajuste linear dos dados a lei das potências da condutividade (equação 2.16). Assim, foi calculado para a mistura por solução  $\phi_c=0,16\%$  (v/v) e para a mistura no estado fundido  $\phi_c=1,02\%$  (v/v). O valor de percolação obtida para os nanocompósitos preparados por mistura por solução foi, portanto, cerca de oito vezes menor que aquele obtido para a mistura no estado fundido. O valor teórico de percolação estimado para os MWCNT foi  $\phi_c$  de aproximadamente 0.32 % (v/v). Desta maneira, o valor de percolação real obtida para os nanocompósitos preparados por mistura por solução foi próximo ao valor teórico, enquanto que no estado fundido foi bem maior. Estas diferenças evidenciam que estruturas diferentes foram obtidas para os nanocompósitos produzidos por cada um dos processos.

Para concentrações de MWCNT iguais ou superiores a 3% as condutividades das amostras produzidas por mistura no estado fundido foram maiores. Para as concentrações de 3,0, 5,0 e 7,5% os nanocompósitos SBS/MWCNT<sub>(xS)</sub> apresentaram condutividades elétricas de  $1,2 \cdot 10^{-2}$ ,  $5,5 \cdot 10^{-2}$  e  $6,8 \cdot 10^{-2}$  S/m, respectivamente, enquanto que os nanocompósitos SBS/MWCNT<sub>(xF)</sub> apresentaram condutividades de  $7,8 \cdot 10^{-2}$ ,  $9,1 \cdot 10^{-1}$  e  $1,4 \cdot 10^0$  S/m. O ponto de inversão de comportamentos ou “*cross over*” ocorre, portanto, entre as concentrações de 1 e de 3%.

Desta maneira, se o objetivo é o de se obter um NPC com maiores valores de condutividade elétrica, pode-se afirmar que até 1% MWCNT (v/v), a mistura por solução revela-se mais interessante, entretanto acima dos 3% a mistura no estado fundido revela-se mais interessante. É, portanto, notável a influência do processamento na condutividade elétrica dos nanocompósitos. A própria concepção de nanocompositos envolve o conceito do uso da menor quantidade possível de nanocarga para que uma determinada propriedade de



interesse seja atingida [43]. Assim, investigar este comportamento de “cross over” pode ser bastante relevante.

Outro ponto relevante a ser observado é o de que nas curvas da Figura 4.9 o aumento de condutividade para os nanocompósitos obtidos por mistura por solução é constituído por uma única rampa, enquanto que o aumento de condutividade para os nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido ocorreu de forma gradual, ou em escadas.

Como observado em estudos recentes [7][109], a relação entre a condutividade DC e concentração às vezes não pode ser descrita por um único limiar de percolação  $\phi_c$ , como proposto pela equação 2.16, porque os efeitos de percolação em escada sobre condutividade podem ocorrer. Um modelo chamado de modelo de escadas de dispersão tem sido proposto para explicar o comportamento da curva de percolação para alguns tipos de nanocompósitos baseados em MWCNT [191]. Os principais pontos deste modelo baseiam-se na suposição de que em um compósito existe uma hierarquia ou distribuição de condutâncias locais associadas a cada MWCNT ou conjunto de MWCNT, contribuindo cada uma para a condutividade global; Desta maneira, no caso de nanocompósitos constituídos por MWCNT dispersos em uma dada matriz há a possibilidade de serem encontrados agregados ou aglomerados de MWCNT, ou MWCNT únicos não agregados, cada um destes sistemas com uma condutância diferente. Se na curva de percolação for observada uma única escada de condutividade então um único comportamento da condutividade global versus curva de concentração tenderá a ocorrer, e, por consequência, há apenas um mecanismo condutor dominante, enquanto que se forem observadas várias escadas, então múltiplos mecanismos de condução local estão contribuindo para o comportamento da condutividade global [192].

Assim, no caso da observação de uma simples rampa, como no caso das amostras em solução, uma distribuição contínua e monotônica de condutâncias pode ter predominado no sistema. Uma hipótese é a de que nas amostras preparadas por solução, os MWCNT tenham formado uma estrutura constituída por grandes agregados e MWCNT únicos não agregados, que ao se tocarem levaram o sistema a percolar facilmente, com a condução

acontecendo por contato direto através dos agregados grandes, com os MWCNT não agregados formando pontes entre estes agregados. A Figura 4.10 (a) ilustra uma representação esquemática desta possível estrutura e a Figura (b) representa um possível caminho de condução constituído pelas pontes de agregados.

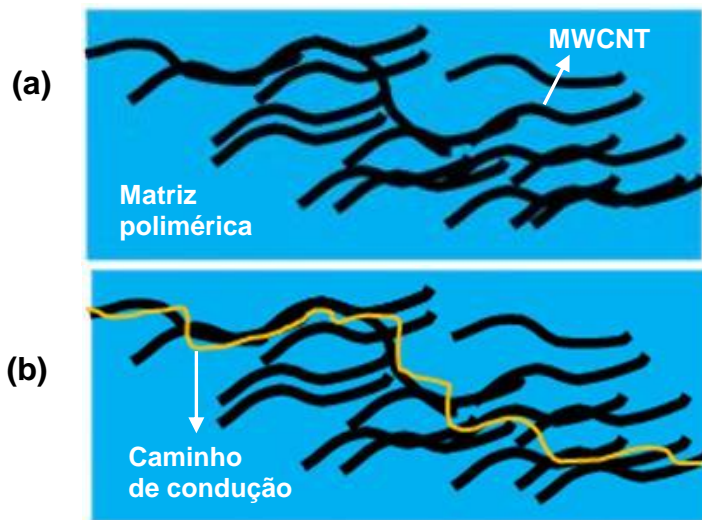


Figura 4.10 Esquema de possível estrutura para nanocompósitos obtidos por mistura por solução. A Figura (b) ilustra a formação de caminhos de condução a partir do contato direto de agregados de MWCNT.

Por outro lado, nas amostras preparadas por fusão, devido ao cisalhamento, à quebra e desaglomeração dos MWCNT, a condução pode ter se iniciado através das primeiras aproximações dos MWCNT individuais, podendo, neste caso ocorrer condução por tunelamento. O mecanismo por tunelamento é mais compatível com este aumento gradual de condutividade na forma de escadas [193][194], já que uma densidade muito baixa de elétrons irá contribuir com a condução global da amostra resultando então em um aumento da condutividade em incrementos a medida que a concentração de MWCNT aumenta na matriz e os segmentos de MWCNT vão se tornando cada vez mais próximos uns dos outros. A Figura 4.11 ilustra este esquema de estrutura. Com o aumento das frações de MWCNT caminhos adicionais vão sendo formados resultando então em grandes aumentos de condutividade. Pode-se supor que há uma seqüência de comportamentos como ilustrado nas Figuras de (a) a (c) a medida que a fração de MWCNT aumenta na matriz.

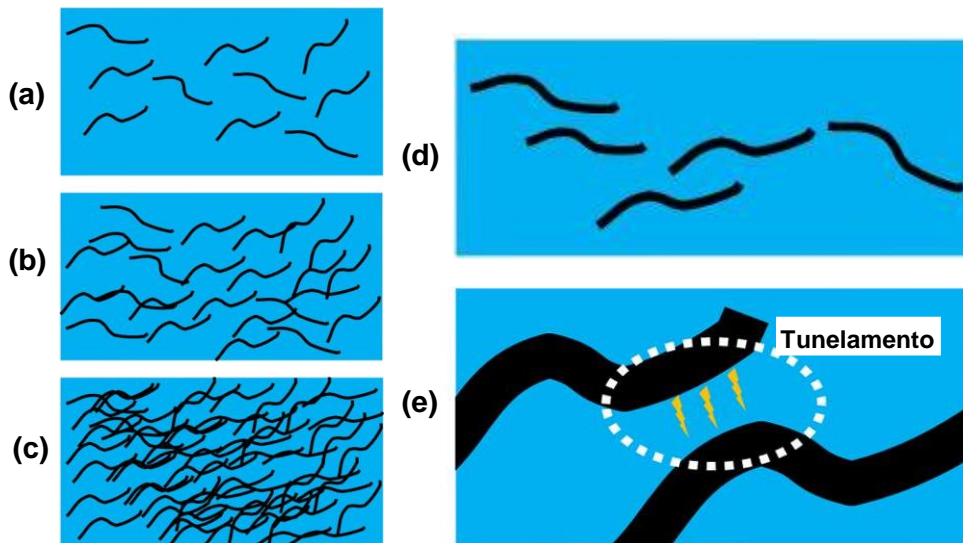


Figura 4.11 Esquema de estrutura para nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido. A Figura (e) ilustra a condução por tunelamento entre MWCNT adjacentes.

#### 4.2.2.1.2 Condutividade AC

Para investigar como a condutividade elétrica dos nanocompósitos se comporta sob corrente elétrica alternada, ao longo de um grande espectro de freqüências, foram realizadas medidas de impedância AC. A Figura 4.12 mostra as medidas de condutividade AC das amostras. Nos gráficos, três tipos de comportamento de condutividade AC puderam ser observados: comportamento tipo 1, no qual a condutividade aumentou de forma contínua com a freqüência, o que é uma indicação de comportamento isolante; comportamento tipo 2, no qual a curva de condutividade apresentava duas regiões, uma independente da freqüência e a outra aumentando com a freqüência, o que indica uma região de grande transição de condutividades e comportamento tipo 3, no qual a condutividade foi independente da freqüência, o que é uma indicação da formação de uma rede condutora completa [78][195].

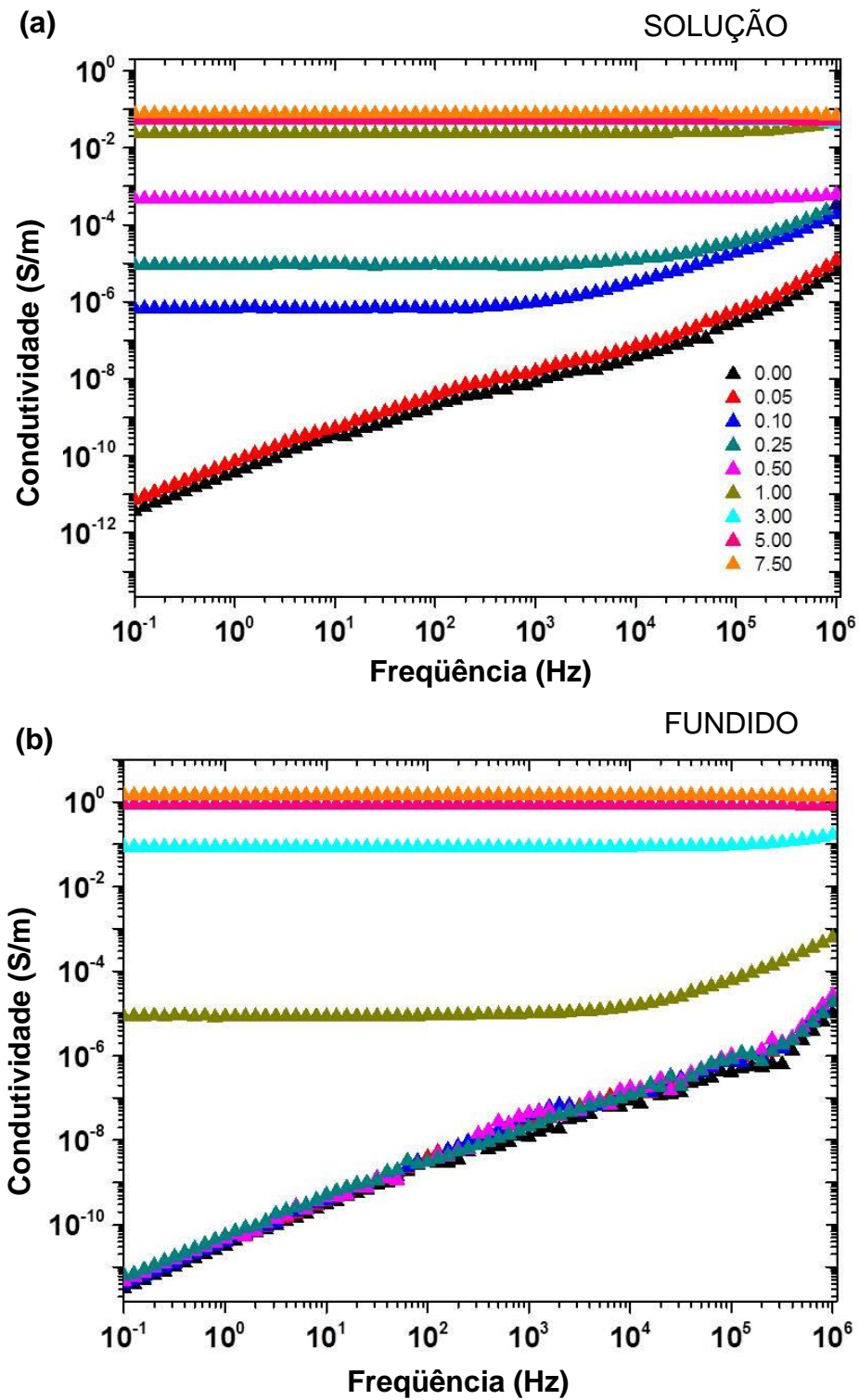


Figura 4.12 Condutividade AC em função da frequência e da concentração de MWCNT.

Abaixo de uma concentração de 0,05% (v/v), os nanocompósitos preparados para solução eram isolantes; A mudança do comportamento de 1 para 2 ocorreu entre 0,05% e 0,1% enquanto que a mudança do comportamento 2 para 3 ocorreu entre 0,25% e 0,5%. Observa-se também que a condutividade AC acima de uma concentração de 3% praticamente não se alterou com a quantidade crescente de MWCNT, isto é, não era necessário adicionar mais MWCNT ao SBS acima de 3% para se obter uma rede condutora completa.

Nas amostras preparadas por fusão, também foram observados os comportamentos 1, 2 e 3. No entanto, a mudança de comportamento ocorreu em diferentes concentrações em relação aos nanocompósitos produzidos por solução. Por exemplo, abaixo de uma concentração de 0,5%, os nanocompósitos preparados para solução eram isolantes; A mudança do comportamento 1 para 2 ocorreu entre 0,5% e 1%, enquanto a mudança do comportamento 2 para 3 ocorreu entre 1 e 3%. Observa-se também que a condutividade AC acima de uma concentração de 5% não se alterou com a quantidade crescente de MWCNT; Isto é, não foi necessário aumentar a quantidade de MWCNT acima de 5% para se obter um material condutor completo. Por conseguinte, a alteração no comportamento de condutividade nas amostras preparadas em fusão ocorreu a concentrações de MWCNT mais elevadas em relação aquelas preparadas por solução; è, portanto, evidente a influência do processamento no padrão de condutividade AC das amostras.

O comportamento 1, verificado para as amostras isolantes, e que denota uma grande dependência da condutividade com a freqüência, pode ser atribuído ao aumento do fluxo da corrente não ôhmica (quantidade de carga/área tempo) com o aumento da freqüência. Este comportamento ainda tem sido bastante estudado, por exemplo, Rimska et. al. [196] o explicaram com base em um modelo de circuito equivalente, ao passo que Connor et. al. [197] o explicam com base na teoria fractal. A adição de pequenas quantidade de MWCNT pouco influi neste comportamento até o ponto em que os primeiros efeitos de tunelamento podem passar a ocorrer e os efeitos de condução

ômica passam a dominar o sistema, o que define o início do Comportamento 2 [193][198].

O comportamento 2, caracterizado como uma região de grande transição de condutividades, também tem sido bastante estudado. Segundo o modelo proposto por Rimska et. al. [196] as partículas condutoras poderiam ser representadas por uma associação em série de dois resistores, os quais são constituídos pela resistência da própria nanopartícula, em série com a resistência da região de contato com o polímero. Este conjunto estaria então em paralelo com um capacitor, que representa o polímero entre as nanocargas. Segundo este modelo, em frequências baixas a corrente flui através das resistências, ou seja, condução ôhmica (DC) através das partículas condutoras e das interfaces entre elas e o polímero; No entanto, em frequências elevadas o fluxo excedente seria através do próprio polímero, pois à medida que a frequência aumenta, a impedância e a resistência do capacitor tornam-se cada vez menores em relação a resistência de contato tendendo a corrente a fluir também através destes caminhos.

Para compósitos poliméricos condutores,  $\sigma(\omega)$  tem sido relacionado à condutividade DC pela lei empírica de Jonscher [58][59][199].

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + A(\omega)^s \quad (4.1)$$

Onde A e s são parâmetros dependentes da concentração e morfologia das cargas condutoras e da temperatura. O parâmetro s pode ser calculado a partir da inclinação da região de alta frequência [199], neste caso, entre  $10^4$ - $10^5$  Hz. A frequência na qual ocorre a transição entre a condutividade de frequência independente e crescente (comportamento 2) é chamada frequência crítica  $\omega_0$ . Os valores calculados de  $\omega_0$  e de s para os nanocompósitos encontram-se na Tabela 4.2. Analisando-se a tabela pode-se notar que o valor de s diminui das baixas concentrações de MWCNT para as altas, assim como  $\omega_0$  aumenta mostrando claramente a transição do comportamento de 1 para o 3. Estes fatores representam uma evidencia dielétrica de que uma estrutura de rede percolada eletricamente vai sendo cada vez mais formada por completo a medida que a concentração de MWCNT aumenta na matriz polimérica

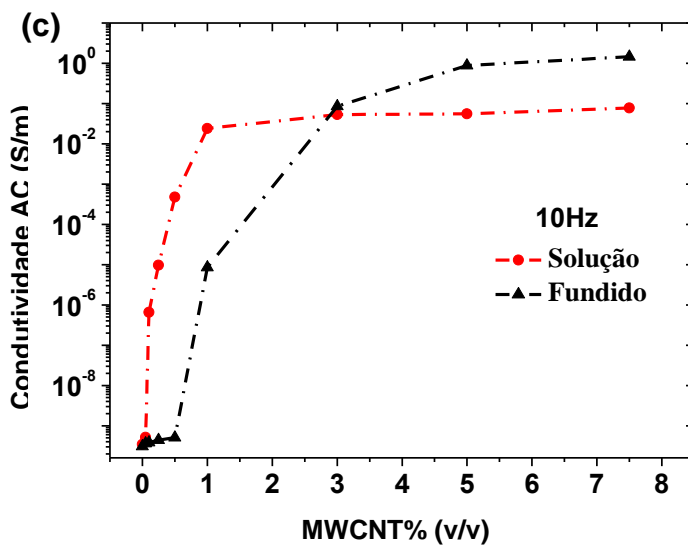
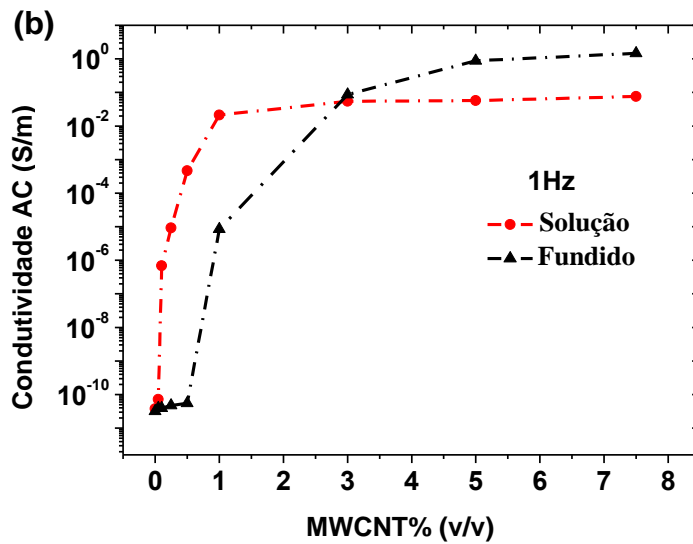
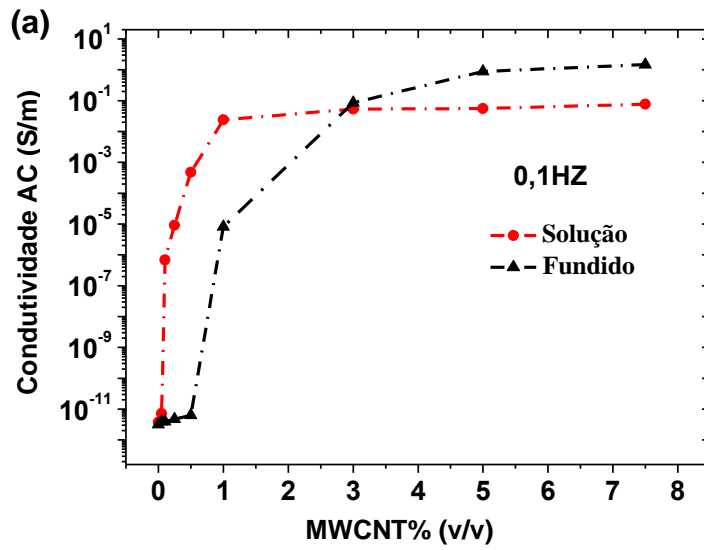
[78][200]. Inicialmente tem-se a formação de poucos caminhos de condução e a rede percolada pode ser considerada como incompleta. Posteriormente tem-se a formação de mais e mais caminhos de condução. A medida que a concentração de MWCNT aumenta na matriz, até atingir o comportamento 3, fica evidente o aparecimento de um “plateau”, no qual  $\sigma_{AC}$  é praticamente independente de  $\omega$ , como pode ser observado na Figura 4.12.

Tabela 4.2 Valores dos parâmetros  $\omega_0$  e  $s$ .

Concentração	Solução		Fundido	
	$\omega_0$ (Hz)	$s$	$\omega_0$ (Hz)	$s$
0	Comp. 1	1,32	Comp. 1	1,98
0,05	Comp. 1	1,33	Comp. 1	1,91
0,1	964	1,00	Comp. 1	1,91
0,25	19726	0,94	Comp. 1	1.82
0,5	Comp. 3	~0	Comp. 1	1,91
1,0	Comp. 3	~0	2402	1,07
3,0	Comp. 3	~0	147568	0,04
5,0	Comp. 3	~0	Comp. 3	~0
7,5	Comp. 3	~0	Comp. 3	~0

Comp.1: *comportamento do tipo 1*. Comp. 3: *comportamento do tipo 3*.

Estes resultados corroboram e evidenciam a percolação em escadas observada para as amostras obtidas por fusão, já mencionada anteriormente para a condutividade DC, pois mostram uma transição mais gradual entre comportamentos 1, 2 e 3 para estas amostras em relação aquelas obtidas por solução. Isso fica mais claro ao serem observadas as curvas da Figura 4.13 que mostram a condutividade AC medida a várias frequências à medida que a concentração de MWCNT aumenta na matriz. É nítido que o efeito de percolação em escada se repete ao longo de um grande espectro de frequências para as amostras obtidas por fusão.





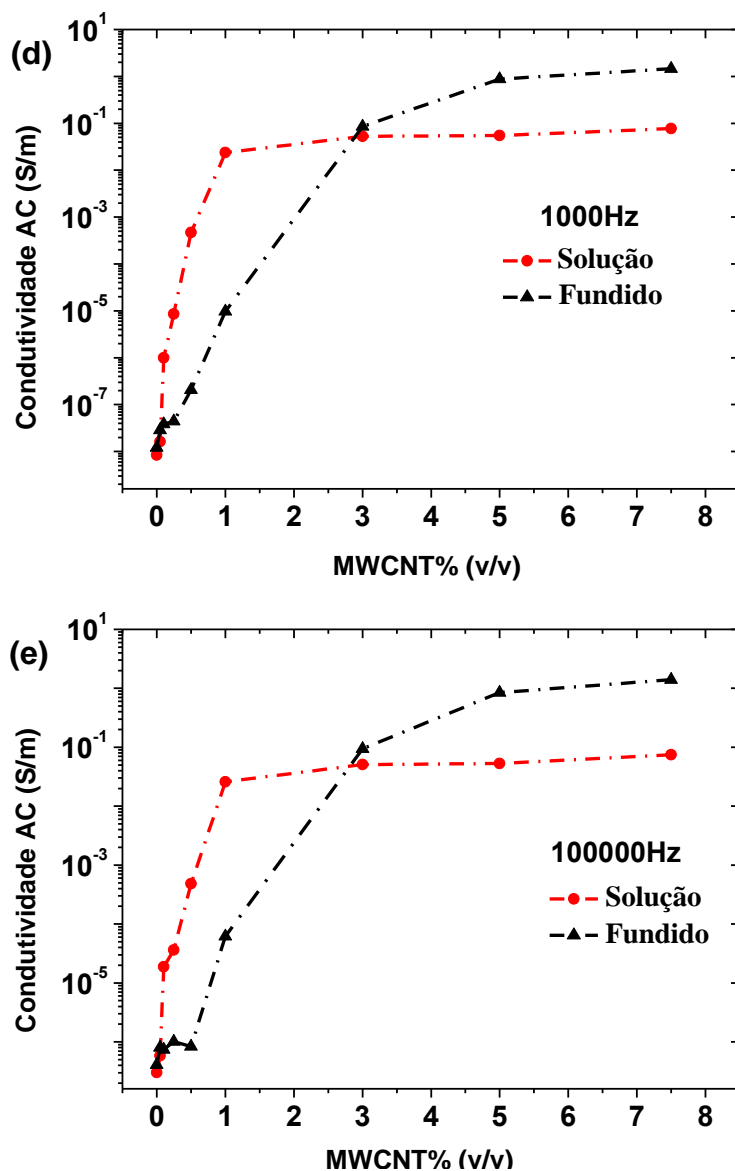


Figura 4.13 Curvas da condutividade AC em função da concentração de MWCNT a diferentes frequências.

Da Tabela 4.2, verificou-se também que o valor de  $s$  obtido para a amostra pura por solução foi menor que aquele obtido para a amostra obtida por fusão. Esta diferença pode estar relacionada ao processamento dos materiais. Em geral, morfologias de SBS obtidas por solução estão mais próximas do equilíbrio termodinâmico, que é caracterizado por um maior grau de separação entre as fases de PS e de PB, resultando então em diferenças no

perfil de polarização dielétrica destes materiais quando submetidos a campos elétricos alternados de alta frequência.

#### 4.2.2.1.3 Permissividade Complexa

A permissividade complexa apresenta duas componentes, a permissividade real ( $\epsilon'$ ) e a permissividade imaginária ( $\epsilon''$ ). A Figura 4.14 mostra a permissividade real dos nanocompósitos preparados por solução e por fusão em função da frequência e da concentração de MWCNT. Analisando-se as curvas verifica-se que ocorre um aumento de  $\epsilon'$  com o aumento da concentração de MWCNT. Tal aumento torna-se muito mais acentuado para as baixas frequências e para as amostras acima do limite de percolação. Para os nanocompósitos com concentrações de MWCNT abaixo da percolação  $\epsilon'$  é praticamente independente da frequência e aumentou muito pouco com o aumento da concentração de MWCNT na matriz polimérica. Sabe-se que a permissividade real está relacionada ao armazenamento de cargas devido aos mecanismos de polarização; isto é, a separação e alinhamento de cargas elétricas e dipolos elétricos que ocorre devido a aplicação do campo elétrico externo, e que resulta em um aumento da sua capacitância [37]. Na faixa de frequências estudada ( $10^{-1}$ - $10^6$  Hz) podem ser encontrados mecanismos de polarização com longos tempos de relaxação, como o dipolar (abaixo de  $10^9$  Hz) e o interfacial (abaixo de  $10^2$  Hz). Assim, para os nanocompósitos acima da percolação, a elevada permissividade elétrica observada na região de baixas frequências pode ser atribuída ao grande número de interfaces polímero/nanocarga responsáveis pela polarização interfacial. Em sistemas heterogêneos, como os nanocompositos SBS/MWCNT, a contribuição da polarização interfacial pode ser de várias ordens de magnitude maiores que as demais contribuições [45][201]. A medida que a frequência aumenta  $\epsilon'$  diminui, pois este tipo de polarização possui um tempo médio de relaxação bastante longo, e as cargas não são capazes de acompanhar a inversão do campo elétrico a maiores frequências. De fato, e como apontado por Dang et. al. [200], estes nanocompósitos podem apresentar uma interface com um elevado gradiente de condutividades e de separação de cargas.

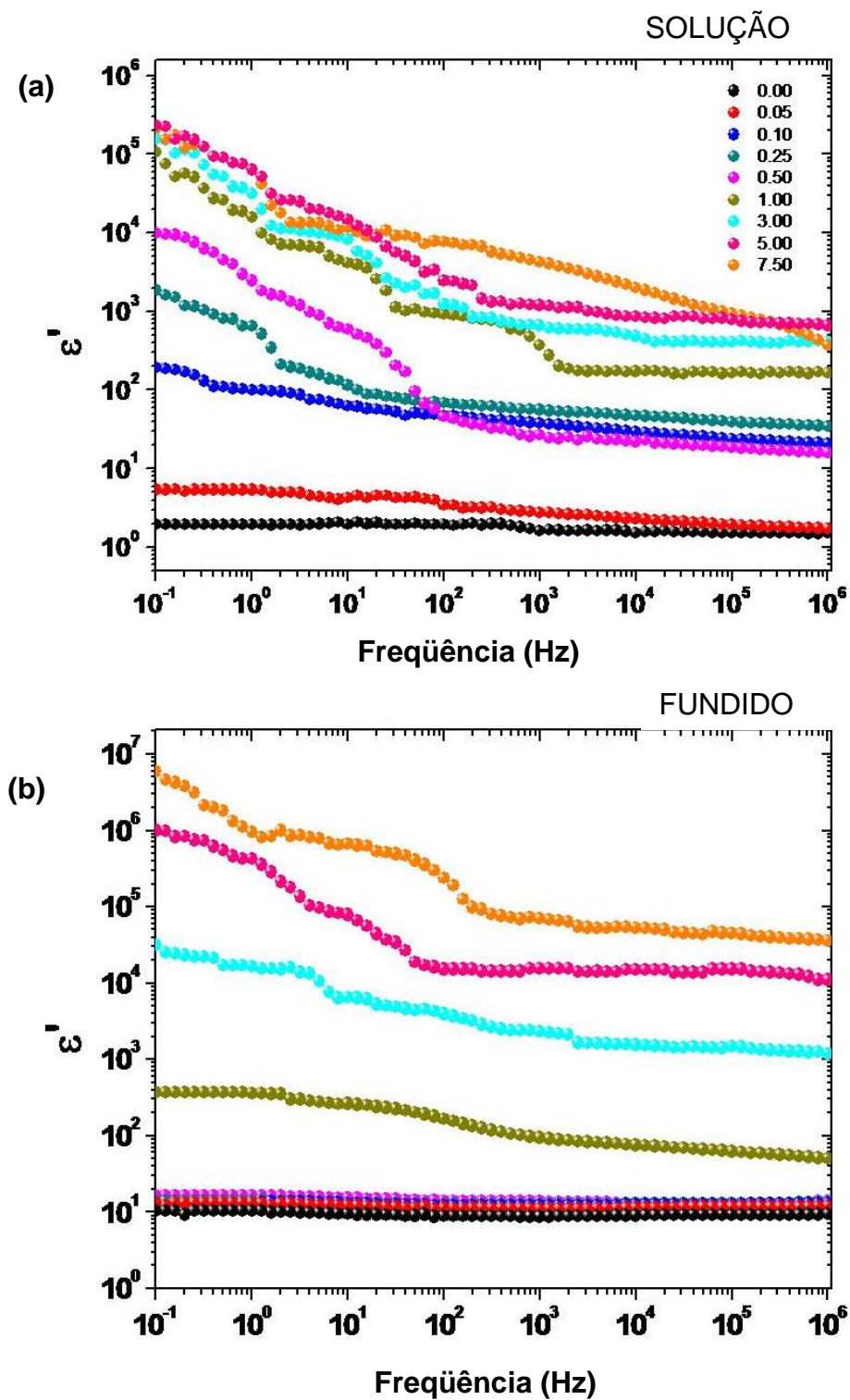


Figura 4.14 Permissividade real em função da frequência e da concentração de MWCNT.

A Figura 4.15 abaixo mostra  $\epsilon'$  em função da fração de MWCNT medidos para as freqüências de 0,1 e de 10Hz, ou seja, na faixa de freqüências na qual a polarização interfacial exerce um efeito relevante.

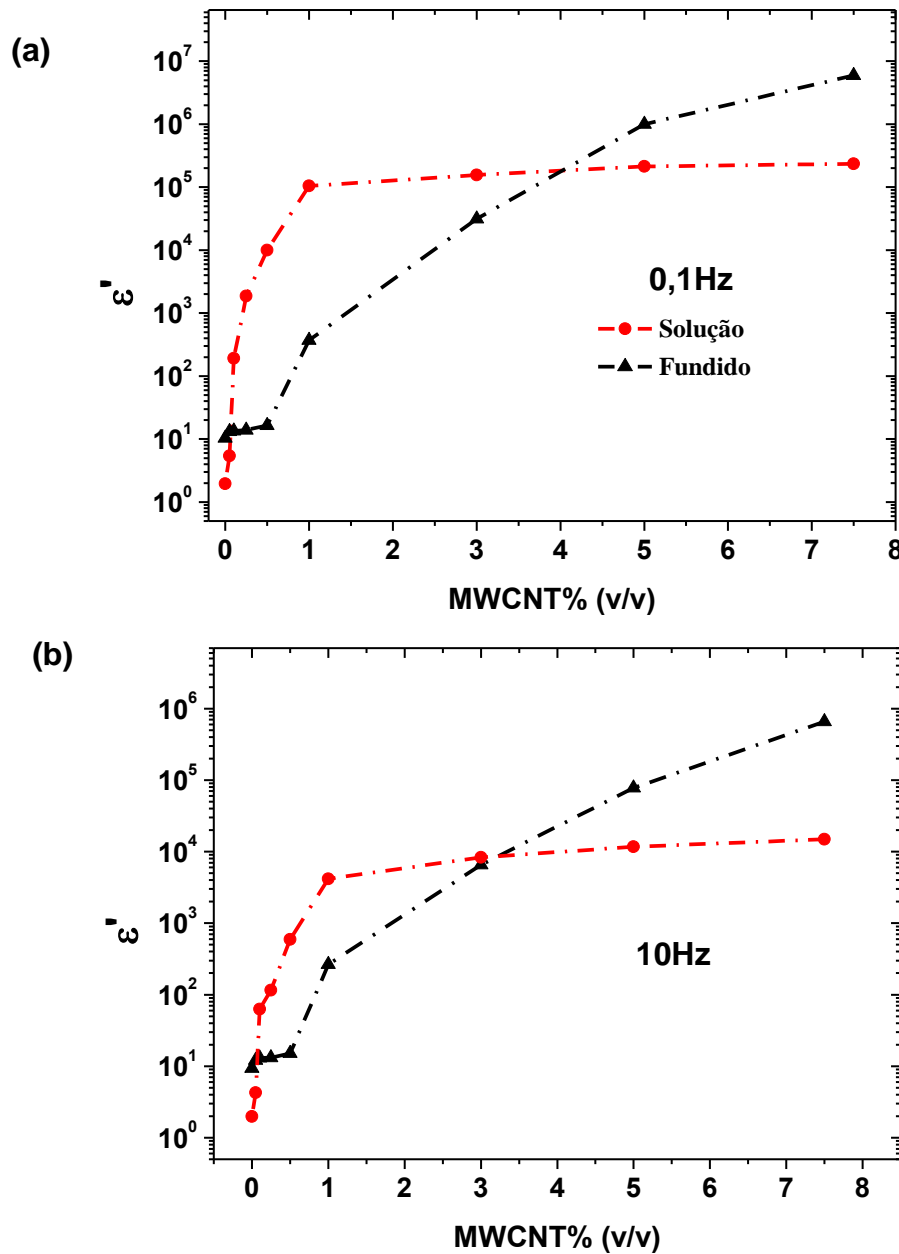


Figura 4.15  $\epsilon'$  em função da fração de MWCNT medidos para as freqüências de 0,1 e de 10Hz.

Verifica-se que estas curvas apresentam o mesmo padrão de comportamento das curvas de condutividade AC e DC corroborando com os resultados anteriores e evidenciando agora escadas de permissividades para

as amostras obtidas por fusão em relação às obtidas por solução. Comparando os dois sistemas estudados, verificou-se que para os nanocompósitos SBS/MWCNT com concentrações até 3%MWCNT, produzidos por mistura por solução, o efeito de polarização interfacial e os aumentos de  $\epsilon'$  foram maiores em relação às amostras obtidas por mistura no estado fundido. Já para as concentrações de 5 e de 7.5% as amostras obtidas por fusão apresentaram maiores permissividades reais que aquelas produzidas por solução. Esta diferença deve-se provavelmente à desorganização interfacial mais elevada das amostras preparadas por solução. Como a polarização interfacial está relacionada à capacidade de reorganização das cargas interfaciais, quanto maior a desorganização, maior tenderá a ser o tempo de relaxação e maior a acumulação de carga [8]. Por outro lado, a elevadas concentrações de MWCNT, o comportamento se inverte devido ao maior número de interfaces das amostras fundidas, evidenciando novamente uma melhor dispersão para estas amostras.

A perda dielétrica das amostras ( $\epsilon''$ ) é mostrada na Figura 4.16. Nota-se que a permissividade imaginária é muito baixa para concentrações de MWCNT abaixo do limite de percolação; Contudo, aumenta significativamente à medida que a concentração de MWCNT ultrapassa a percolação. Isto acontece devido a transição isolante condutor e à formação da rede condutora [202][203]. Pode-se notar que as mais elevadas permissividades imaginárias ou perdas foram observadas para as mais elevadas concentrações de MWCNT (5 e 7.5%). Entretanto, estas perdas foram maiores nas amostras obtidas por fusão. Dado que ambos nanocompósitos, obtidos por solução e por fusão, apresentam a mesma fração de MWCNT, então se supôs que um maior número de caminhos de condução, os quais dissipam energia, deve ter se estabelecido nas composições obtidas por fusão com 5 e com 7,5%MWCNT. Nestas amostras, os MWCNT podem estar melhor acomodados, distribuídos e dispersos na matriz de SBS de maneira a garantir um maior número de contatos MWCNT-MWCNT gerando, conseqüentemente, uma maior quantidade de caminhos para os elétrons fluírem e dissiparem energia por efeito Joule.

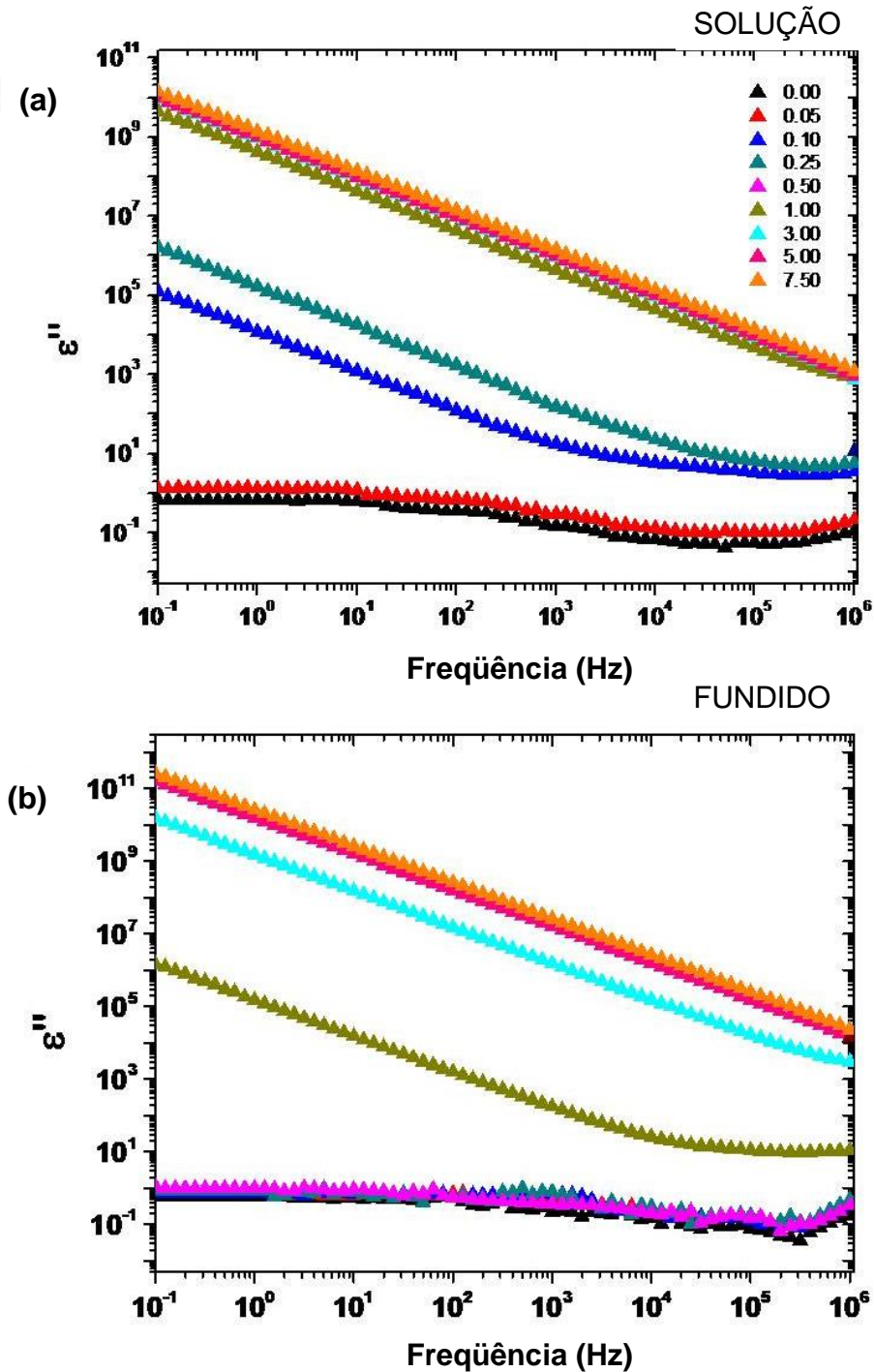


Figura 4.16 Permissividade imaginária em função da frequência e da concentração de MWCNT.

#### 4.2.2.2 Caracterização de propriedades reológicas viscoelásticas

As curvas do módulo do armazenamento ( $G'$ ) e do módulo de perda ( $G''$ ) em função da frequência de oscilação ( $\omega$ ) do SBS puro encontram-se na Figura 4.17. Nota-se que os valores de  $G'$  e de  $G''$  obtidos para a amostra processada por solução são maiores que aqueles obtidos para a amostra processada por fusão.

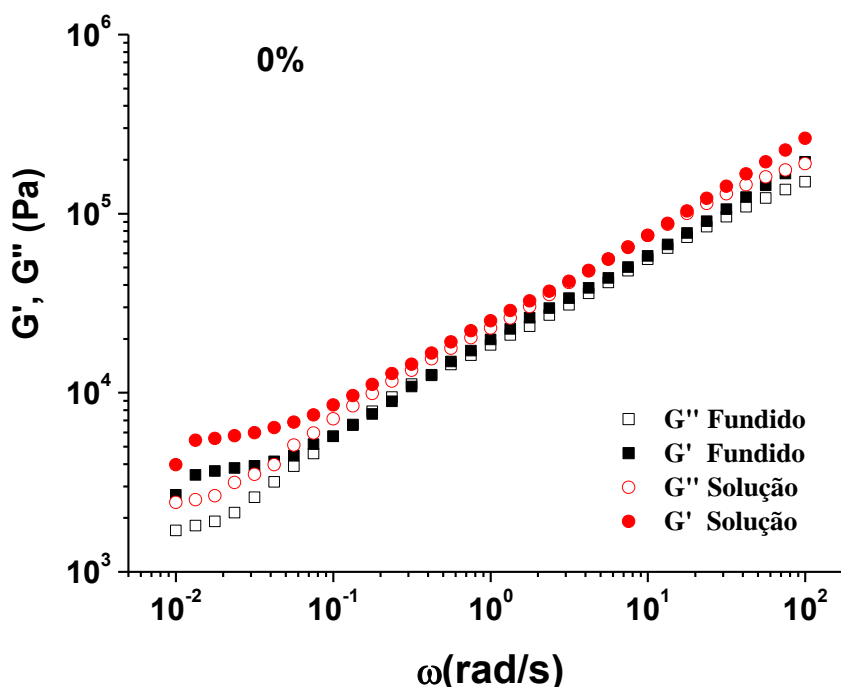


Figura 4.17  $G'$  e  $G''$  em função da frequência de oscilação, a 150°C, para as amostras puras preparadas por solução e por fusão.

Sabe-se que a dispersão é um fator chave para explicar as diferenças de comportamento elétrico dos nanocompósitos. Neste contexto, sabe-se também que a resposta viscoelástica de nanocompósitos depende do grau de dispersão e de interação das nanopartículas na matriz polimérica. Uma boa dispersão dos MWCNT está ligada a formação de uma rede percolada [204]. Por conseguinte, para a formação de uma estrutura percolada, os MWCNT, precisam estar bem dispersos na matriz polimérica. A Figura 4.18 mostra  $G'$  e  $G''$  em função da frequência de oscilação ( $\omega$ ) para os nanocompósitos com 0,5 e com 5% de MWCNT.

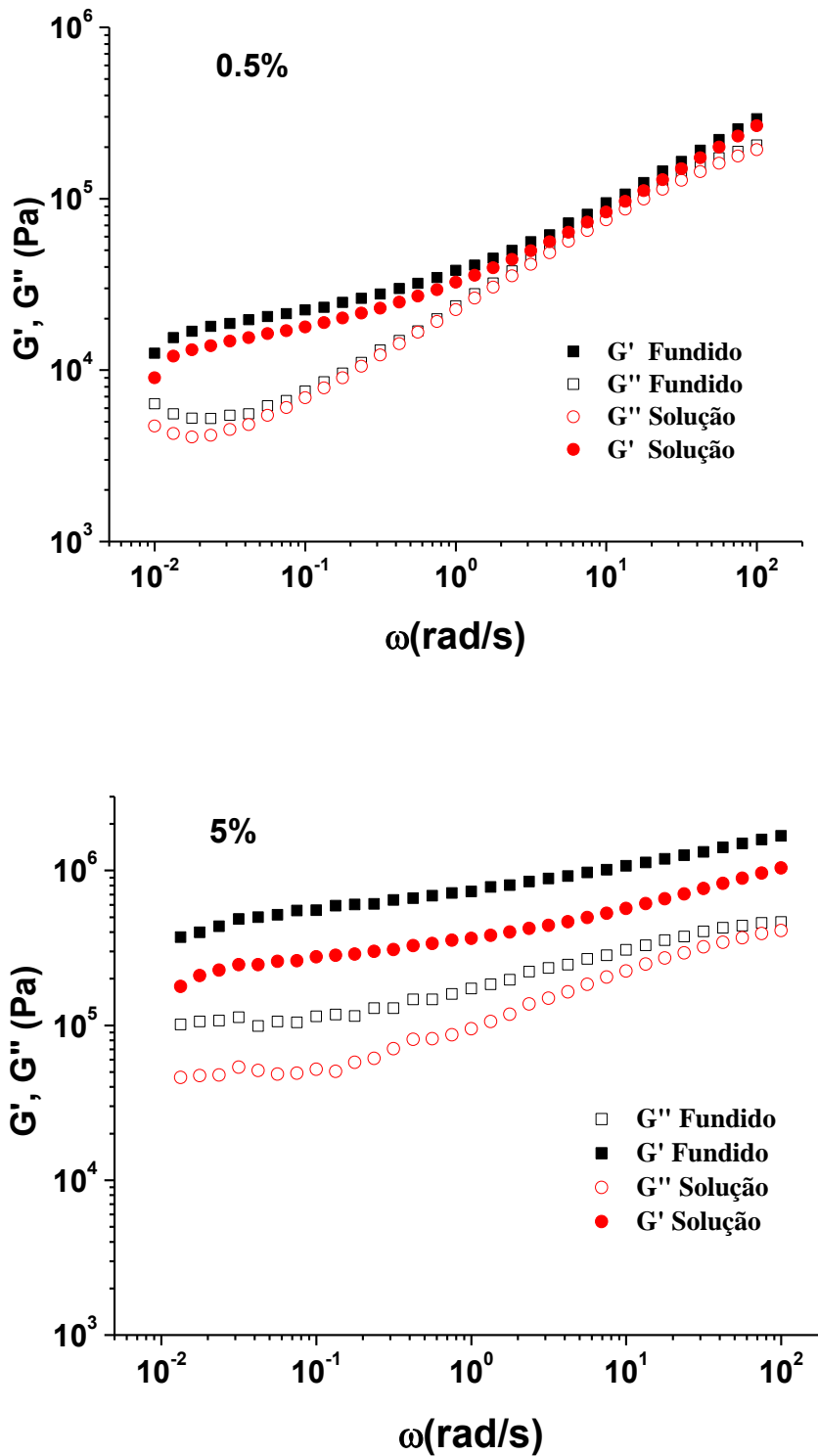


Figura 4.18  $G'$  e  $G''$  em função da frequência de oscilação, a 150°C, para os nanocompósitos com 0,5 e com 5%MWCNT (v/v).



As inclinações ( $\alpha$ ) de  $G'(\omega)$  e de  $G''(\omega)$  na zona terminal vêm sendo utilizadas por muitos autores [79][204][205] para se avaliar a dispersão de uma carga, bem como se verificar a formação de estruturas percoladas em compósitos. Na Tabela 4.3 são apresentados os valores de  $\alpha$  de  $G'(\omega)$  e de  $G''(\omega)$  na região de baixas frequências (0,01-0,1Hz).

Tabela 4.3  $\alpha$  de  $G'(\omega)$  e de  $G''(\omega)$  na região de baixas frequências (0,01-0,1Hz).

Amostra	$\alpha G'(\omega)$	$\alpha G''(\omega)$
SBS/MWCNT <sub>(0,0S)</sub>	0,88	0,21
SBS/MWCNT <sub>(0,5S)</sub>	0,63	0,00
SBS/MWCNT <sub>(5,0S)</sub>	0,22	0,00
SBS/MWCNT <sub>(0,0F)</sub>	0,96	0,23
SBS/MWCNT <sub>(0,5F)</sub>	0,35	0,00
SBS/MWCNT <sub>(5,0F)</sub>	0,02	0,00

Nota-se que o SBS apresenta uma elevada elasticidade na temperatura de 150°C. De modo que  $G'(\omega) > G''(\omega)$  para todas as amostras, inclusive para a pura.  $G'$  e  $G''$  apresentaram um aumento considerável com o aumento da concentração de MWCNT, de 2-4 ordens de grandeza da amostra pura para as amostras com 5%. Para a amostra pura,  $G'$  e  $G''$  também apresentam uma dependência considerável com a frequência de oscilação, porém esta dependência vai se tornando menor e menor, sobretudo na região de baixas frequências, a medida que a concentração de MWCNT aumenta na matriz. Para os nanocompósitos com altas concentrações (5%) fica evidente o aparecimento de um “*plateau*”, no qual  $G'$  é quase que independente de  $\omega$ . Esta é uma evidência de que uma estrutura percolada reologicamente vai se formando a medida que a concentração de MWCNT aumenta na matriz polimérica.

Comparando-se as amostras obtidas por solução e por fusão nas mesmas concentrações nota-se que os valores de  $G'$  e de  $G''$  são muito maiores para as amostras obtidas por fusão. Além disso a inclinação ( $\alpha$ ) de

$G'(\omega)$  para as amostras obtidas por fusão foram menores que aquelas obtidas por solução. Essa diferença pode ser atribuída a uma melhor dispersão dos MWCNT nas amostras obtidas por fusão. Esta é uma evidência de que uma rede percolada reologicamente se formou com maior facilidade nestas amostras em relação às amostras obtidas por solução. Um comportamento similar já foi encontrado por outros autores em MWCNT reforçando outros compósitos [13], [206], [207], [208].

#### 4.2.2.3 Caracterização de Propriedades Mecânicas

O comportamento da tensão ( $\sigma$ ) em função da deformação ( $\varepsilon$ ) de alguns dos nanocompósitos é apresentado na Figuras 4.19

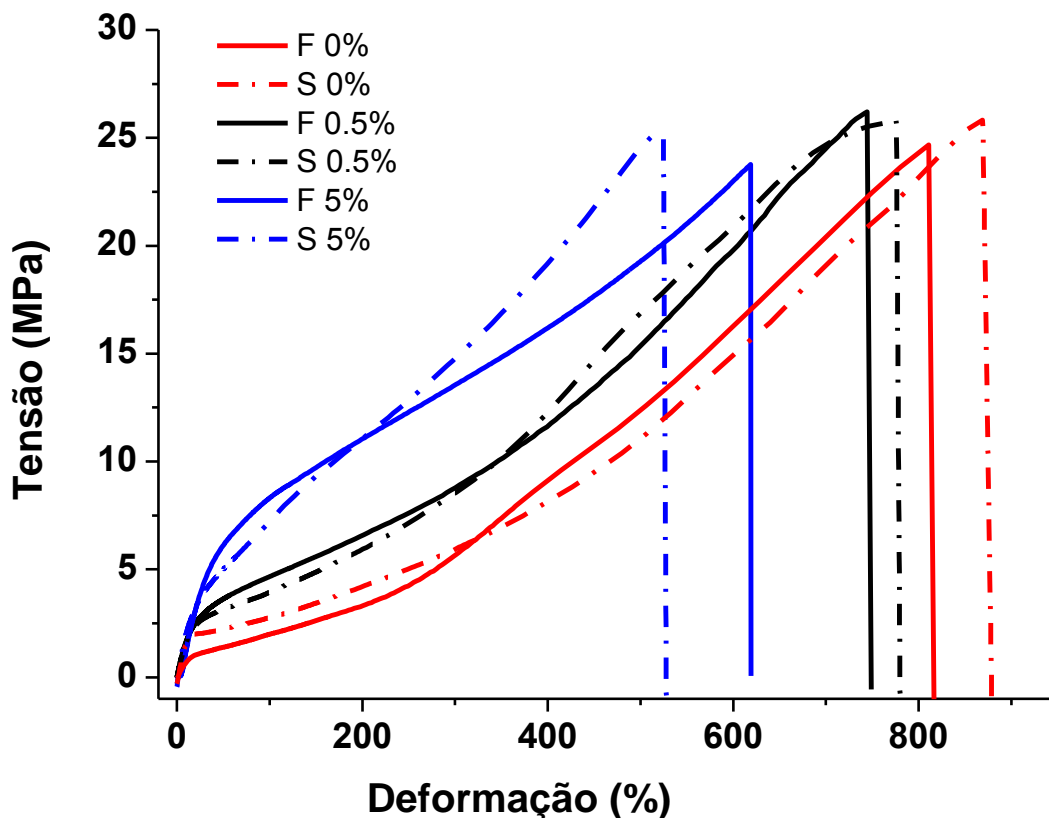


Figura 4.19 Curvas de tensão em função da deformação para os nanocompósitos.

Os valores de módulo elástico a 100% ( $E_{100\%}$ ), da tensão na ruptura ( $\sigma_r$ ) e da deformação na ruptura ( $\varepsilon_r$ ) são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Valores de módulo elástico a 100% ( $E_{100\%}$ ), tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ) e deformação de ruptura ( $\varepsilon_r$ ) das amostras.

<b>Amostra</b>	<b><math>E_{100\%}</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_r</math> (MPa)</b>	<b><math>\varepsilon_r</math> (%)</b>
SBS/MWCNT <sub>(0,0S)</sub>	0,62 ± 0,02	25,9 ± 3,6	869 ± 36
SBS/MWCNT <sub>(0,5S)</sub>	1,33 ± 0,02	25,6 ± 3,7	773 ± 25
SBS/MWCNT <sub>(5,0S)</sub>	4,62 ± 0,05	25,2 ± 2,8	525 ± 31
SBS/MWCNT <sub>(0,0F)</sub>	0,81 ± 0,01	24,8 ± 2,2	808 ± 22
SBS/MWCNT <sub>(0,5F)</sub>	1,95 ± 0,02	26,2 ± 1,5	742 ± 42
SBS/MWCNT <sub>(5,0F)</sub>	4,84 ± 0,06	23,8 ± 2,7	620 ± 20

É nítido que o SBS apresenta um comportamento bastante elastomérico, pois exibe elevadíssimas deformações até a ruptura (~800%). A amostra pura, obtida por solução, apresentou  $\varepsilon_r$  de ~870%, enquanto que a amostra pura obtida por fusão ~810%. Ao serem incorporados MWCNT na matriz de SBS observou-se uma redução em  $\varepsilon_r$ , entretanto elevadíssimos alongamentos ainda foram observados, mesmo para as amostras com 5 %MWCNT (v/v) (~500-600%). Comparando-se as amostras obtidas por fusão com as obtidas por solução foi possível notar que para as obtidas por solução houve uma maior redução em  $\varepsilon_r$  em relação as obtidas por fusão. A medida que a fração de MWCMT aumentou de zero para 5%, houve uma redução de 40% para as amostras obtidas por solução e de 23% para as obtidas por fusão. Este

resultado é mais um indicativo de que a dispersão das amostras obtidas por fusão foi melhor. Sabe-se que aglomerados de MWCNT atuam como concentradores de tensão resultando então em uma redução mais acentuada na deformação na ruptura. Foi interessante também notar que a resistência a ruptura das amostras variou muito pouco com o aumento da concentração de MWCNT. Outros autores chegaram a resultados semelhantes [21][190], e os creditaram a boa interação e compatibilidade existente entre MWCNT e SBS ocasionadas por interações do tipo empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos e duplas ligações existentes tanto no SBS quanto nos MWCNT. Em relação ao módulo elástico a 100% (E 100%), observou-se um aumento de seis vezes no mesmo devido a incorporação dos MWCNT, tanto para as amostras obtidas por fusão quanto para as obtidas por solução. Este resultado pode ser credenciado aos elevados módulos exibidos pelos MWCNT e a boa compatibilidade SBS-MWCNT. Desta maneira, verifica-se que MWCNT atuam eficientemente como reforço para o SBS.

#### 4.2.2.4 Caracterização Estrutural - SAXS

A figura 4.20 mostra os padrões de espalhamento de SAXS obtidos para os nanocompósitos obtidos por solução. Nas Figuras primeiramente é mostrada a intensidade em função do vetor de espalhamento  $q$ . Na parte inferior das Figuras são mostrados os perfis bidimensionais de SAXS. Sabe-se que a presença de anéis concêntricos em SAXS denota a existência de regularidade ou de padrões repetitivos no material [149][209]. Ao serem analisados os padrões de difração da amostra pura, obtida por solução, foram observados picos nas posições  $q_1 = 0,21337 \text{ nm}^{-1}$ ,  $2q_1 = 0,42674 \text{ nm}^{-1}$  e  $3q_1 = 0,61166 \text{ nm}^{-1}$ . Onde  $q_1$  denota a magnitude do vetor de espalhamento do primeiro pico. Tal razão característica de picos,  $1q_1, 2q_1, 3q_1, \dots$ , é típica de morfologias lamelares de copolímeros em bloco [126].

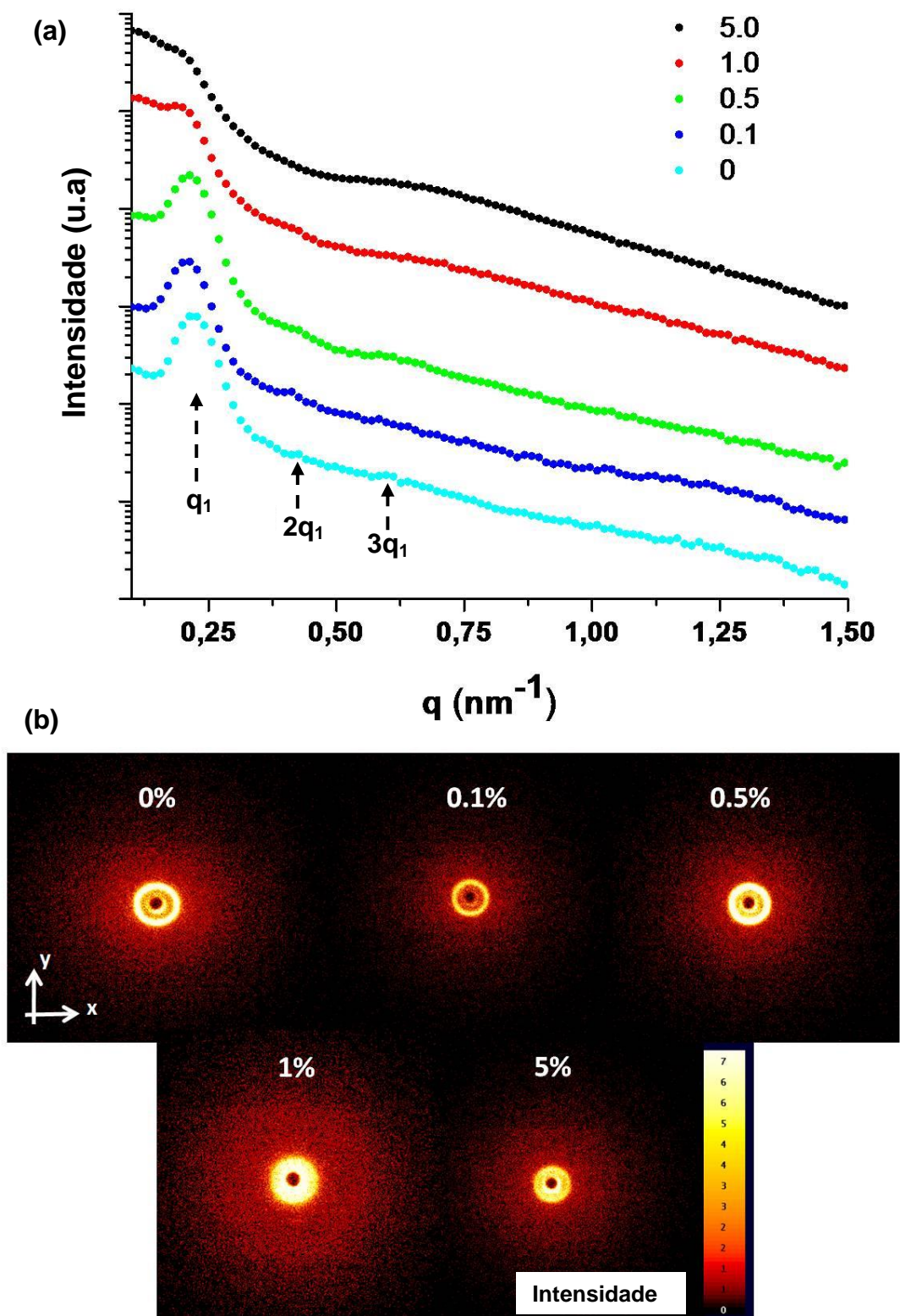


Figura 4.20 Espectros de SAXS das amostras SBS/MWCNT obtidas por solução. Em (a): Intensidade versus vetor de espalhamento. Em (b): Padrões de difração bidimensionais.

Observou-se que à medida que a concentração de MWCNT aumentou na matriz de SBS houve um desaparecimento progressivo dos sinais dos picos  $1q_1$ ,  $2q_1$ ,  $3q_1$ ... o que caracteriza uma perda progressiva da regularidade dos domínios do copolímero a medida que a fração de MWCNT aumentou. Assim, a presença dos MWCNT parece ter induzido ou acentuado uma transição do tipo ordem-desordem (ODT) no SBS. Inúmeros trabalhos já utilizaram a técnica de SAXS para monitorar a perda de regularidade de domínios de copolímeros em bloco e suas ODTs em função das condições de processamento dos materiais [123][127].

Nos perfis bidimensionais, o desaparecimento progressivo dos anéis circulares, à medida que a concentração de MWCNT aumentou na matriz de SBS, evidencia que uma disposição cada vez mais desordenada foi observada com o aumento da fração de MWCNT. Nas amostras com 1 e com 5%MWCNT os anéis circulares e concêntricos do bidimensional deram lugar a um único círculo brilhante no centro das imagens. Isto indica que a presença dos MWCNT pode ter atuado no sentido de aumentar o tamanho dos domínios do copolímero, mas a partir de uma determinada quantidade passou a impedir que os mesmos se formassem nas condições de processamento empregadas resultando em regiões com graus de ordenamento cada vez menores.

A Figura 4.21 mostra os padrões de espalhamento obtidos para os nanocompósitos obtidos por fusão. Assim como a amostra obtida por solução, as amostras obtida por fusão também apresentaram três picos,  $q_1 = 0,2276 \text{ nm}^{-1}$ ,  $2q_1 = 0,4552 \text{ nm}^{-1}$  e  $3q_1 = 0,6828 \text{ nm}^{-1}$ , correspondendo novamente a uma periodicidade de domínios lamelares. Entretanto, os sinais destes picos são menos evidentes que aqueles observados para as suas contrapartes obtidas por solução. Este resultado indica que as amostras obtidas por fusão apresentam morfologias de SBS menos ordenadas que as suas contrapartes obtidas por solução. Nas amostras fundidas os anéis concêntricos dos padrões bidimensionais são ainda menos evidentes ou quase ausentes. No centro das imagens um único círculo brilhante pôde ser observado.

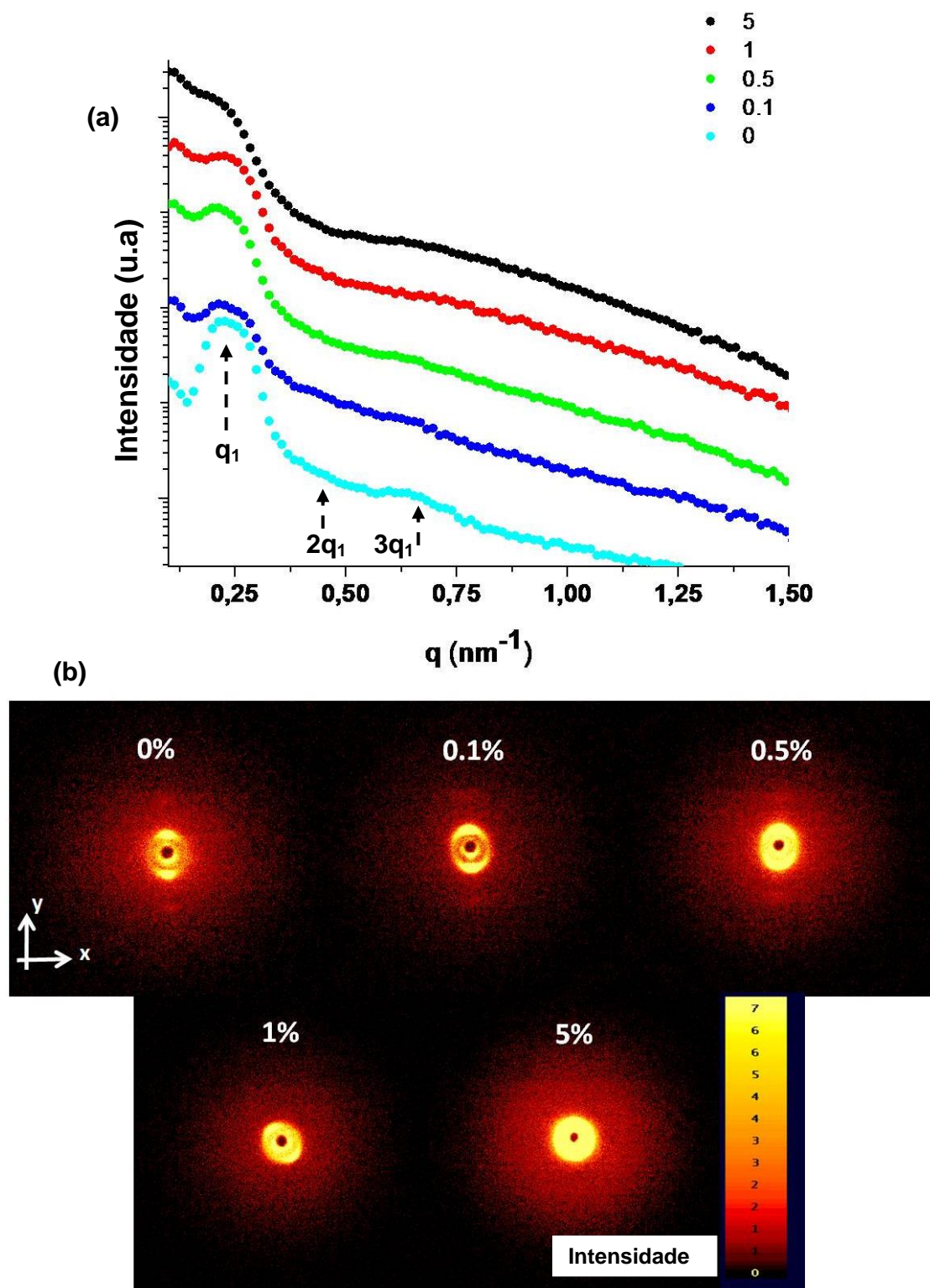


Figura 4.21 Espectros de SAXS das amostras SBS/MWCNT obtidas por fusão. Em (a): Intensidade versus vetor de espalhamento. Em (b): Padrões de difração bidimensionais.

Sendo assim, o SAXS evidencia que duas são as componentes que afastaram o sistema SBS/MWCNT de uma condição de equilíbrio: a presença de MWCNT e o processamento no estado fundido. Conforme já esperado e já apontado pela equação 2.23 a introdução de MWCNT no SBS leva um aumento de  $\Delta G$  do processo, o que denota uma maior dificuldade de obtenção de uma estrutura de equilíbrio caracterizada por domínios organizados do copolímero em bloco [131][132][133]. Já o processamento no estado fundido influi na cinética de formação dos domínios. Neste tipo de processo, as morfologias não dispuseram de tempo suficiente para se formar nas vizinhanças dos MWCNT.

Outra observação importante foi a de que as amostras obtidas por solução apresentaram perfis de espalhamento bidimensionais concêntricos e circulares, o que evidencia uma ausência de orientação preferencial dos domínios do copolímero em relação a algum eixo. Por outro lado, as amostras obtidas por mistura no estado fundido apresentam um background elíptico, indicando uma ligeira orientação destas amostras em relação aquelas obtidas por solução. Isto indica que o processamento por fusão seguido por prensagem a quente, para obtenção dos filmes, promoveu uma pequena orientação do copolímero.

Trabalhos anteriores mostraram que o tamanho médio dos domínios do copolímero pode ser estimado pela equação (2.22):  $d=2\pi/q$  [18][128]. Os valores de  $q$  e de  $d$  calculados para as amostras, com base nos espectros, são mostrados na Tabela 4.5. Analisando-se a tabela, verificou-se que para as amostras obtidas por solução, a medida que a fração de MWCNT aumentou na matriz, houve uma tendência de diminuição dos valores de  $q$ , o que implica em um aumento da espessura dos domínios a medida que mais MWCNT são adicionados na matriz. Por exemplo, espessuras de 29,4nm foram calculadas para o material puro e de 33nm para a amostra com 5%MWCNT. Por outro lado, para as amostras obtidas por fusão observou-se uma tendência de redução das espessuras dos domínios em relação as amostras obtidas por solução.



Tabela 4.5 Dados de  $q$  e de  $d$  obtidos por SAXS das amostras de nanocompósitos.

Amostra	$q$ (nm <sup>-1</sup> ); $d_1$ (nm)	$2q$ (nm <sup>-1</sup> ); $d_2$ (nm)	$3q$ (nm <sup>-1</sup> ); $d_3$ (nm)
SBS/MWCNT <sub>(0,0S)</sub>	0,2133; 29,4474	0,4267; 14,7237	0,6116; 10,2723
SBS/MWCNT <sub>(0,1S)</sub>	0,2133; 29,4474	0,4125; 15,2310	0,5832; 10,7734
SBS/MWCNT <sub>(0,5S)</sub>	0,2133; 29,4474	0,4267; 14,7237	0,6116; 10,2723
SBS/MWCNT <sub>(1,0S)</sub>	0,1991; 31,5500	0,4267; 14,7237	-----
SBS/MWCNT <sub>(5,0S)</sub>	0,1849; 33,9770	-----	-----
SBS/MWCNT <sub>(0,0F)</sub>	0,2276; 27,606	0,4552; 13,803	0,6828; 9,2021
SBS/MWCNT <sub>(0,1F)</sub>	0,2276; 27,606	0,4267; 14,723	0,6258; 10,038
SBS/MWCNT <sub>(0,5F)</sub>	0,2133; 29,447	0,4409; 14,24	0,6116; 10,270
SBS/MWCNT <sub>(1,0F)</sub>	0,2276; 27,606	0,4552; 13,803	0,62589; 10,03
SBS/MWCNT <sub>(5,0F)</sub>	----	-----	-----

Os MWCNT podem contribuir para dois efeitos contrários: a sua presença entre os domínios pode afastar as cadeias poliméricas uma das outras e, conseqüentemente, aumentar o tamanho dos domínios. Ou ainda, a presença dos MWCNT pode dificultar a formação de domínios organizados do copolímero em bloco resultando então em domínios com menores tamanhos e graus de perfeição.

#### 4.2.2.5 Caracterização Morfológica

##### 4.2.2.5.1 Microscopia Óptica

A Figura 4.22 mostra micrografias ópticas das amostras obtidas por solução. Na Figura (a) têm-se a amostra de SBS puro, em (b) a amostra com

0,05%MWCNT, em (c) e em (e) a amostra com 0,1% e em (d) e em (f) a amostra com 0,25%.

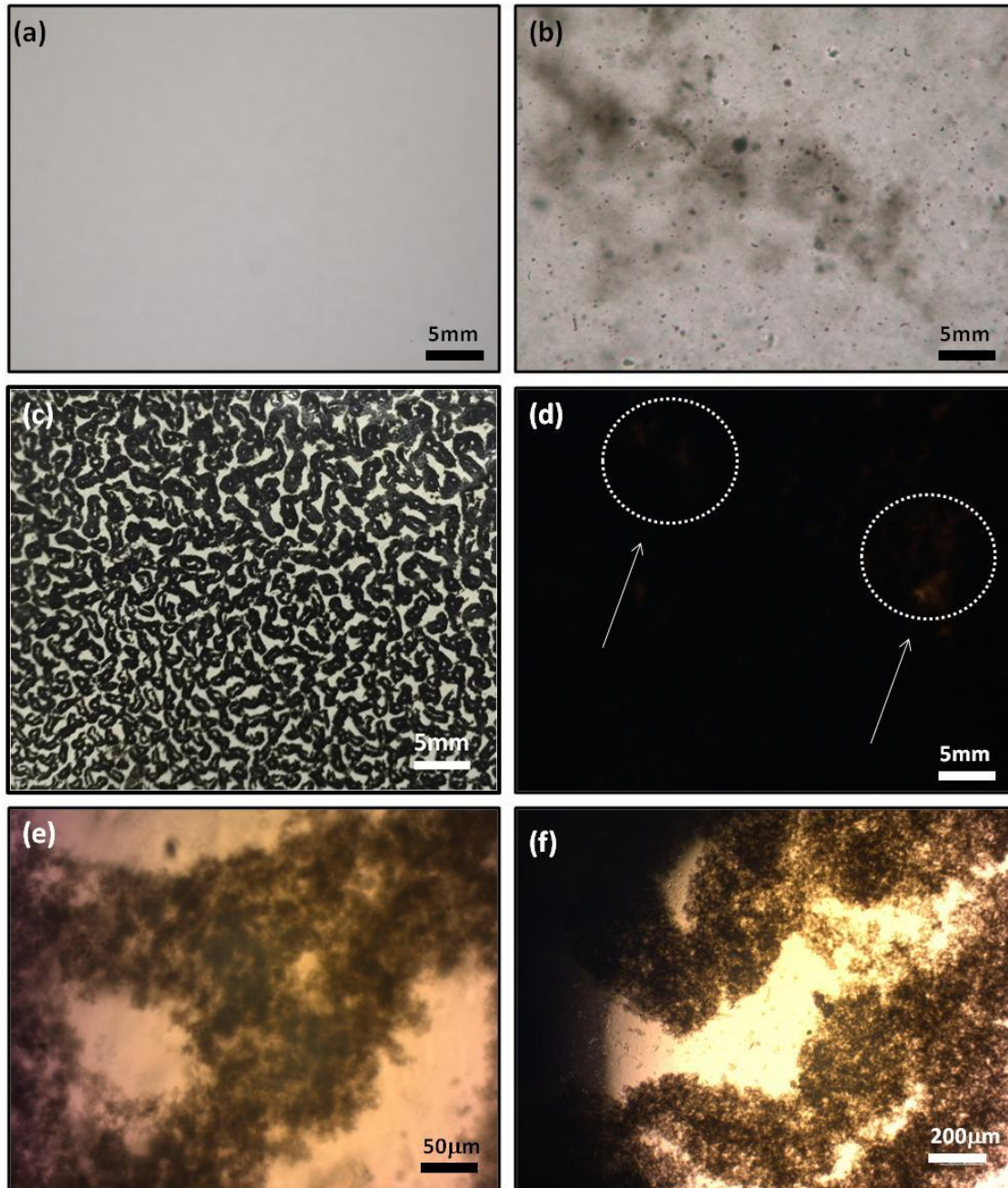


Figura 4.22 Micrografias ópticas das amostras SBS/MWCNT<sub>(0,0S)</sub> (a), SBS/MWCNT<sub>(0,05S)</sub> (b), SBS/MWCNT<sub>(0,1S)</sub> (c e e) e SBS/MWCNT<sub>(0,25S)</sub> (d e f). Os círculos brancos da Figura (d) indicam regiões claras em relação as suas vizinhanças.

Verifica-se que, ao serem incorporados MWCNT na matriz de SBS, agregados macroscópicos de MWCNT puderam ser observados já para a concentração de 0,05%. Entretanto, um padrão macroscópico interessante de morfologia pôde ser observado para a amostra SBS/MWCNT<sub>(0.1S)</sub>, ou seja, com 0,1%MWCNT. A Figura 4.23 (c) mostra a estrutura obtida. Os filmes desta amostra apresentaram espessura média de  $(112 \pm 8)\mu\text{m}$ . Na Figura é possível observar a presença de grandes agregados macroscópicos de MWCNT, no entanto, é interessante notar que estes agregados ou “regiões ricas em MWCNT” apresentam-se interconectados, isto é, percolados, e com um estado organizado de aglomeração, semelhante a estruturas de blendas poliméricas de fases co-contínuas ou de copolímeros em bloco. Esta estrutura co-contínua é constituída por uma “fase” condutora, rica em MWCNT, e outra isolante, pobre em MWCNT. Estes resultados são coerentes com as medidas de condutividade elétrica DC e AC que já mostraram que a percolação existe para estas amostras (condutividades da ordem  $\sim 10^{-6}\text{S/m}$ ). Esta observação também corrobora com o modelo de estrutura esperado para estes nanocompósitos, proposto na Figura 4.11.

Muitos autores obtiveram resultados semelhantes a estes, em termos de condutividade elétrica, ao obterem estruturas de blendas com fases co-contínuas carregadas com MWCNT, uma das fases rica em MWCNT e a outra pobre em MWCNT [90][210][211]. Tais autores atribuíram os menores limites de percolação elétrica exibidos por tais estruturas ao fato da fase pobre em MWCNT restringir o volume no qual os MWCNT iriam percolar na fase rica em MWCNT resultando então em menores limites de percolação para o *bulk* como um todo. No caso da macroestrutura apresentada na Figura 4.22 (e), a separação de fases é macroscópica e não se refere a fases poliméricas ou copoliméricas, mas a um “estado de agregação dos MWCNT”. Também foi notável o fato de que dentro destes agregados ou aglomerados parece haver algum grau de dispersão dos MWCNT, como mostrado no detalhe da Figura 4.22 (e). Assim, os MWCNT aparentam estar em um estado de boa dispersão local, mas sem boa distribuição global, o que é um arranjo favorável para a percolação elétrica.

Sabe-se que tanto a interação MWCNT-MWCNT quanto a interação SBS-MWCNT são significativas. Autores creditam a boa interação SBS-MWCNT a interações do tipo empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos e duplas ligações existentes tanto no SBS quanto nos MWCNT [190]. Há trabalhos inclusive que afirmam que o SBS e o SEBS podem atuar como surfactantes de MWCNT facilitando a desagregação de seus aglomerados [22]. A boa interação MWCNT-SBS fica evidenciada pelas boas propriedades mecânicas exibidas pelas amostras obtidas por solução, que mesmo com a adição de 5%MWCNT (v/v) apresentaram alongamentos na ruptura da ordem de ~500-550%, além de grandes aumentos no módulo de elasticidade. Também do ponto de vista reológico, verificou-se um aumento de ordens de grandeza de  $G'$  e de  $G''$  a medida que a concentração de MWCNT aumentou na matriz de SBS. Também observou-se uma significativa redução da inclinação ( $\alpha$ ) das curvas de  $G'(\omega)\times\omega$  e de  $G''(\omega)\times\omega$ , o que indica que a interação SBS-MWCNT e a dispersão dos MWCNT na matriz de SBS foi significativa.

Concluiu-se que o balanço de interações MWCNT-MWCNT e MWCNT-SBS fez com que quando os nanocompósitos fossem processados por solução estes apresentassem em estado caracterizado por boa dispersão local mas sem boa distribuição global pela matriz de SBS. A dispersão local dos MWCNT é uma consequência do processo de sonicação, que combinada a boa interação SBS-MWCNT desagregou e dispersou os MWCNT na matriz de SBS. Entretanto, durante a deposição e tratamento térmico dos filmes, houve uma tendência de reagregação dos MWCNT criando então núcleos locais ou células de MWCNT, daí a formação de um sistema “bifásico macroscopicamente”. Para frações de MWCNT iguais ou superiores a 0,1%(v/v) estas células passaram a constituir uma fase contínua, interconectada e condutora, como mostrado na Figura 4.23(c), o que garantiu a percolação elétrica do sistema. Estes resultados corroboram com aqueles apresentados por Inukai et. al. [130] que mostraram que nanocompósitos SBS/MWCNT formam estruturas celulares podendo gerar um padrão estrutural semelhante ao obtido. Entretanto estes

autores não mediram a condutividade elétrica de seus nanocompósitos e nem mostraram estas estruturas macroscópicas.

A medida que a concentração de MWCNT aumentou estas estruturas celulares continuaram existindo, como mostrado na micrografia 4.22 (d), para a amostra SBS/MWCNT<sub>(0.25S)</sub>, mas a sua observação tornou-se cada vez mais difícil devido a grande quantidade de MWCNT na matriz, o que deixava a imagem cada vez mais escura quando vista no microscópio. Poucas áreas claras puderam ser observadas nesta micrografia, como indicado pelos círculos brancos. Ainda assim para as amostras SBS/MWCNT<sub>(0.25S)</sub> foi possível observar que parece haver uma boa dispersão local dos MWCNT, como mostrado na Figura 4.22 (f).

As contrapartes destas amostras produzidas por mistura no estado fundido, não exibiram estes mesmos padrões de estrutura macroscópica, mas apenas a presença de uma única matriz escura, como mostrado na Figura 4.23 (b) abaixo, para a amostra SBS/MWCNT<sub>(0.1F)</sub>, a qual se caracterizou por não estar percolada eletricamente (condutividades da ordem  $\sim 10^{-12}\text{S/m}$ ).

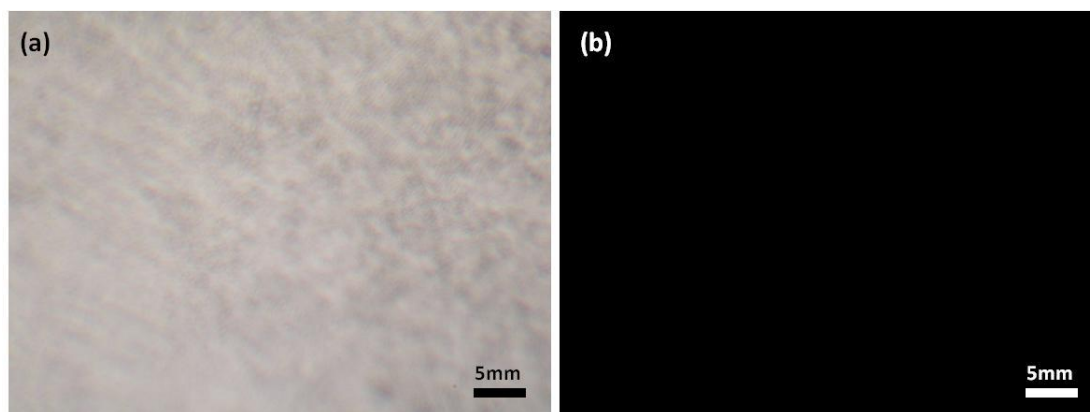


Figura 4.23 Microscopia óptica de amostra SBS/MWCNT<sub>(0,0F)</sub> (a) e SBS/MWCNT<sub>(0,1F)</sub> (b).

Para as amostras obtidas por fusão, a aplicação de maiores taxas e tensões de cisalhamento durante o processamento no estado fundido, provavelmente, terminou por dispersar os MWCNT na matriz de SBS, resultando em boa distribuição e boa dispersão. Com o curto tempo de solidificação do material, o estado de boa distribuição e de boa dispersão tendeu a ser mantido e estruturas celulares não foram formadas. Além disso,

sabe-se que durante a mistura no estado fundido os MWCNT podem ser quebrados. MWCNT menores, bem distribuídos e bem dispersos apresentarão maiores distâncias médias entre si dificultando que a percolação ocorra e resultando em um aumento do limite de percolação elétrica. A boa distribuição e a boa dispersão das amostras obtidas por fusão refletiu-se em micrografias totalmente escuras quando observadas no microscópio.

#### **4.2.2.5.2 Microscopia de Força Atômica**

##### **4.2.2.5.2.1 Filme de SBS obtido por solução**

Para se estudar e comparar os efeitos do processamento por solução e por mistura no estado fundido na morfologia do SBS, na Figura 4.24 é apresentada uma imagem de fase obtida por AFM da amostra de SBS puro, sem MWCNT. A amostra foi a mesma que a apresentada na micrografia óptica da Figura 4.22 (a) e obtida na forma de um filme de espessura  $(97,2 \pm 8,7)$   $\mu\text{m}$  por solução e *casting* e tratada termicamente a  $110^\circ\text{C}$  por 7 dias. Na imagem as duas fases, a de PS e a de PB podem ser claramente vistas. As regiões mais claras em AFM são atribuídas a fase de maior módulo [212], que neste caso é a de PS, enquanto que as regiões mais escuras são atribuídas a fase mais flexível, no caso a de PB, e não se observa qualquer tipo de orientação preferencial destes nanodomínios, como já evidenciado por SAXS. A Figura também mostra as distribuições estatísticas de espessuras dos domínios determinadas por uma média de 100 contagens cada. Os domínios de PS apresentam uma espessura média de  $(13,0 \pm 2,9)$  nm e os de PB de  $(12,5 \pm 2,9)$  nm. Assumiu-se, portanto, que esta amostra apresenta, dentre todas as demais, as morfologias mais próximas do equilíbrio termodinâmico, pois a lenta evaporação do solvente, a ausência dos MWCNT e os longos tempos de tratamento térmico permitiram que os componentes individuais passassem por um processo de separação de fases na forma de domínios predominantemente lamelares perfurados e alternados de PS e de PB.

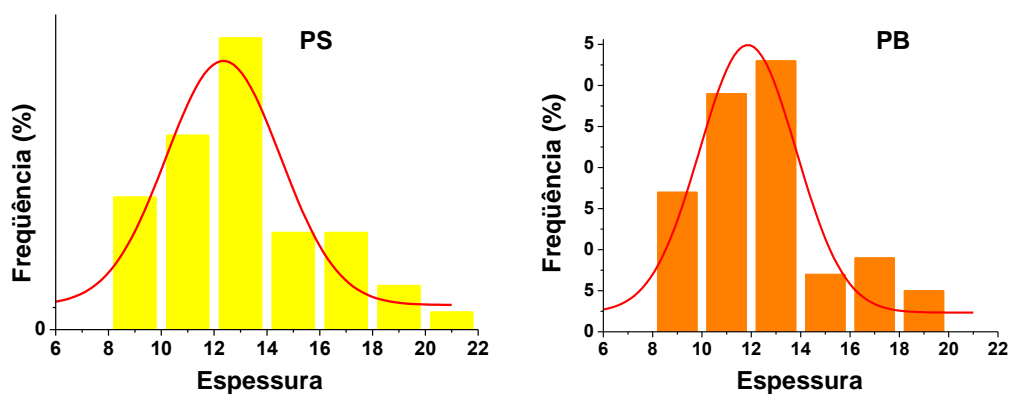
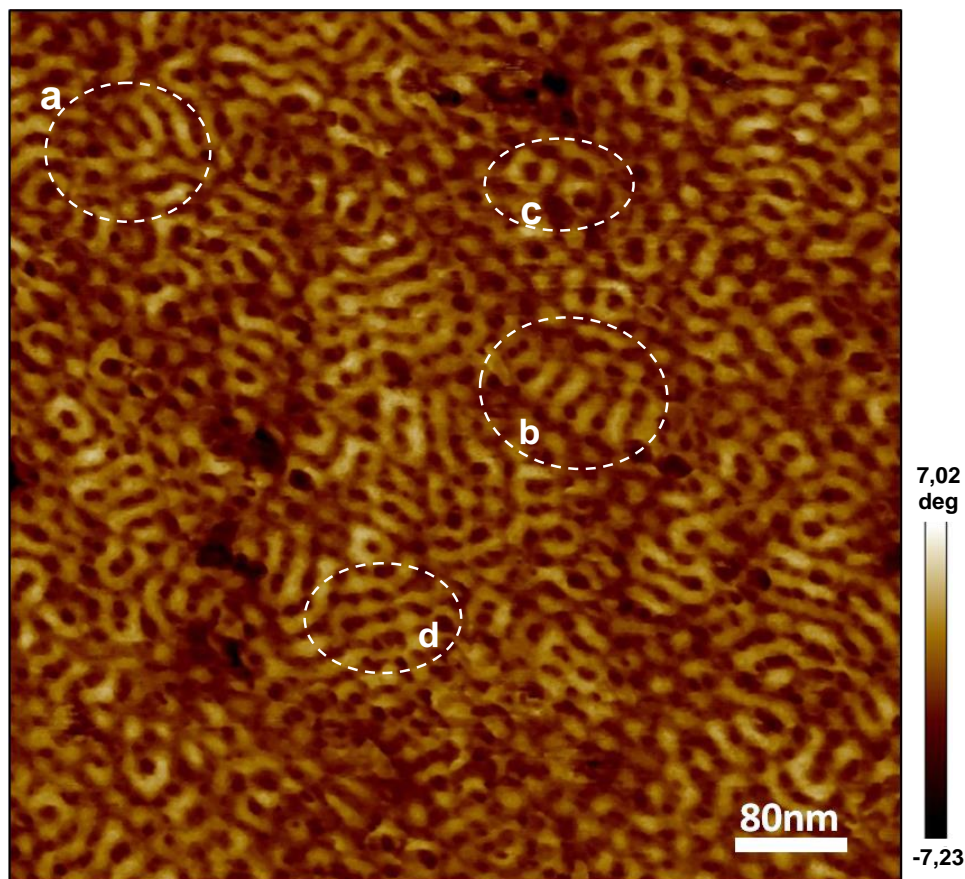


Figura 4.24 Imagem de fase obtida por AFM de amostra preparada por solução e casting de SBS em tolueno e posterior tratamento térmico por 7 dias a 110°C. Em (a) podem ser observados domínios co-contínuos, em (b) lamelas perfuradas, em (c) domínios cilíndricos e em (d) coalescência de domínios. São apresentadas também as distribuições estatísticas de espessura dos domínios de PS e de PB.

Alguns poucos domínios cilíndricos podem ser observados na micrografia, alguns deles saindo do plano da mesma. Ainda podem ser observados domínios co-contínuos de PB e de PS e regiões de coalescência de domínios cilíndricos indicando uma transição de domínios cilíndricos para lamelares.

Estes resultados corroboraram com aquilo que já havia sido observado por SAXS da amostra pura obtida por solução, o qual mostrou os picos mais nítidos e evidentes para esta amostra em relação a todas as outras. Além disso, o índice de polidispersividade do SBS, medido por GPC, foi de  $M_w/M_n=1.21$ .  $M_w/M_n$  é, portanto, próximo da unidade, o que permite a alta montagem do material em estruturas com alto grau de ordenamento, como as mostradas acima, de maneira que as macromoléculas e blocos tenham aproximadamente os mesmos tamanhos na automontagem. Entretanto, a coexistência de morfologias distintas na mesma amostra pode ocorrer.

Sabe-se que a estabilidade de diferentes morfologias em copolímeros em bloco depende da minimização de energia livre como resultado de uma competição termodinâmica entre entalpia (energia de interação entre blocos poliméricos dissimilares), que pode ser avaliada pelo parâmetro de interação de Flory-Huggins ( $\chi$ ) e entropia (grau de desordem do sistema) e pode ser descrita em termos de diagramas de fases formados pelo produto do parâmetro de interação Flory-Huggins ( $\chi$ ) pelo grau de polimerização (N) em função da fração volumétrica dos blocos do copolímero [110]. Para copolímeros dibloco, quando o produto  $\chi N < 10.5$  apenas um fundido desordenado é formado (trata-se de uma transição do tipo ordem-desordem-ODT) [213]. Entretanto, acima de  $\chi N > 10.5$  diferentes morfologias estáveis ou coexistentes podem ser obtidas dependendo de  $\chi N$  e de  $f$ , a fração volumétrica de um dos blocos de comonômeros. Assim, para os blocos de PS e de PB, tem-se:

$\chi_{PS-PB}=0.045$  [213], e o grau de polimerização (N) pode ser calculado como:

$$N_{PS} = W_{PS} M_n/m(S), \quad N_{PB} = (1-W_{PS})M_n/m(B),$$



Sendo  $W_{PS}$  a fração em massa de PS, ou seja, 40%,  $W_{PB}$  a fração em massa de PB, ou seja, 60%.  $m(S)$  e  $m(B)$  são as massas molares dos meros de PS e dos meros de PB, respectivamente. Assim, têm-se a seguinte estimativa:

$$N=N_{PS}+N_{PB}\approx 663.9 \text{ e, portanto, } \chi N\approx 29.9,$$

Considerando que o PS apresenta densidade de  $1,05\text{g/cm}^3$  e o PB de  $0,9\text{g/cm}^3$  a fração em volume de PS pode ser estimada, de acordo com as equações (2.18) e (2.19) em  $\sim 36\%$  (v/v). Estes valores de  $\chi N\approx 29.9$  e  $f=36\%$  definem, no diagrama de fases da Figura 2.18 um ponto dentro da região correspondente a morfologias lamelares. Entretanto, sendo o SBS um copolímero tribloco, com dois blocos similares de PS ancorando um bloco dissimilar de PB, é esperado que haja um deslocamento das linhas do diagrama e um diagrama ternário poderia ser utilizado para prever fases em equilíbrio termodinâmico. Diagramas ternários para copolímeros em bloco são muito escassos na literatura.

Matsen [122][214] preveu morfologias lamelares e giróides para copolímeros tribloco simétricos. Entretanto, para copolímeros assimétricos, dependendo do grau de assimetria, morfologias lamelares, cilíndricas e giróides são previstas e podem coexistir. Matsen e Thompson [122] afirmam ainda que os contornos ou interfaces entre as diferentes fases de equilíbrio podem mudar se a arquitetura ou simetria dos blocos mudar.

A coexistência de duas ou mais morfologias já foi observada em inúmeros trabalhos [123][124][215]. De fato, quando a composição está próxima ao contorno entre linhas que definem duas morfologias nos diagramas de fases uma transição do tipo ordem-ordem poderá ser observada (OOT). Tais transições podem ser ocasionadas por diversos fatores, tais como a temperatura de ebulição, pressão de vapor e taxa de evaporação do solvente, espessura do filme e tipo de substrato utilizado na deposição [216]; Por exemplo, Knoll et. al. [217] observaram regiões cilíndricas de PS (paralelas e perpendiculares as superfícies de filmes de SBS) e de lamelas perfuradas de PS e de morfologias lamelares em função da espessura do filme. Mishra et. al. [215] concluíram que, além da interface polímero-ar, também a natureza das

camadas molhantes na interface polímero-substrato pode alterar as morfologias de equilíbrio dos copolímeros. Até mesmo, copolímeros diblocos SB residuais, produzidos durante a síntese de copolímeros triblocos, têm sido conhecidos por produzir polimorfismos na forma de morfologias do tipo núcleo-casca [218]. Normalmente, pequenas quantidades de copolímeros diblocos PS/PB e mesmo homopolímeros PS podem ser encontradas em amostras de SBS [216].

Kim e Libera [216] também observaram que a variação da taxa de evaporação do solvente, o tolueno, de rápido para muito lento, produziu morfologias diferentes em SBS, de formas metaestáveis a quase equilibradas. O uso de um solvente seletivo para um dos domínios também aumenta a polimorfismo [219][220]. No entanto, neste trabalho de doutorado, utilizou-se tolueno como solvente. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand do tolueno é  $18,3 \text{ MPa}^{1/2}$ , enquanto que do PS é  $18,7 \text{ MPa}^{1/2}$  [166] e do PB é  $17,1-19,8 \text{ MPa}^{1/2}$  [166][221]; Ou seja, a diferença entre parâmetros de solubilidade entre polímero e solvente, tanto para o PS quanto para o PB em relação ao tolueno, são muito pequenas e muito próximas uma da outra. Assim, o tolueno pode ser considerado um solvente não seletivo para ambos os polímeros, como encontrado por outros autores [166][221].

#### **4.2.2.5.2 Caracterização da morfologia dos nanocompósitos obtidos por solução**

Para analisar com precisão as regiões escuras e claras da Figura 4.22 (c) observações por AFM foram realizadas. As micrografias obtidas por AFM são mostradas nas Figuras 4.25, 4.26 e 4.27. Nas regiões claras da Figura 4.22, foram observadas duas morfologias coexistentes; Na Figura 4.25, por exemplo, morfologias lamelares muito bem definidas puderam ser observadas. A Figura também mostra as distribuições estatísticas de espessuras dos domínios. Os domínios de PS apresentam uma espessura média de  $(17 \pm 3) \text{ nm}$  e os de PB de  $(12 \pm 3) \text{ nm}$ .

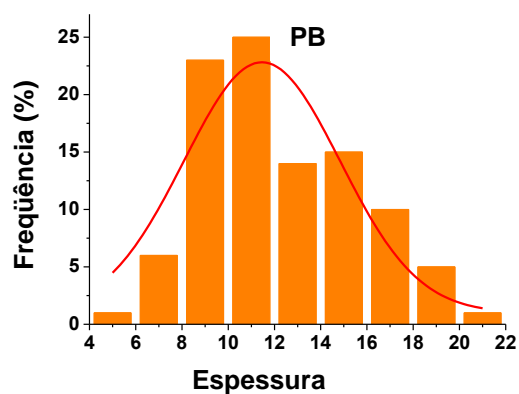
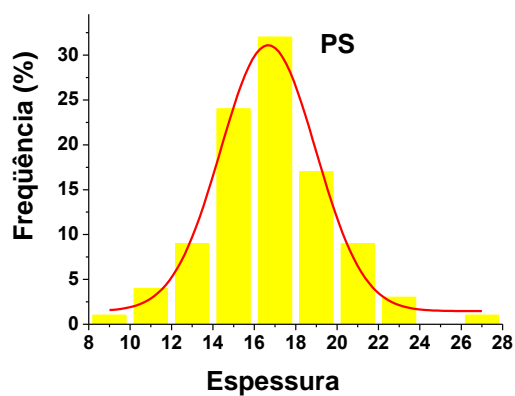
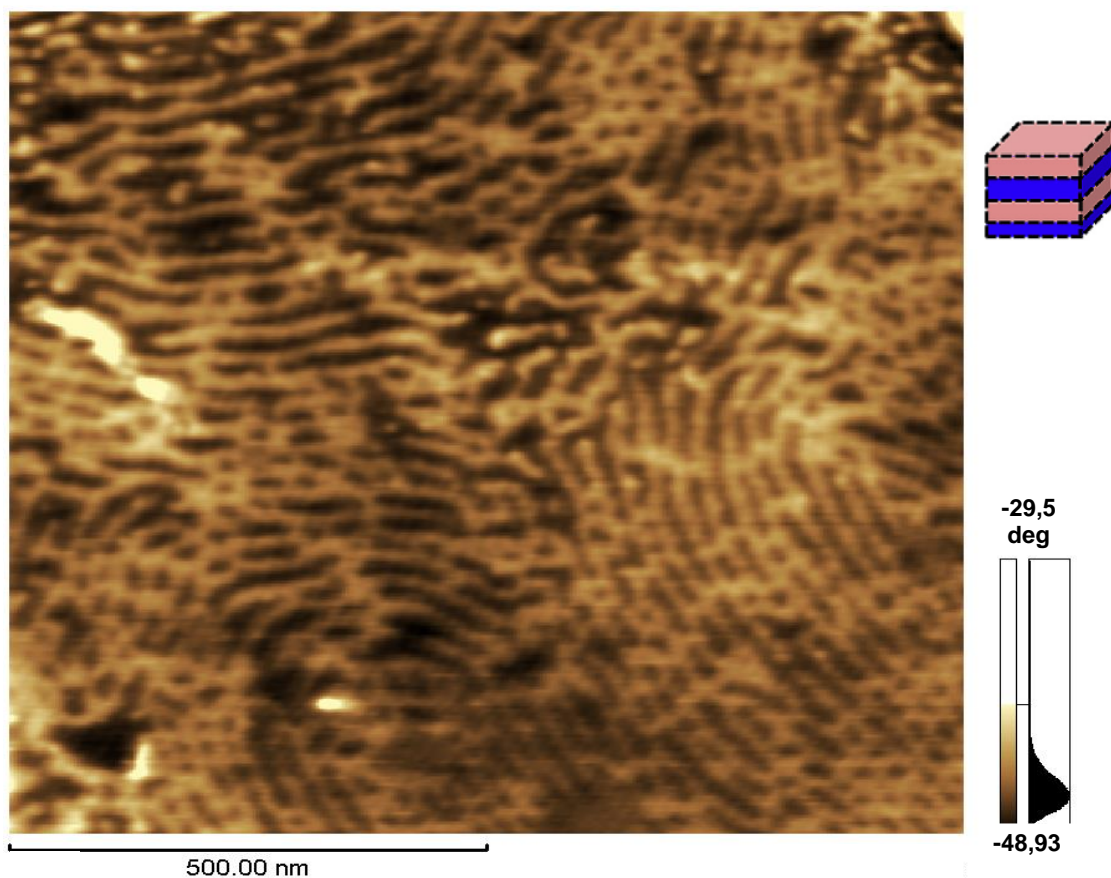


Figura 4.25 Imagem de fase obtida por AFM das regiões claras da amostra da Figura 4.22 (c). Amostra SBS/MWCNT<sub>(0.1S)</sub>. São apresentadas também as distribuições estatísticas de espessura dos domínios de PS e de PB. Morfologias tipicamente lamelares de PS e de PB são observadas.

Já na Figura 4.26, de outra região da amostra, foi observada uma região de cilindros de PS dispostos hexagonalmente, como indicado pelo círculo (a).

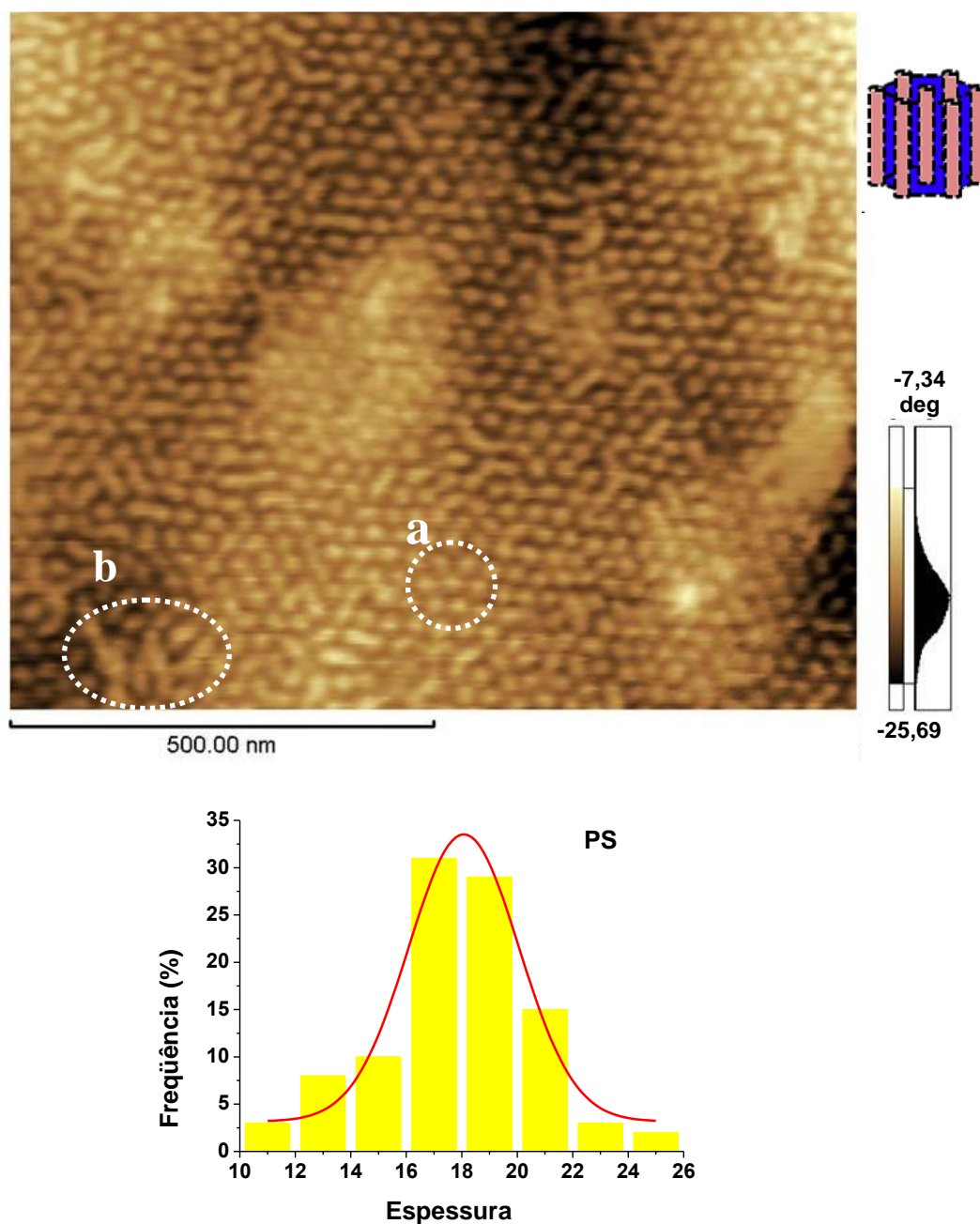


Figura 4.26 Imagem de fase obtida por AFM das regiões claras da amostra da Figura 4.22 (c). Amostra SBS/MWCNT<sub>(0.1S)</sub>. É apresentada também a distribuição estatística de espessura dos domínios de PS. Os círculos brancos (a) e (b) destacam regiões de cilindros dispostos hexagonalmente e coalescência de domínios cilíndricos, respectivamente.

A Figura também mostra as distribuições estatísticas de espessuras dos domínios. Os domínios cilíndricos de PS apresentam um diâmetro médio de  $(18 \pm 3)$  nm. Os cilindros aparecem orientados na direção perpendicular a do filme, isto é, seus comprimentos estão perpendiculares ao plano da amostra, como que saindo do plano da micrografia. Este tipo de orientação e de crescimento de morfologias cilíndricas já foi observado em inúmeros trabalhos anteriores [110][116][123][222][223]. É possível perceber ainda que alguns poucos cilindros se encontram não perpendiculares e neste caso é possível ver seus comprimentos. Outras regiões da amostra, como a assinalada pelo círculo (b), mostram regiões de coalescência de domínios cilíndricos formando domínios lamelares. Ao comparar as micrografias das Figuras 4.25 e 4.26 verifica-se novamente a coexistência de morfologias lamelares e cilíndricas na mesma amostra, mas agora, estas aparecem muito mais segregadas uma da outra, o que evidencia um deslocamento na transição ordem-ordem do copolímero devido a presença dos MWCNT. Tal como referido por Hoheisel et. al. [117] existe uma redução da área interfacial entre os dois blocos quando se vai da morfologia lamelar (área interfacial alta) para a morfologia cilíndrica hexagonal; Esta redução na área interfacial é acompanhada pela restrição crescente das macromoléculas de um dos blocos, no caso o de PS [224][25]. Assim, a presença dos MWCNT no SBS preparado por solução induziu a formação de morfologias de PS mais restritas. Além disso, observou-se aumento dos tamanhos dos domínios de PS em relação a amostra pura, enquanto que os de PB diminuíram. Esta conclusão também corrobora com os resultados obtidos por SAXS, que mostraram um aumento do tamanho dos domínios de PS para estas amostras. Fica evidente que a presença dos MWCNT modifica o arranjo de interações físico-químicas do conjunto PS, PB e tolueno.

Nas regiões escuras da amostra da Figura 4.22(c) a observação por AFM foi difícil dado que esta técnica é superficial e a maior parte dos MWCNT se encontravam cobertos pelo polímero. Em algumas áreas, foi possível observar os MWCNT saindo da amostra, como mostrado na Figura 4.27 abaixo. Nestas regiões poucas ou nenhuma morfologia de domínios

organizados de copolímeros foram observadas; o que sugere que os agregados de MWCNT não permitiram ou dificultaram a formação de domínios organizados de PS ou de PB nas suas vizinhanças. Novamente, estas conclusões corroboram com aquelas obtidas por SAXS que mostraram uma redução progressiva na regularidade do copolímero a medida que a fração de MWCNT aumentou na matriz de SBS.

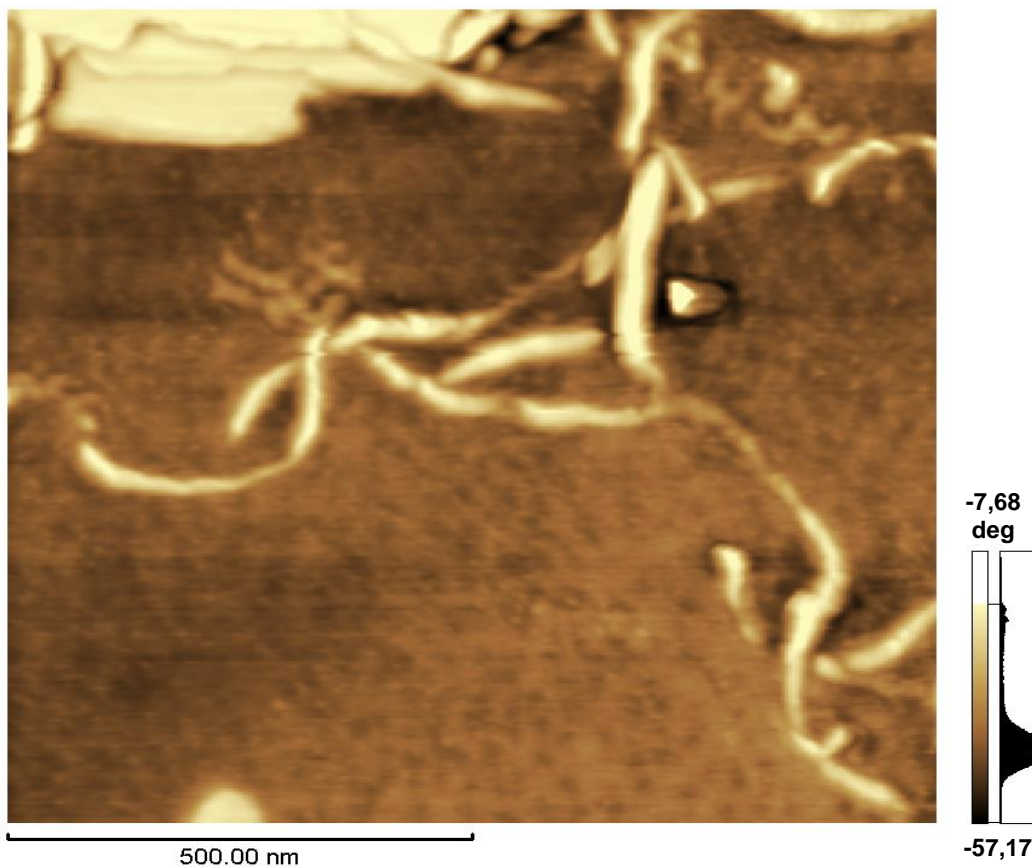


Figura 4.27 Imagem de fase obtida por AFM das regiões escuras da amostra da Figura 4.22 (c).

Uma vez que os MWCNT também precisariam ser acomodados nestas estruturas de equilíbrio a inserção e a presença dos MWCNT perturba o sistema e aumenta a sua energia livre dificultando a formação de domínios organizados, como já discutido e predito pela equação 2.21. Além disso, a caracterização inicial dos MWCNT mostrou que os mesmos exibem comprimentos médios de  $1,52\mu\text{m}$ , e diâmetros médios de  $9,5\text{ nm}$ , sendo a maioria entre  $10$  e  $18\text{ nm}$ . Assim, espera-se que apenas uma pequena

quantidade de MWCNT (aquelas com diâmetros inferiores a 13 nm) seria capaz de ser inserida nos domínios de PS ou PB deste copolímero tribloco SBS; É sabido que quando nanotubos de carbono são incorporados em copolímeros em bloco [225] ou em blendas bifásicas [210] pode haver uma seletividade dos MWCNT por uma das fases. Contudo, ao se analisar as micrografias anteriores, fica evidente, que uma total incorporação de um único nanotubo em uma das lamelas não seria possível em razão dos domínios dos copolímeros apresentarem espessuras, diâmetros e comprimentos da ordem de nanômetros e os MWCNT apresentarem comprimentos da ordem de micrometros, que são muito maiores.

A medida que a concentração de MWCNT aumentou na matriz as distâncias MWCNT-MWCT foram se tornando cada vez menores, ou seja, as regiões pobres em MWCNT foram se tornando cada vez mais escassas dificultando e não permitindo a alta montagem do copolímero em morfologias organizadas.

#### **4.2.2.5.1 Nanocompósitos obtidos por fusão**

Na Figura 4.28 é apresentada uma imagem de fase obtida por AFM da amostra de SBS puro, processada por fusão. Trata-se da mesma amostra observada na Figura 4.23 (a), espessura de  $(112 \pm 3)\mu\text{m}$ . É possível notar que para esta amostra ainda há uma regularidade dos domínios, porém esta regularidade é menor em relação aquela da correspondente amostra pura obtida por solução. As morfologias observadas são tipicamente lamelares. Os domínios de PS apresentam uma espessura média de  $(13,3 \pm 2,8)$  nm e os de PB de  $(9,2 \pm 2,8)$  nm. Observa-se que há uma homogeneidade morfológica, isto é, não foi observada a coexistência de diferentes tipos de morfologias. Esta homogeneidade morfológica pode ser atribuída à ausência de um lento processo de evaporação de solvente ao longo de um filme com diferentes espessuras, como aconteceu para a amostra obtida por solução. Isso fez com que as amostras obtidas por fusão apresentassem um grau de homogeneidade microestrutural muito maior em relação às obtidas por solução. O que também favoreceu domínios com curvatura interfacial uniforme e uma redistribuição de

cadeias de modo a manter uma densidade uniforme de meros de cada bloco resultando em morfologias lamelares [132][226].

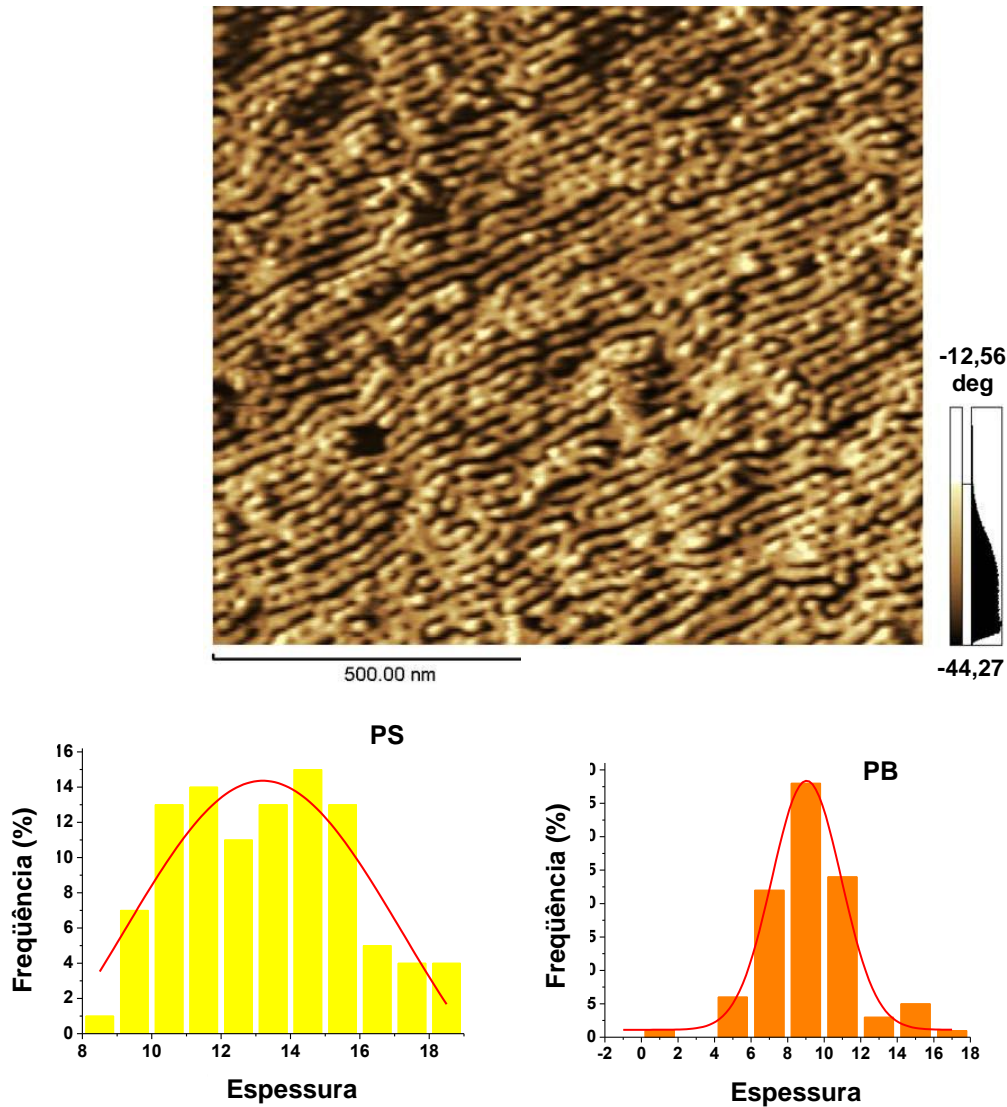


Figura 4.28 Imagem de fase obtida por AFM da amostra de SBS puro, processada por fusão. Podem ser observados domínios lamelares alternados de PS e de PB. São apresentadas também as distribuições estatísticas de espessura dos domínios de PS e de PB.

Verifica-se também que existe uma orientação das lamelas, o que também corrobora com os resultados observados por SAXS. Sabe-se que blocos de copolímeros podem ser facilmente orientáveis, até mesmo um processos que envolvem misturas no estado fundido a baixas velocidades [227]. Ao serem processados por fusão, a formação de morfologias de



equilíbrio nos nanocompósitos ficou ainda mais dificultada. A Figura 4.29 mostra imagens de fase obtidas por AFM dos nanocompósitos SBS/MWCNT<sub>(0.5F)</sub>, isto é, preparados por mistura no estado fundido e com 0,5% de MWCNT. A micrografia sugere que o ordenamento e a periodicidade são consideravelmente menores em relação a amostra pura obtida por fusão.

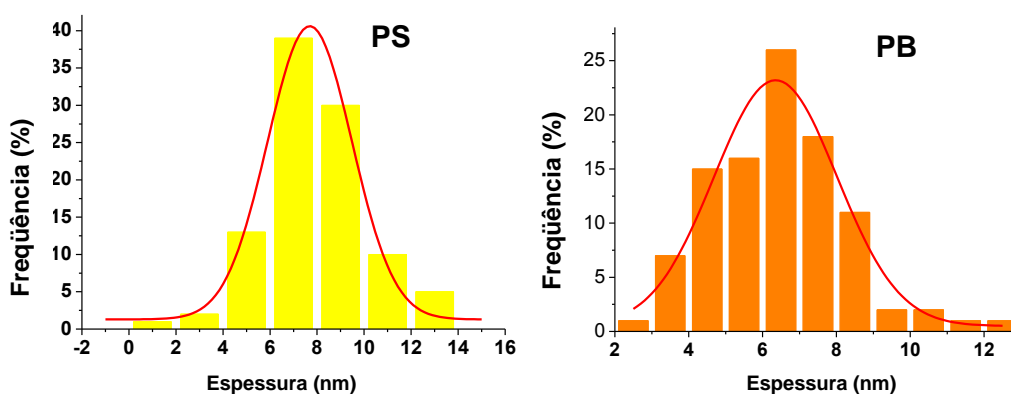
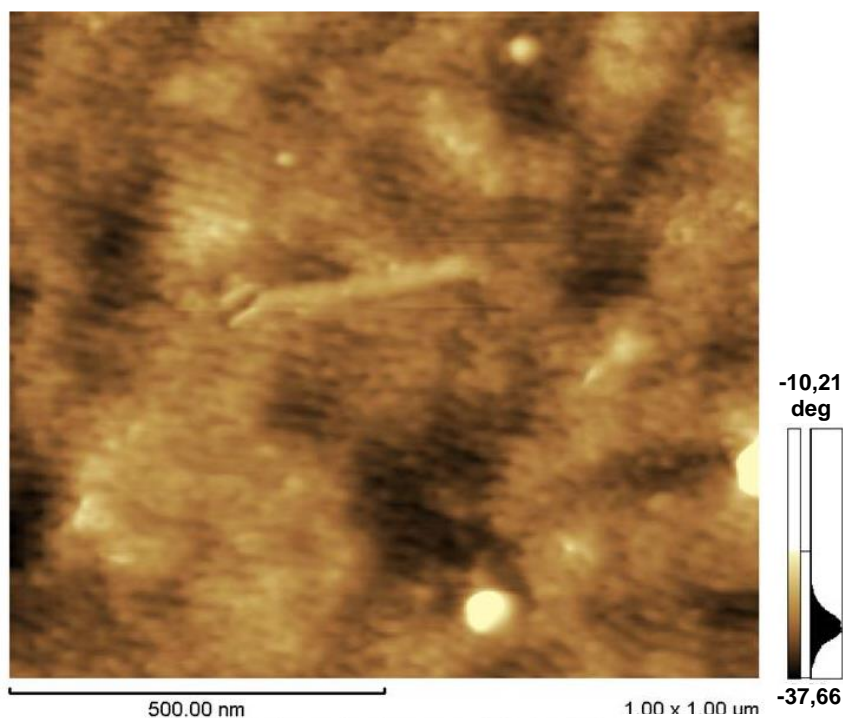


Figura 4.29 Imagem de fase obtida por AFM da amostra SBS/MWCNT<sub>(0.5F)</sub>, processada por fusão. Podem ser observados domínios lamelares alternados de PS e de PB. São apresentadas também as distribuições estatísticas de espessura dos domínios de PS e de PB.

As medidas de SAXS já indicaram uma perda de regularidade das amostras obtidas por fusão à medida que a concentração de MWCNT aumentou na matriz de SBS. Os nanocompósitos SBS/MWCNT<sub>(0.5F)</sub> foram selecionados para a caracterização morfológica por AFM por representarem um “ponto médio” na avaliação morfológica desta perda de regularidade. Para esta amostra, SBS/MWCNT<sub>(0.5F)</sub>, verificou-se uma redução de tamanho dos domínios e uma redução da orientação dos mesmos em relação a amostra pura, o que também corroborou com os resultados obtidos por SAXS. Os domínios de PS apresentam uma espessura média de  $(7,8 \pm 1,9)$  nm e os de PB de  $(6,4 \pm 1,7)$  nm. No processamento no estado fundido não há tempo suficiente para que as condições termodinâmicas sejam satisfeitas de maneira a formar estruturas em perfeito grau de ordenamento assim como na mistura por solução. Desta maneira, duas foram, as componentes que afastaram o sistema do equilíbrio termodinâmico: o processamento no estado fundido e a presença dos MWCNT.

Todas as micrografias obtidas por AFM apresentadas também revelam que o tamanho real dos domínios do copolímero em bloco são menores do que aqueles estimados por SAXS. Esta é uma conclusão importante, dado que muitos trabalhos anteriores estimam o tamanho de domínios de copolímeros em bloco apenas através da técnica de SAXS. A Tabela 4.6 mostra o tamanho dos domínios das amostras analisadas por AFM. Por SAXS assume-se uma condição de uma estrutura composta por domínios regulares e, portanto, em perfeito estado de equilíbrio termodinâmico. Desta maneira, são esperados erros das medidas de SAXS em comparação com os tamanhos reais dos domínios, medidos por técnicas de microscopia. Entretanto, a tabela também corrobora com os resultados obtidos por SAXS no sentido de indicar um aumento do tamanho dos domínios, como resultado da incorporação dos MWCNT, nas amostras obtidas por solução, e uma redução do tamanho dos domínios nas amostras obtidas por fusão.

Tabela 4.6 Morfologias e tamanhos de domínios de PS e de PB das amostras avaliadas por AFM.

<b>Amostra</b>	<b>Morfologia</b>	<b>Domínios de PS (nm)</b>	<b>Domínios de PB (nm)</b>
SBS/MWCNT <sub>(0.0S)</sub>	Lamelares e cilíndricos	13,0 ± 2,9	12,5 ± 2,9
SBS/MWCNT <sub>(0.1S)</sub>	Lamelares e cilíndricos hexagonais	16,7 ± 2,7 (lamelar), 17,8 ± 3,0 (cilindros)	12,2 ± 3,2 (lamelar)
SBS/MWCNT <sub>(0.0M)</sub>	Lamelares	13,3 ± 2,8	9,2 ± 2,8
SBS/MWCNT <sub>(0.5M)</sub>	Lamelares	7,8 ± 1,9	6,4 ± 1,7

#### 4.2.2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão

Dado que não foi possível observar um grande número de MWCNT por AFM, foram realizados MEV e MET para avaliação da dispersão e do grau de quebra dos MWCNT na matriz de SBS. Para estas análises foram empregados os nanocompósitos SBS/MWCNT<sub>(1S)</sub> e SBS/MWCNT<sub>(1F)</sub>, ou seja, com 1%MWCNT. A Figura 4.30 mostra as micrografias obtidas por MEV das amostras obtidas por solução. Grandes feixes de MWCNT saindo das superfícies das amostras puderam ser observados. Estes feixes atuam como os nanofios condutores responsáveis pela formação da rede percolada do nanocompósito.

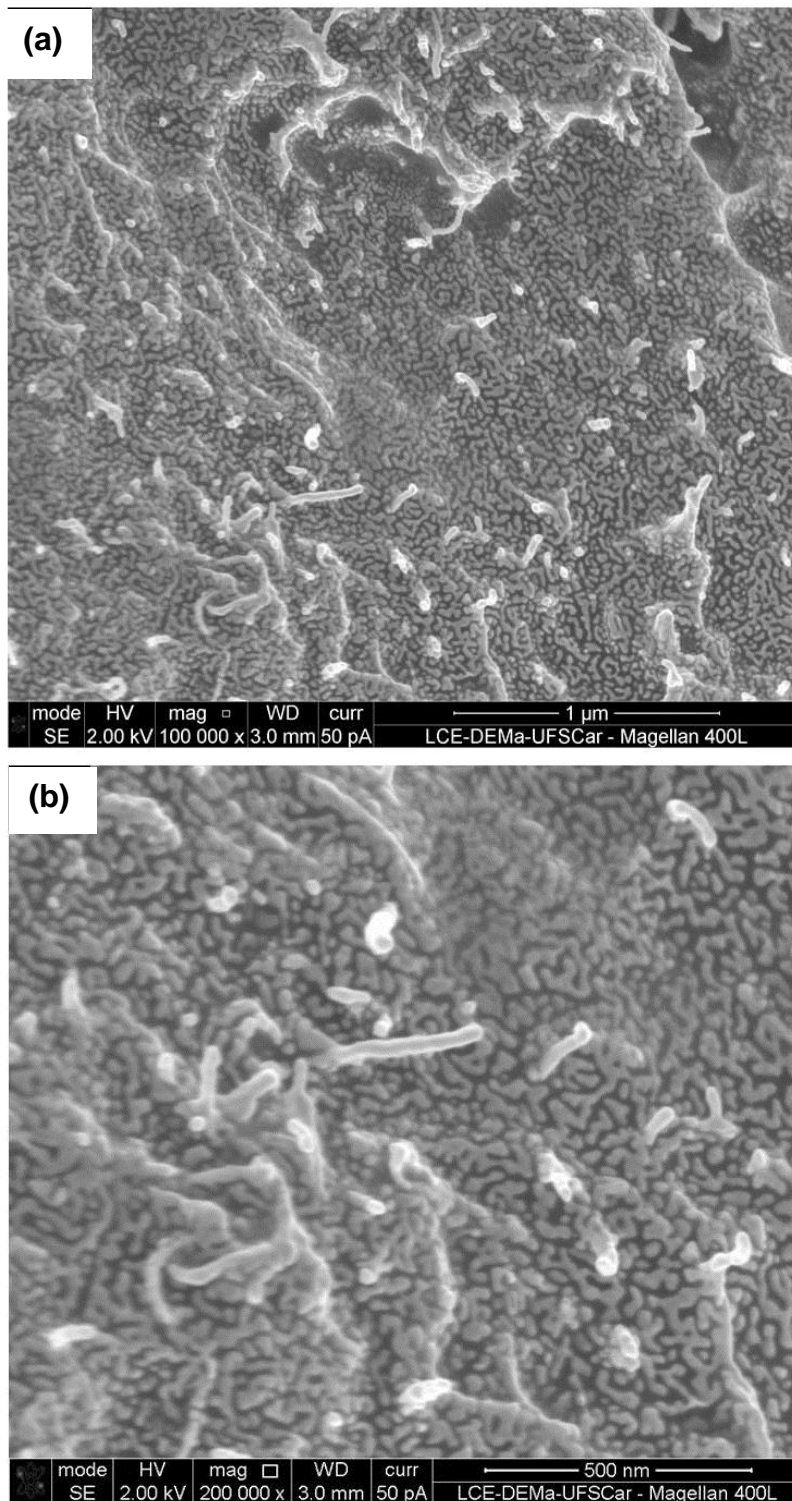


Figura 4.30 MEV da amostra SBS/MWCNT<sub>(1S)</sub>.

Já a Figura 4.31 mostra as micrografias obtidas para as amostras obtidas por fusão. Nestas micrografias os MWCNT apresentam comprimentos muito menores em relação aqueles da amostra obtida por solução.

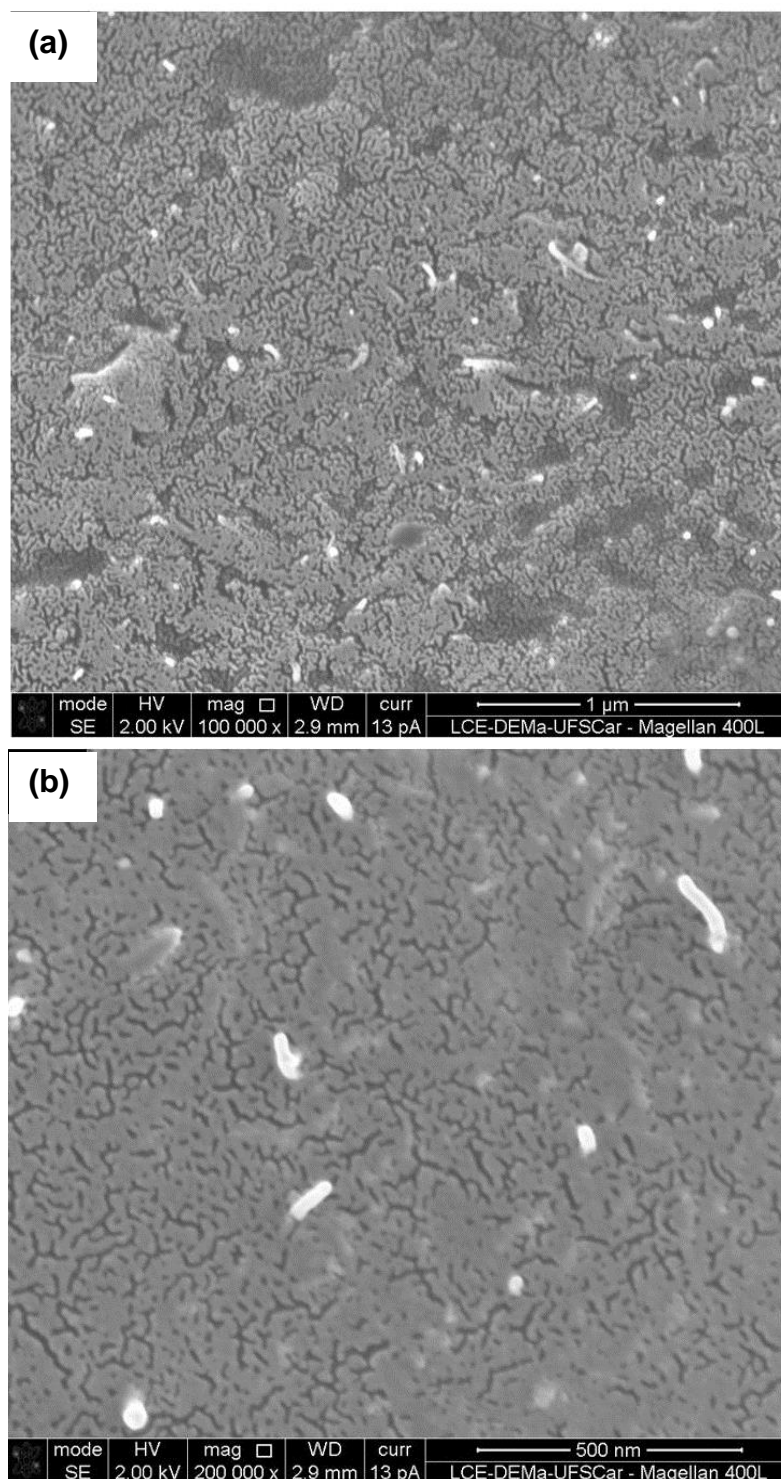


Figura 4.31 MEV da amostra SBS/MWCNT<sub>(1F)</sub>.

Nas Figuras 4.32 e 4.33 são mostrados os METs das amostras SBS/MWCNT<sub>(1S)</sub> e SBS/MWCNT<sub>(1S)</sub>, respectivamente.

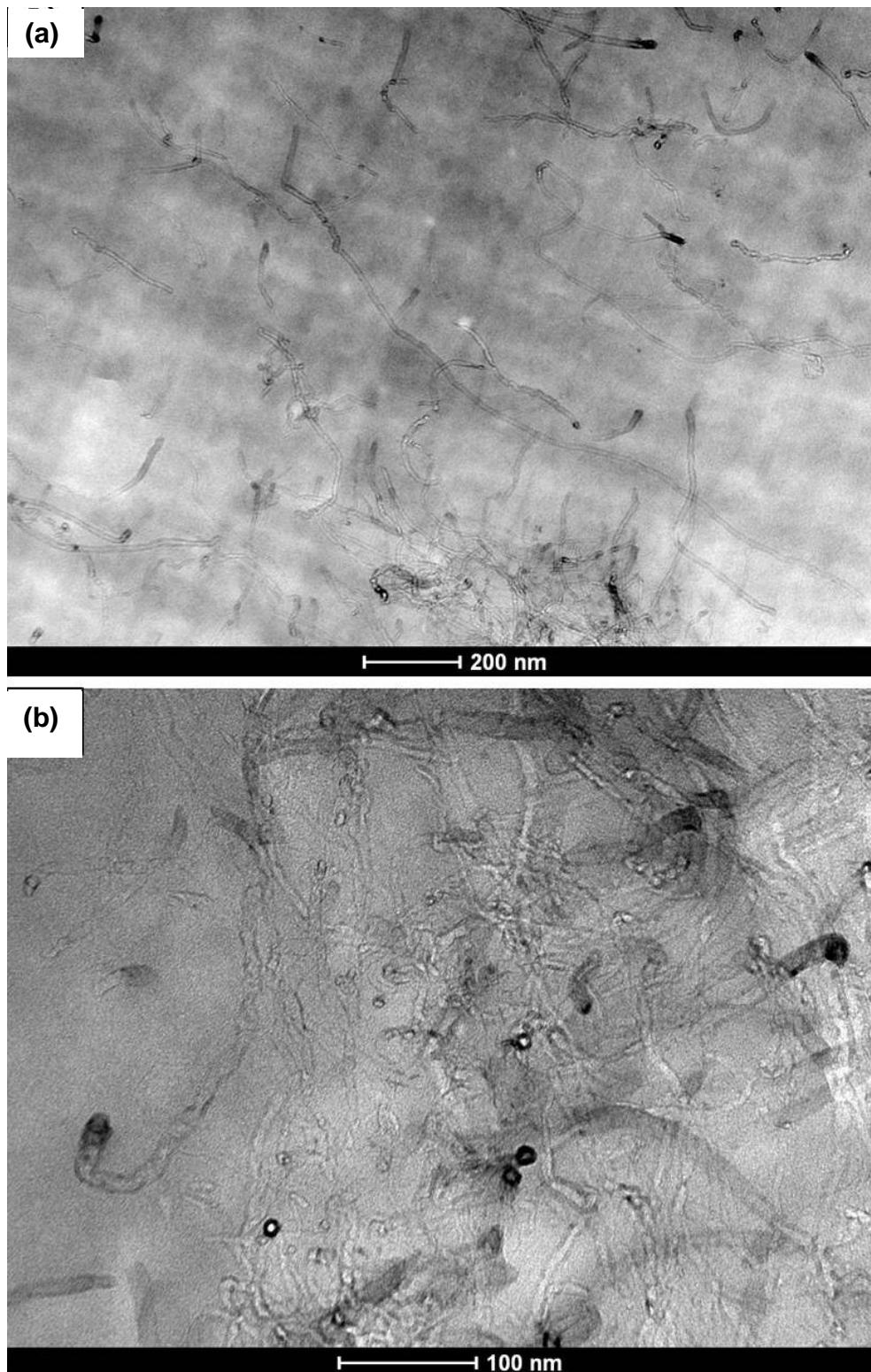


Figura 4.32 MET da amostra SBS/MWCNT<sub>(1S)</sub>.

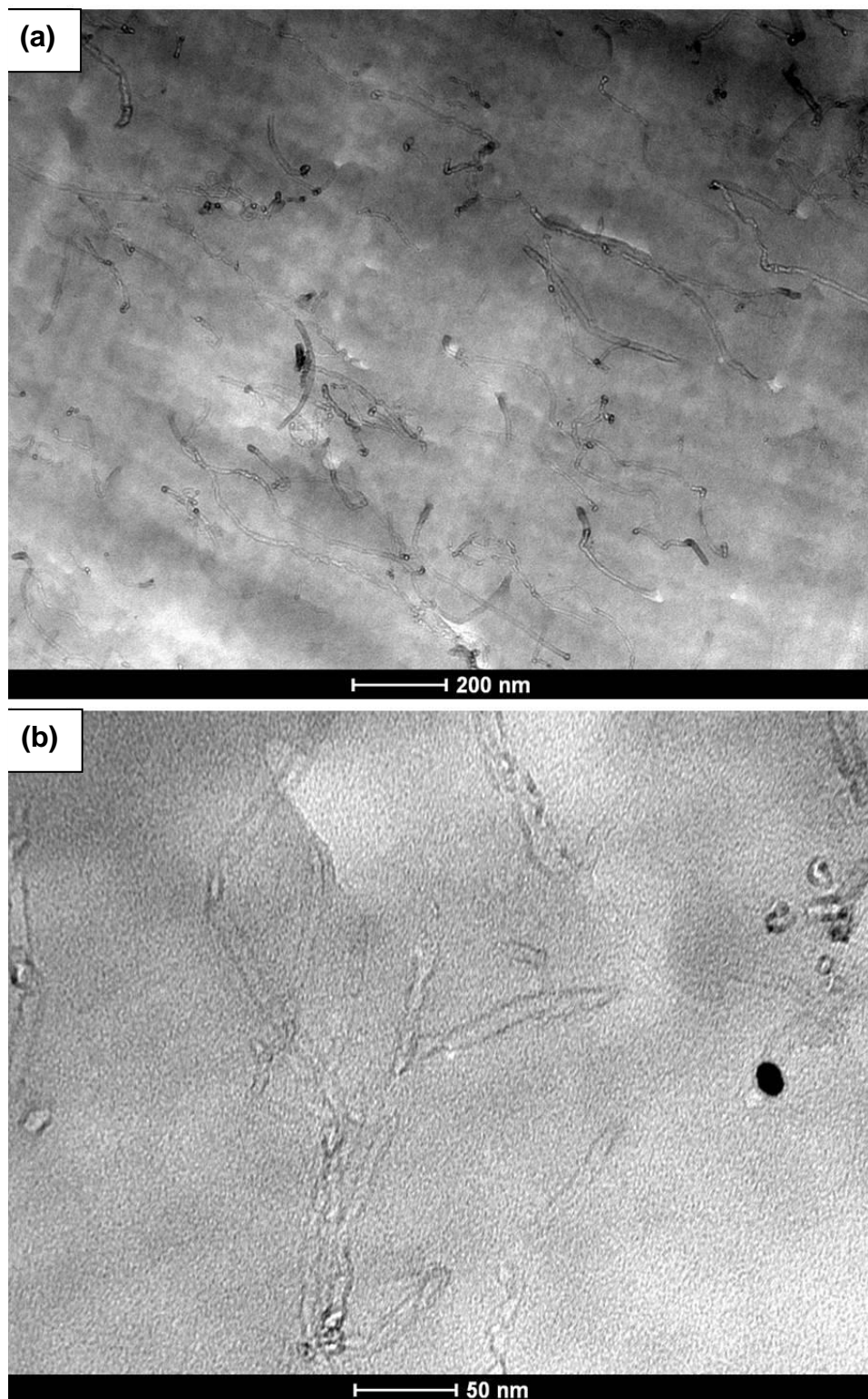


Figura 4.33 MET da amostra SBS/MWCNT<sub>(1F)</sub>.

A partir destas micrografias foi feita uma estimativa do comprimento médio dos MWCNT após processamento por solução e por fusão. As distribuições estatísticas referentes a estas contagens são mostradas na Figura 4.34. Fica nítido e comprovado que após processamento por fusão, houve uma maciça redução dos comprimentos dos MWCNT nas amostras processadas por fusão. O comprimento médio dos MWCNT nos nanocompósitos processados por fusão foi de 455nm enquanto que nas amostras processadas por solução foi de 831nm. Desta maneira, o grau de quebra para a amostra SBS/MWCNT<sub>(1S)</sub> foi de ~1,8 enquanto que aquele da amostra SBS/MWCNT<sub>(1F)</sub> foi de ~3,34, e portanto, cerca de duas vezes maior.

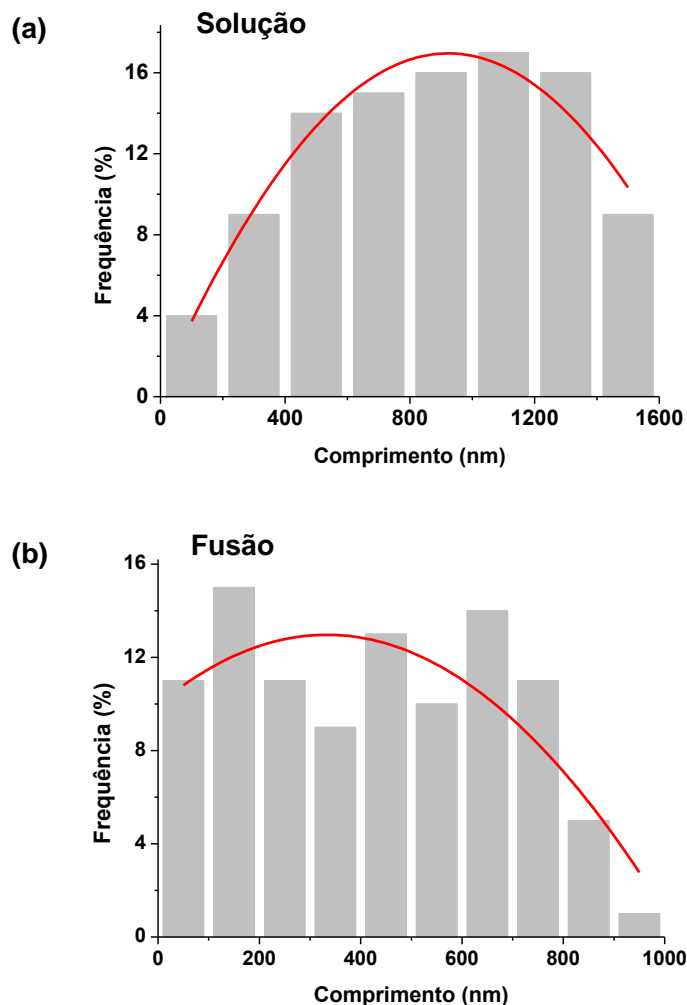


Figura 4.34 Distribuições estatísticas de comprimentos dos MWCNT nos nanocompósitos processados por solução (a) e por fusão (b).



Para as amostras obtidas por solução também houve quebra, como consequência da sonicação dos MWCNT, mas o grau de quebra foi significativamente menor em relação ao obtido para as amostras processadas por fusão. Alguns trabalhos já mostraram que durante o processamento de nanocompósitos, devido aos campos de tensões cisalhantes e elongacionais, ocorrem quebras dos MWCNT [228]. Por exemplo, Han et. al. [229] observaram uma significativa redução do comprimento dos NC ao prepararam nanocompósitos NC/epóxi por calandragem de três rolos. Calisi et. al.[92] observaram uma grande redução de condutividade elétrica com o aumento do tempo de sonicação de MWCNT. Esta redução de condutividades foi atribuída a quebra dos MWCNT como consequência da sonicação.

As micrografias obtidas por MET, para as amostras obtidas por solução, também confirmaram o estado de boa dispersão local dos MWCNT na matriz de SBS. Assim, para estas amostras ficou comprovado haver um estado caracterizado por MWCNT com maiores comprimentos e maiores razões de aspecto, com boa dispersão local, observadas nas microregiões das amostras, mas sem boa distribuição global, o que resultou nas estruturas celulares observadas macroscopicamente, em caminhos de condução para os elétrons fluírem, e consequentemente, em menores limites de percolação e maiores condutividades para estas amostras. Estes resultados evidenciam mais uma vez o impacto da razão de aspecto, dos estados de distribuição e de dispersão dos MWCNT nas propriedades elétricas de NPCs e que estados sem boa distribuição global de MWCNT podem ser favoráveis à redução do limite de percolação elétrica.

As amostras obtidas por fusão apresentaram, qualitativamente, estados de dispersão e de distribuição consideravelmente maiores em relação às amostras obtidas por solução. Na micrografia 4.33(a), por exemplo, os MWCNT aparecem muito melhor dispersos em relação à micrografia 4.32 (a). A melhor dispersão corrobora com as propriedades mecânicas e reológicas destas amostras. Observaram-se maiores elongações na ruptura e módulos para as amostras obtidas por fusão em relação às obtidas por solução, e também aumentos mais acentuados em  $G'$  e em  $G''$ .

Também devido ao cisalhamento, à quebra e desaglomeração dos MWCNT, a condução, nas amostras obtidas por fusão, pode ter se iniciado através das primeiras aproximações dos MWCNT individuais facilitando, neste caso, os mecanismo de condução por tunelamento e salto. Foi possível identificar, na micrografia 4.33 (b) regiões potenciais para ocorrência do mecanismo por tunelamento. Tais mecanismos são compatíveis com o aumento gradual de condutividades observado para estas amostras [193][194], já que uma densidade muito baixa de elétrons irá contribuir passo a passo na condução global da amostra resultando então em um aumento da condutividade em incrementos ou escadas a medida que a concentração de MWCNT aumenta na matriz.

Nas amostras obtidas por fusão, os menores comprimentos dos MWCNT levaram a uma melhor acomodação dos mesmos na matriz de SBS e resultaram, para altas concentrações de MWCNT, em um maior número de contatos MWCNT-MWCNT e em um maior número de caminhos de condução através da matriz copolimérica. Por outro lado, nas amostras obtidas por solução, à medida que a concentração de MWCNT aumentou, a rede de MWCNT com maiores comprimentos, passou a restringir o espaço para formação de outros caminhos de condução resultando em um menor número caminhos de condução. O menor número de caminhos de condução para as amostras obtidas por solução fica evidenciado pelos menores fatores de perda ( $\epsilon''$ ) exibidos por tais amostras. É pertinente também observar que a boa dispersão das amostras obtidas por fusão poderia ter resultado em menores limites de percolação desde que não houvesse um expressivo grau de quebra de MWCNT para tais amostras.

### **4.3 Sistema SEBS/MWCNT**

Nanocompósitos do sistema SEBS/MWCNT foram obtidos pela técnica de solução e de precipitação. Neste caso, o principal objetivo foi o de avaliar o efeito da enxertia dos MWCNT com PS nas propriedades elétricas dos nanocompósitos.

### 4.3.1 Obtenção dos MWCNT-PS

#### 4.3.1.1 Síntese de PS-Br

A primeira etapa consistiu na síntese de oligômeros de PS com terminais Br por ATRP. A Figura 4.35 mostra a curva de GPC obtida para o PS-Br sintetizado.

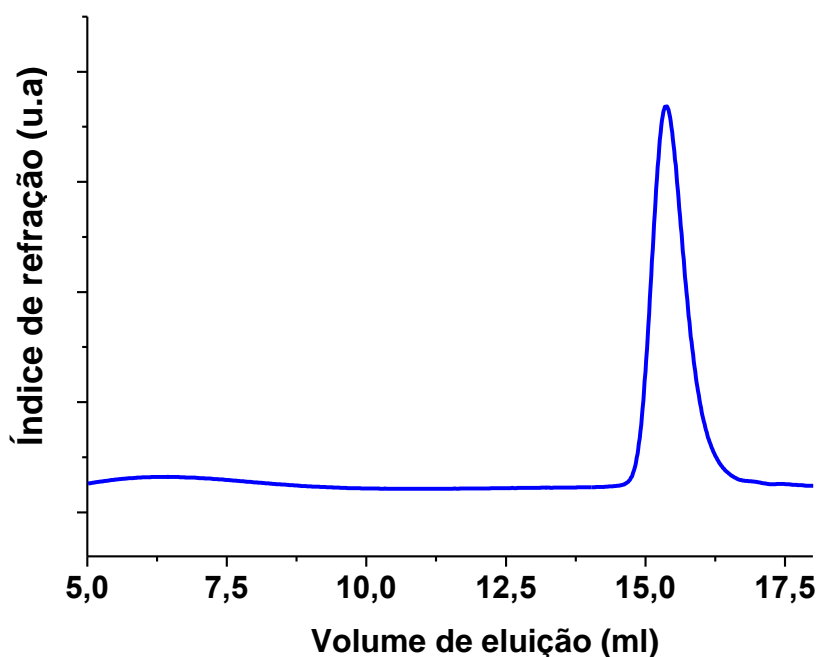


Figura 4.35 Curva obtida por GPC de amostra da PS-Br.

Verifica-se a presença de um pico bastante estreito, o que evidencia que um oligômero com baixíssima dispersão de pesos moleculares foi obtido, o que é compatível com o processo de síntese do mesmo: a ATRP. Foram determinados  $M_n=2503\text{g/mol}$ ,  $M_w=2912\text{g/mol}$ , e índice de polidispersividade,  $M_w/M_n = 1,16$ . A Figura 4.36 mostra o espectro de RMN<sup>1</sup>H obtido para uma amostra do material sintetizado. No espectro foi possível identificar todos os sinais típicos da molécula do PS-Br. As atribuições de cada próton da molécula são mostradas na figura. O espectro exibe um pico a 4,4 ppm, o qual é atribuído ao próton (H\*) do grupo terminal:  $-\text{CH}^*-\text{Br}$ . O Br provém do iniciador utilizado na reação de ATRP, o etil-2-bromo-isobutirato. A seqüência de picos entre 6,3-7,4 ppm esta associada aos sinais dos prótons dos anéis aromáticos.

Já a seqüência de picos entre 0,9-2,2 ppm está associada aos prótons das seqüências metilênicas  $-\text{CH}_2^*$ – das cadeias de PS [83][142][162].

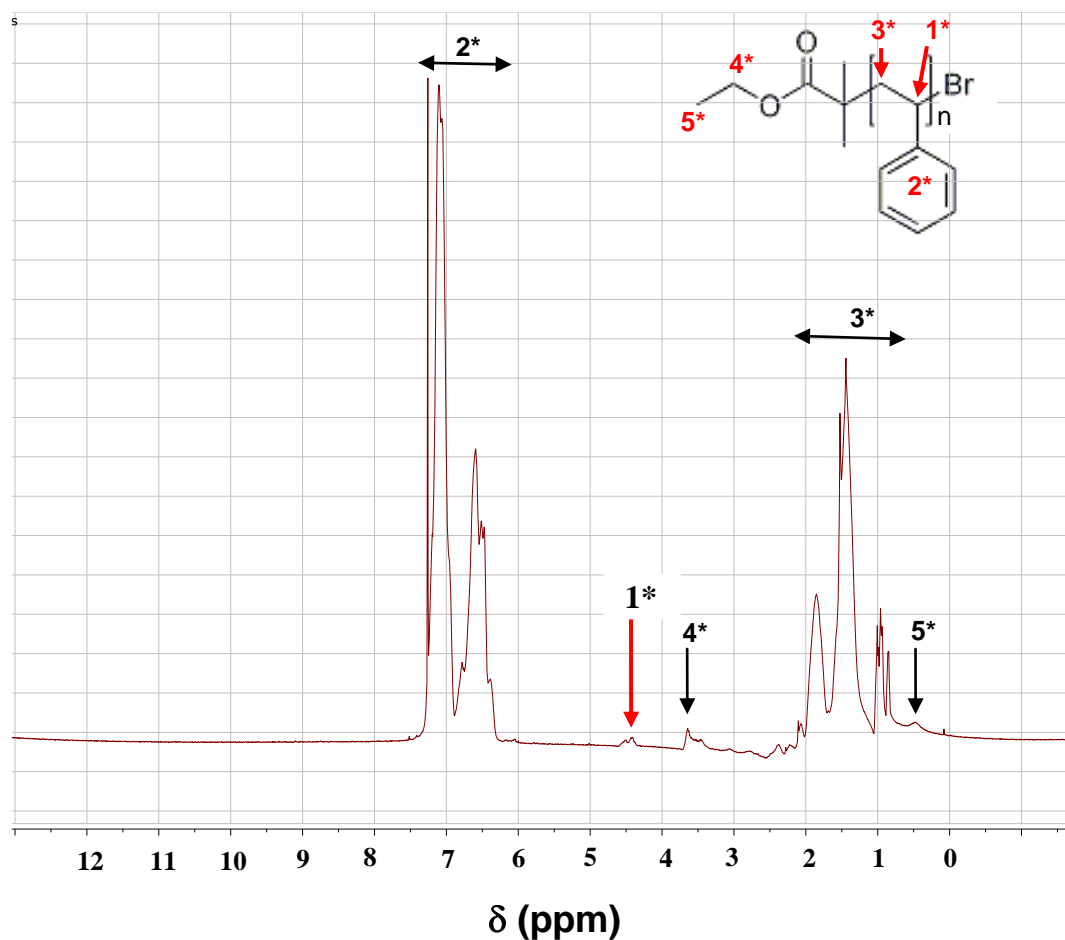


Figura 4.36 Espectro de RMN<sup>1</sup>H obtido para amostra de PS-Br com indicação dos picos (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

#### 4.3.1.2 Modificação de PS-Br para PS-N<sub>3</sub>

A substituição de grupamentos terminais Br por grupamentos terminais N<sub>3</sub> foi mostrada através do espectro da Figura 4.37 no qual o sinal atribuído ao  $-\text{CH}^*\text{-Br}$  a 4.4 ppm desapareceu completamente e um novo pico devido ao grupamento  $-\text{CH}^*\text{-N}_3$  apareceu a 4.0 ppm. O grupamento N<sub>3</sub> é derivado da azida de sódio (NaN<sub>3</sub>) utilizada na reação [142][162].

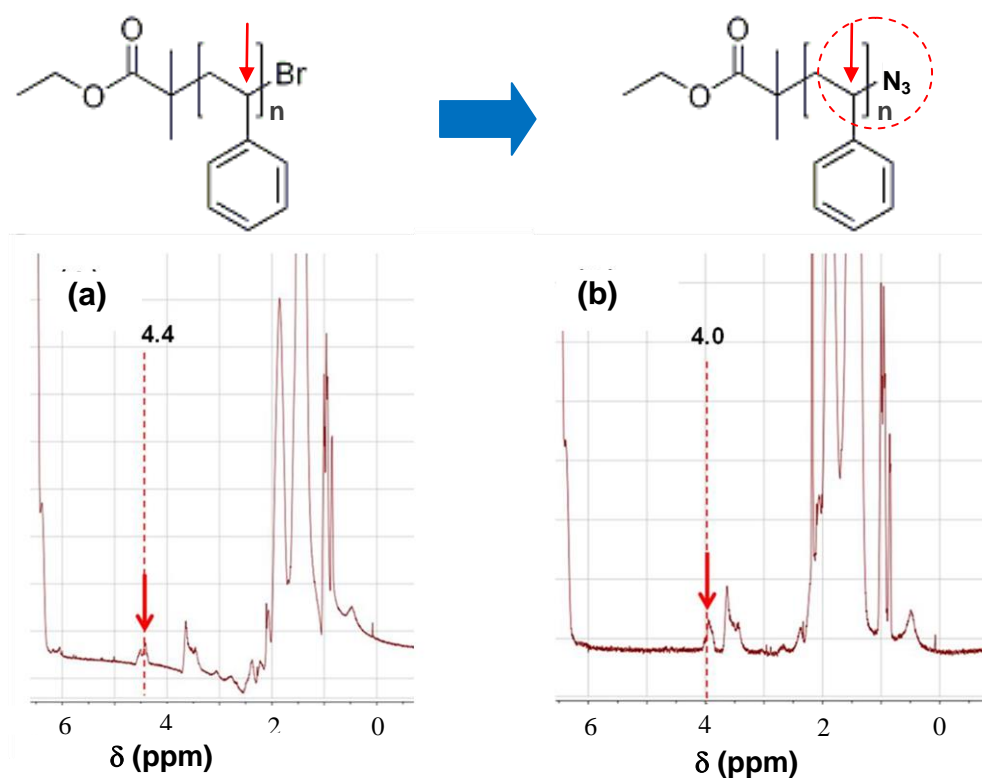


Figura 4.37 Espectro de RMN<sup>1</sup>H mostrando o efeito de substituição do grupamento Br pelo grupamento N<sub>3</sub> (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

#### 4.3.1.4 Enxertia de PS-N<sub>3</sub> nos MWCNT

PS-N<sub>3</sub> foi enxertado na superfície dos MWCNT. A Figura 4.38 mostra os espectros de FTIR dos MWCNT, MWCNT\*, MWCNT-PS e PS-N<sub>3</sub>. As principais atribuições podem ser vistas na Tabela 4.7. Os espectros de FTIR dos MWCNT e dos MWCNT\* exibem um pico de absorção a 1632 cm<sup>-1</sup>, que está relacionado com a vibração de estiramento da ligação C=C dos MWCNT. Após a enxertia dos MWCNT com PS, surgiram cinco novos picos principais a 1448, 1490, 1606, 2924 e 3023 cm<sup>-1</sup>, que são todos característicos do PS (picos de estiramentos e deformações para o anel aromático e para a cadeia alifática do PS) e não são vistos nos espectros dos MWCNT e dos MWCNT\*.

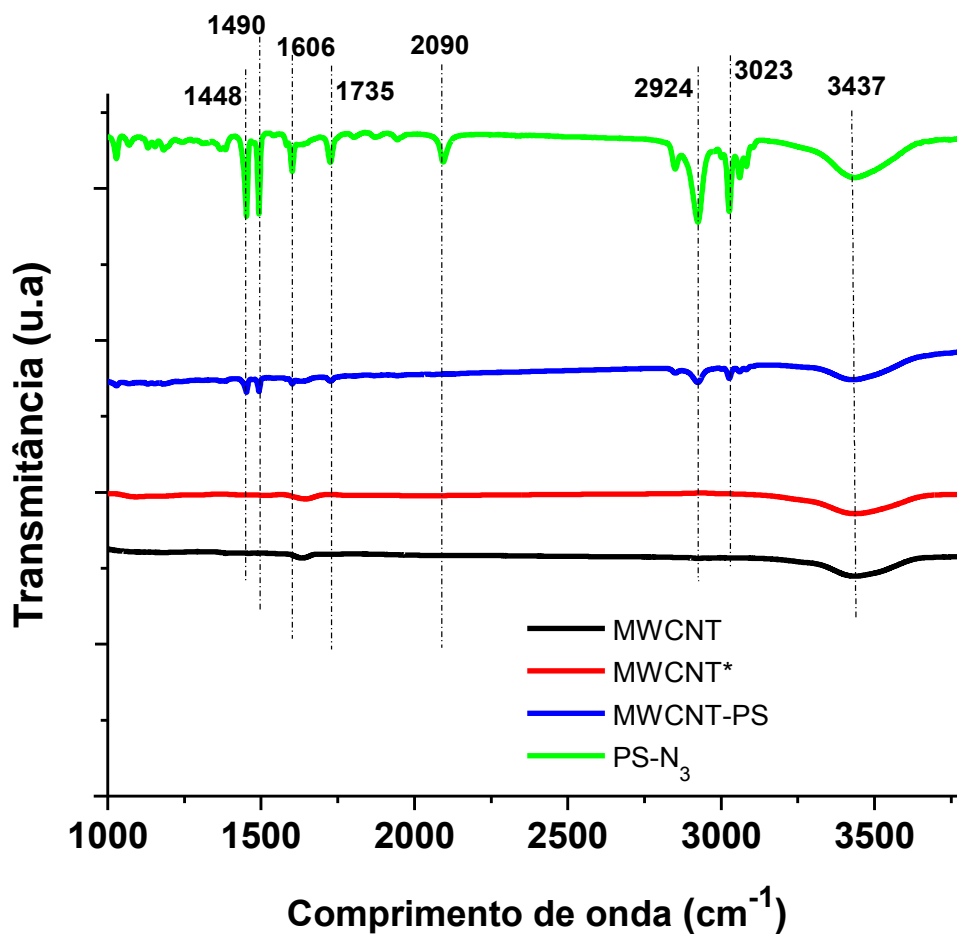


Figura 4.38 Espectro de FTIR obtido para MWCNT, MWCNT\*, MWCNT-PS e PS-N<sub>3</sub>.

Tabela 4.7 Posições e atribuições das bandas de FTIR.

Posição ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3431	Estiramento das ligações O-H dos MWCNT
3023	Estiramento C-H do anel aromático do PS
2924	Estiramento C-H da cadeia alifática do PS
2090	Vibração das ligações N=N-N da azida
1735	Estiramento C-H do anel aromático do PS
1606	Estiramento C-H do anel aromático do PS
1490	Estiramento C-H do anel aromático do PS
1448	Estiramento C-H do anel aromático do PS

Os cinco picos, característicos do PS, que aparecem no espectro dos MWCNT-PS são encontrados no espectro do PS-N<sub>3</sub>, o que confirma a enxertia. O pico observado a 2110 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuído a vibração de estiramento, característica da ligação N=N=N, o qual desapareceu para os MWCNT-PS indicando que a reação da azida com os MWCNT ocorreu [157][230].

Analisando-se o espectro de FTIR nota-se também que não foram observadas diferenças relevantes entre o espectro dos MWCNT e o dos MWCNT\*. Sabe-se, que durante o tratamento de purificação, pequenas quantidades de grupamentos carboxílicos e hidroxílicos podem ser inseridos nas paredes dos MWCNT [5][231]. A quantidade destes grupamentos, entretanto, deve ser baixa, devido ao pequeno tempo de sonicação do material em solução ácida. A Figura 4.39 mostra uma comparação entre as dispersões de MWCNT e MWCNT-PS em THF logo após sonicação em ultrassom (Figura a) e após 5 min de repouso (Figura b).

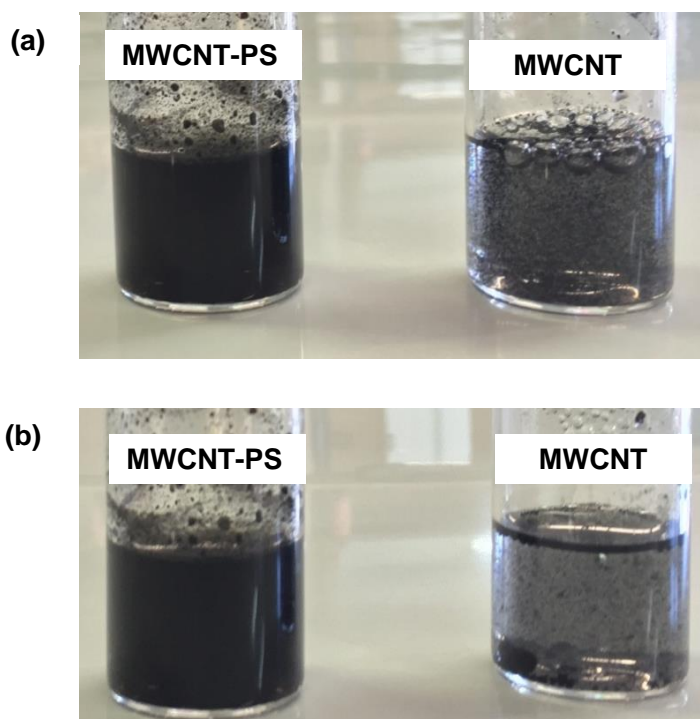


Figura 4.39 Comparação entre a dispersão de MWCNT-PS e MWCNT em THF logo após sonicação (Figura a) e após 5 min de repouso (Figura b).

A solução com os MWCNT-PS demonstrou apresentar uma interação muito maior com o THF logo após sonicação. Ainda após 5 min, a solução com

os MWCNT-PS mantêm-se estável (uma só fase), enquanto que os MWCNT não enxertados tenderam a se sedimentar no fundo do frasco. Estes resultados indicaram que os MWCNT-PS resultantes do tratamento de enxertia são adequadamente dispersos em THF, o solvente que foi empregado no método de solução e de precipitação para a preparação dos nanocompósitos. Observou-se, entretanto, que após 30min havia uma tendência de reaglomeração e de precipitação também dos MWCNT-PS. Desta maneira, apesar da funcionalização poder melhorar a interação dos MWCNT com a matriz de SEBS, ela, por si só, não era suficiente para manter os nanotubos estáveis por longos tempos em solventes como o tolueno ou o THF. Desta maneira, para tentar manter este bom estado de dispersão dos MWCNT-PS em THF, optou-se por empregar a técnica de solução e de precipitação para obtenção dos nanocompósitos com matriz de SEBS. A técnica consiste basicamente em precipitar a solução estável da Figura 4.39(a) em um não solvente para o SEBS, mas solvente para o THF. O metanol é, portanto, um solvente que atende a estes requisitos. Quando a solução de THF+SEBS+MWCNT-PS é precipitada em metanol, o nanocompósito forma-se instantaneamente, e o estado de boa dispersão dos MWCNT-PS na matriz de SEBS tende a ser mantido.

### **4.3.2 Caracterização do SEBS**

#### **4.3.2.1 Massa molar e polidispersividade**

A massa molar e polidispersividade do SEBS foram avaliadas por GPC. A Figura 4.40 mostra a curva obtida. Verifica-se a presença de um pico bastante estreito, que evidencia a baixíssima polidispersividade deste material, compatível com o seu processo de síntese: a polimerização aniônica. Foram determinados  $M_n=67000\text{g/mol}$ ,  $M_w=90000\text{g/mol}$ , e índice de polidispersividade,  $M_w/M_n = 1,37$ . Verifica-se, portanto, que a massa molar do SEBS é superior a do SBS. Na figura também é plotada a curva do PS-Br para comparação. Quanto menor o tempo de eluição observado tanto maior será a massa molar. Dado que o SEBS apresenta 30% (m/m) de PS, estima-se que  $M_n$  dos blocos de PS deve estar em torno de  $20000\text{g/mol}$ , o que é cerca de dez vezes maior



em relação a massa dos enxertos de PS nos MWCNT. Desta maneira, existe suficiente peso molecular para emaranhamentos entre os segmentos de PS do copolímero e aqueles enxertados nos MWCNT.

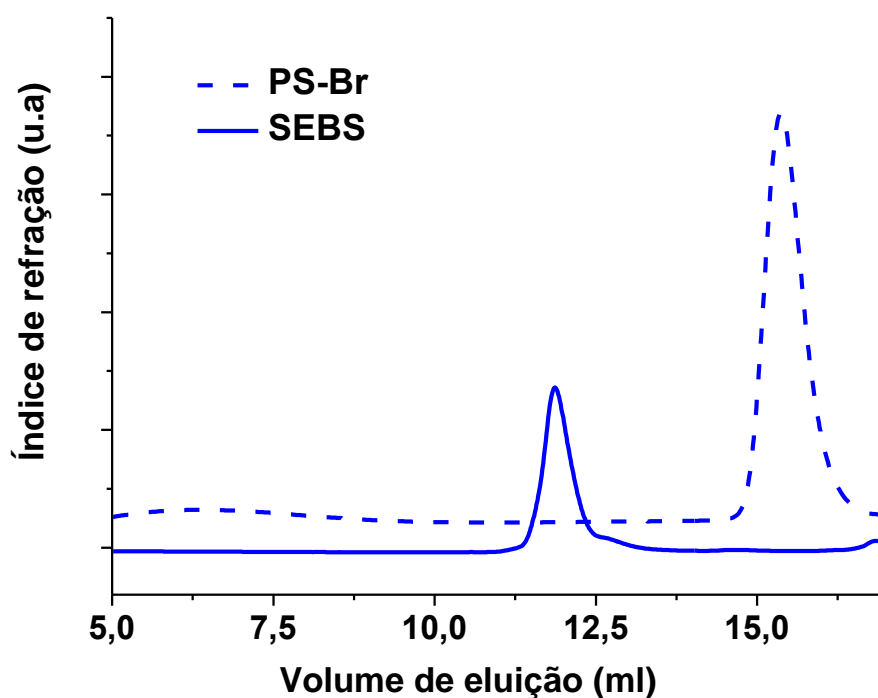


Figura 4.40 Curva obtida por GPC da amostra de SEBS. Comparação com a curva obtida para o PS-Br.

#### 4.2.1.1 Caracterização Estrutural

A Figura 4.41 mostra o espectro de FTIR obtido para a resina de SEBS. As principais atribuições podem ser vistas na Tabela 4.8. No espectro de FTIR puderam ser observados os picos típicos do SEBS e também do clorofórmio, que foi o solvente utilizado para a dissolução do SEBS e obtenção do filme polimérico ( $56 \pm 2,3\mu\text{m}$ ) empregado para tal análise. Esta análise mostrou-se importante no sentido de se fazer uma varredura química do SEBS, uma vez que a ele foram incorporados MWCNT modificados quimicamente, isto é, enxertados com cadeias de PS.

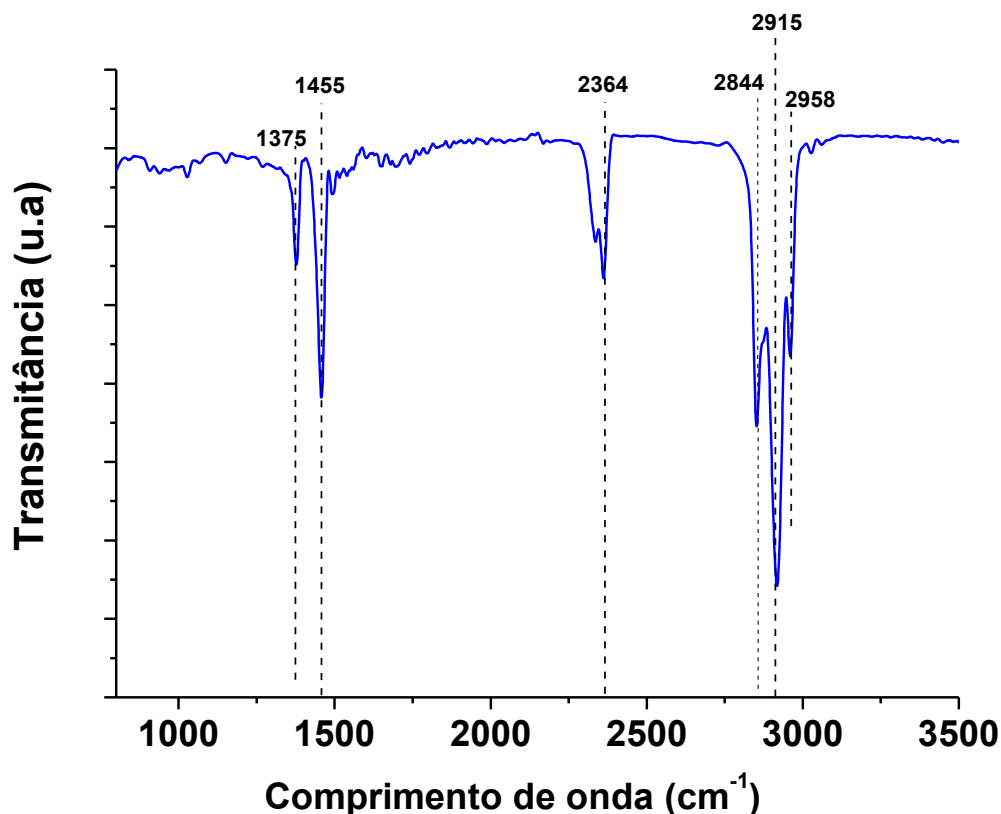


Figura 4.41 Espectro obtido por FTIR de SEBS entre 400 e 4000 $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 4.8 Posições e atribuições das bandas de FTIR típicas do SEBS [232][233].

Posição ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
2958	Estiramento C-H do anel aromático do PS
2915	Estiramento C-H da cadeia alifática do PS
2844	Estiramento C-H das cadeias alifáticas de etileno-butileno
2364	Estiramento C-H do clorofórmio
1455	Estiramento C-H do $\text{CH}_3$ do butileno PB
1375	Modo deformação do anel aromático paralelo a ligação C-C

#### 4.3.2.2 Comportamento Térmico

O comportamento térmico da resina de SEBS foi avaliado através das técnicas de TGA e de DSC visando determinação das condições de

processamento que seriam empregadas. Os resultados obtidos do TGA encontram-se nas Figuras 4.42.

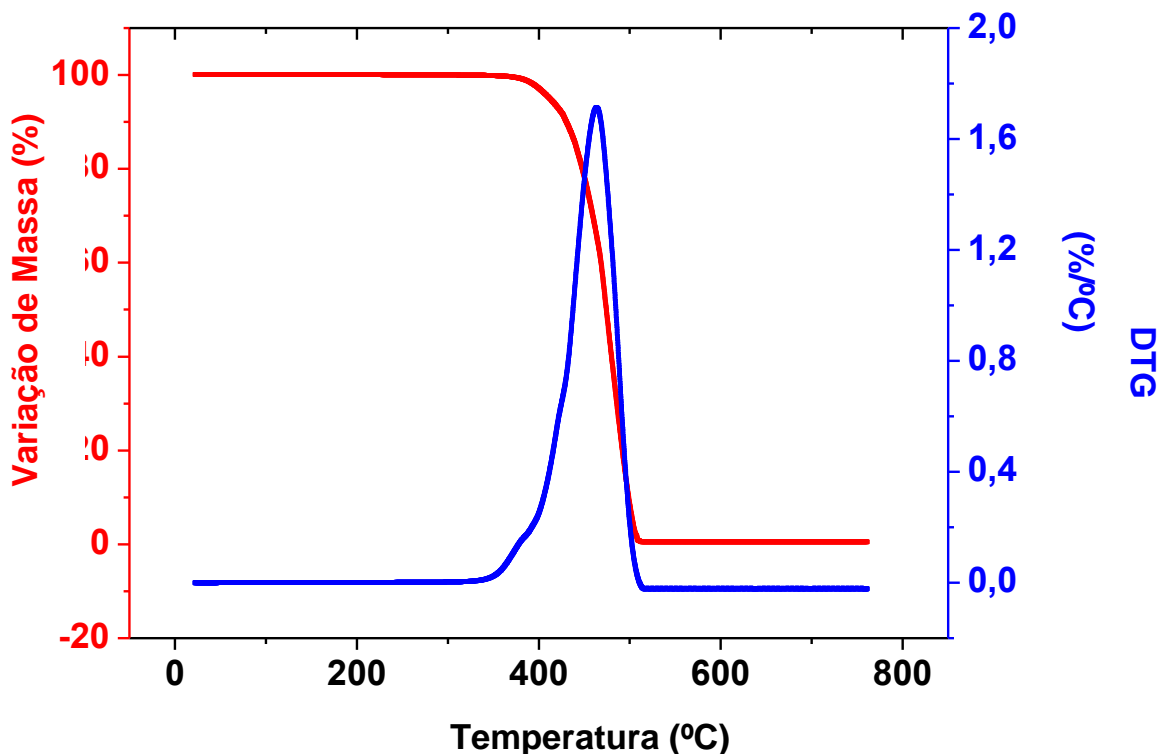


Figura 4.42 Análise termogravimétrica da resina de SEBS.

Pode-se afirmar que o SEBS apresenta um comportamento estável até aproximadamente 350°C, onde se inicia o processo de perda de massa relacionada a degradação do polímero. O pico da derivada da perda de massa é observado a 473°C e o valor do resíduo a 700°C foi de 0,4% (m/m). As temperaturas de processamento empregadas na obtenção dos nanocompósitos SEBS/MWCNT encontram-se bastante abaixo da temperatura de início de degradação do material. A máxima temperatura empregada no processamento destes nanocompósitos foi de 110°C. Verifica-se também que este grade de SEBS apresenta maior estabilidade térmica quando comparado ao grade de SBS empregado para o sistema SBS/MWCNT. É esperada uma maior estabilidade térmica do SEBS devido a ausência de duplas ligações em suas cadeias poliméricas.

No termograma de DSC da Figura 4.43 puderam ser identificadas duas transições: uma a  $-40^{\circ}\text{C}$  e outra a  $73^{\circ}\text{C}$ , as quais foram atribuídas às Tgs do copolímero de poli(etileno-butileno) e do PS, respectivamente.

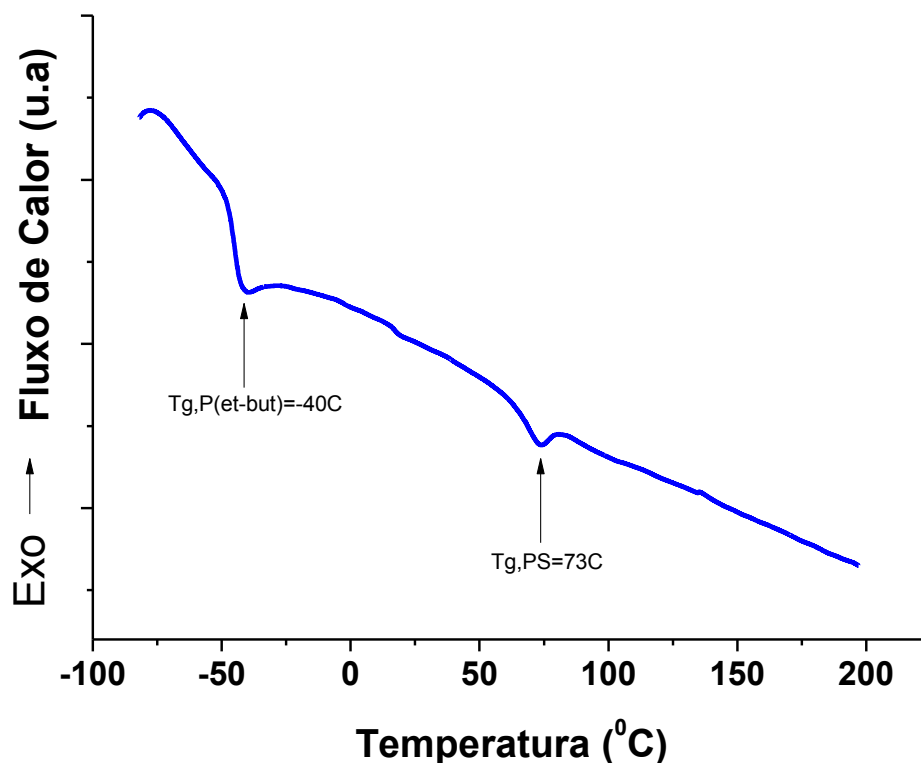


Figura 4.43 Curva de DSC obtida durante aquecimento da resina de SEBS.

### 4.3.3 Caracterização dos Nanocompósitos

#### 4.3.3.1 Condutividade elétrica

As condutividades elétricas dos nanocompósitos SEBS/MWCNT foram avaliadas por medidas de condutividade DC e por Impedância AC.

#### 4.2.2.1.1 Condutividade DC

A Figura 4.44 mostra os resultados obtidos a partir das medidas de condutividade DC para os nanocompósitos SEBS/MWCNT e SEBS-MWCNT-PS, isto é, para os nanocompósitos obtidos a partir de MWCNT não enxertados com PS e MWCNT enxertados com PS, respectivamente. Na Tabela 4.9 são mostrados os valores das medidas de condutividade para as amostras.

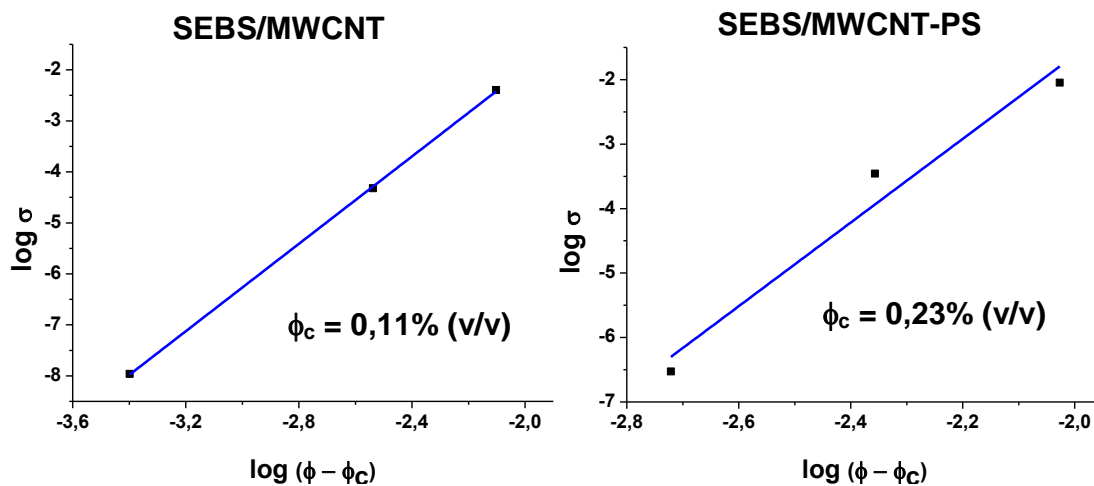
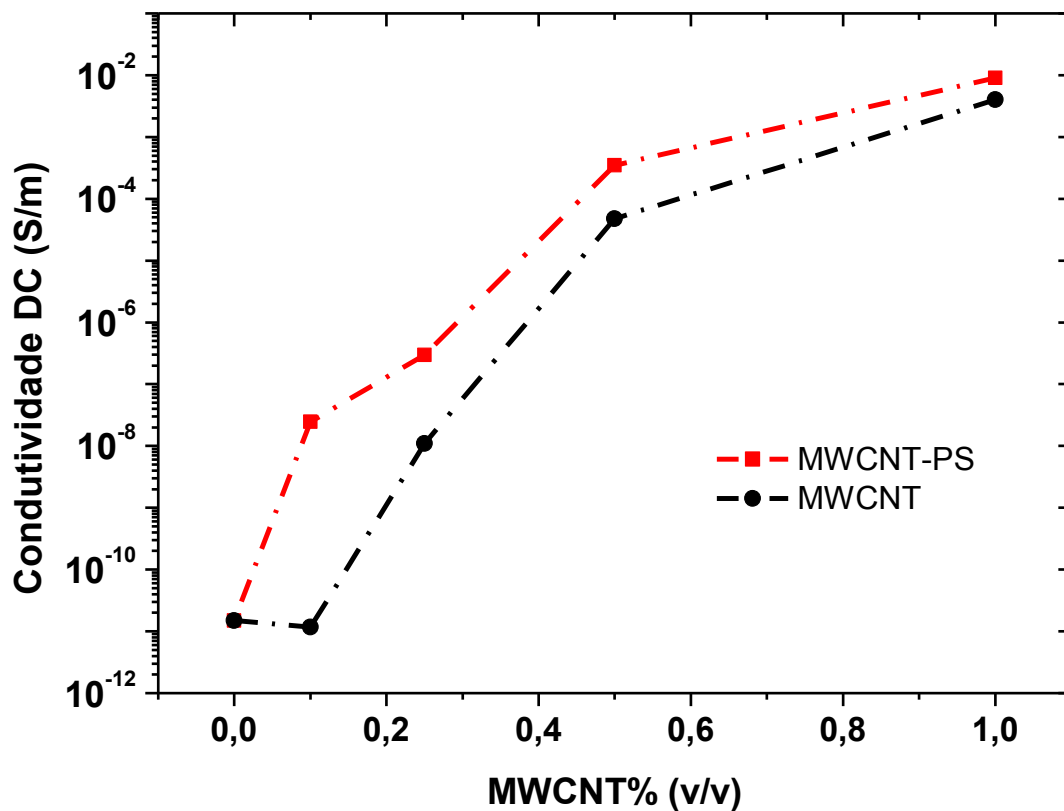


Figura 4.44 Condutividade DC dos nanocompósitos SEBS/MWCNT e SEBS/MWCNT-PS obtidos por solução e precipitação. Na parte inferior da Figura são mostrados os ajustes lineares da lei das potências para condutividade elétrica dos nanocompósitos.

Tabela 4.9 Condutividade DC das amostras em função da concentração de MWCNT.

<b>Amostras com MWCNT</b>	<b><math>\sigma</math> (S/m)</b>	<b>Amostras com MWCNT-PS</b>	<b><math>\sigma</math> (S/m)</b>
SEBS/MWCNT <sub>(0.0)</sub>	$(8,8\pm 0,2)\cdot 10^{-12}$	SEBS/MWCNT-PS <sub>(0.0)</sub>	$(7,6\pm 0,1)\cdot 10^{-12}$
SEBS/MWCNT <sub>(0.1)</sub>	$(8,3\pm 0,2)\cdot 10^{-12}$	SEBS/MWCNT-PS <sub>(0.1)</sub>	$(2,3\pm 0,1)\cdot 10^{-8}$
SEBS/MWCNT <sub>(0.25)</sub>	$(1,4\pm 0,2)\cdot 10^{-8}$	SEBS/MWCNT-PS <sub>(0.25)</sub>	$(2,8\pm 0,1)\cdot 10^{-7}$
SEBS/MWCNT <sub>(0.5)</sub>	$(5,0\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	SEBS/MWCNT-PS <sub>(0.5)</sub>	$(3,1\pm 0,2)\cdot 10^{-4}$
SEBS/MWCNT <sub>(1.0)</sub>	$(2,9\pm 0,2)\cdot 10^{-3}$	SEBS/MWCNT-PS <sub>(1.0)</sub>	$(1,1\pm 0,2)\cdot 10^{-2}$

Novamente, pode-se notar que a percolação elétrica ocorre para ambos os sistemas, porém com teores de MWCNT diferentes para cada um deles. Verifica-se que para as concentrações de 0,1 e de 0,25%MWCNT os nanocompósitos SEBS/MWCNT-PS apresentaram condutividades ordens de grandeza superiores em relação aos SEBS/MWCNT. Para as concentrações de 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 % (v/v) os nanocompósitos SEBS/MWCNT-PS apresentaram condutividades elétricas de  $2,3\cdot 10^{-8}$ ,  $2,8\cdot 10^{-7}$ ,  $3,1\cdot 10^{-4}$  e  $1,1\cdot 10^{-2}$  S/m, enquanto que os nanocompósitos SEBS/MWCNT apresentaram condutividades de  $8,3\cdot 10^{-12}$ ,  $1,4\cdot 10^{-8}$ ,  $5,0\cdot 10^{-5}$  e  $2,9\cdot 10^{-3}$  S/m, nas mesmas concentrações.

Desta maneira, o uso de MWCNT enxertados com PS revela-se interessante quando se pensa em percolar com menores concentrações de MWCNT ou quando maiores valores de condutividades são requeridos. Novamente, a própria concepção de nanocompositos envolve o uso da menor quantidade possível de material para que uma determinada propriedade de interesse seja atingida.

A Figura 4.44 também mostra os ajustes lineares dos dados a lei das potências da condutividade (equação 2.16). Para os nanocompósitos

SEBS/MWCNT-PS, a percolação elétrica foi atingida com aproximadamente 0.11% MWCNT-PS (v/v), e a condutividade elétrica do nanocompósito foi aumentada de  $7,6 \cdot 10^{-12} \text{S/m}$  para  $2,3 \cdot 10^{-8} \text{S/m}$ . Já para os não compatibilizados, SEBS/MWCNT a percolação elétrica foi atingida com aproximadamente 0,23% MWCNT (v/v) e a condutividade elétrica do nanocompósito foi aumentada de  $8,3 \cdot 10^{-12} \text{S/m}$  para  $1,4 \cdot 10^{-8} \text{S/m}$ . A percolação obtida para os nanocompósitos SEBS/MWCNT-PS foi, portanto, cerca de metade daquela obtida para os SEBS/MWCNT. O valor teórico da percolação estimado para os MWCNT foi  $\phi_c$  de aproximadamente 0,32 % (v/v), desta maneira, os valores reais de percolação, tanto para os sistemas enxertados quanto para os não enxertados, mostraram-se menores em relação ao valor teórico.

Foi interessante notar que, mesmo para os sistemas não enxertados, a percolação elétrica foi baixa, de  $\sim 0,21\%(\text{v/v})$ . Demarquette et. al [234] também obtiveram nanocompósitos SEBS/MWCNT, mas por fusão. No trabalho destes autores foram empregados os mesmos MWCNT deste trabalho de doutorado, os Nanocyl NC 7000, e também um grade de SEBS, da kraton polymers, equivalente ao utilizado. A percolação elétrica, entretanto, foi de cerca de 1%(m/m) ou de  $\sim 0,65\%(\text{v/v})$ , a qual foi seis vezes superior em relação ao valor obtido para os nanocompósitos deste trabalho de doutorado, obtidos por solução e por precipitação. Este resultado é mais uma evidência de que o processamento no estado fundido pode conduzir a um substancial grau de quebra dos MWCNT aumentando o limite de percolação e reduzindo a condutividade dos nanocompósitos. Ainda outros autores, como Meier et. al [192], e Shimizu [235] obtiveram limites de percolação ainda maiores, entre 1 e 1,5%(v/v) ao processarem nanocompósitos SEBS/MWCNT por mistura no estado fundido.

Em relação ao efeito da compatibilização na condutividade, inúmeros trabalhos mostram um aumento da condutividade dos nanocompósitos e a redução de seus limites de percolação como um resultado de enxertias [8], [236] e de funcionalizações [237][238]. Em geral os autores creditam estes resultados a uma melhor dispersão dos MWCNT enxertados ou compatibilizados nas matrizes poliméricas [239][240].

Verificou-se também que o aumento de condutividade para os nanocompósitos SEBS/MWCNT-PS ocorreu com um maior perfil de degraus ou de escadas em relação aos dos nanocompósitos SEBS/MWCNT, o que pode ser uma evidência de que a dispersão dos MWCNT-PS na matriz de SEBS pode ter sido melhor em relação a dos MWCNT não enxertados. No entanto, não devem ter ocorrido grandes quebras ou reduções de tamanhos dos MWCNT, dado que os limites de percolação foram baixos para ambos sistemas.

#### 4.2.2.1.2 Condutividade AC

A Figura 4.45 mostra as medidas de condutividade AC das amostras SEBS/MWCNT e SEBS/MWCNT-PS. O índice “E” denota as amostras com MWCNT enxertados, ou seja, SEBS/MWCNT-PS.

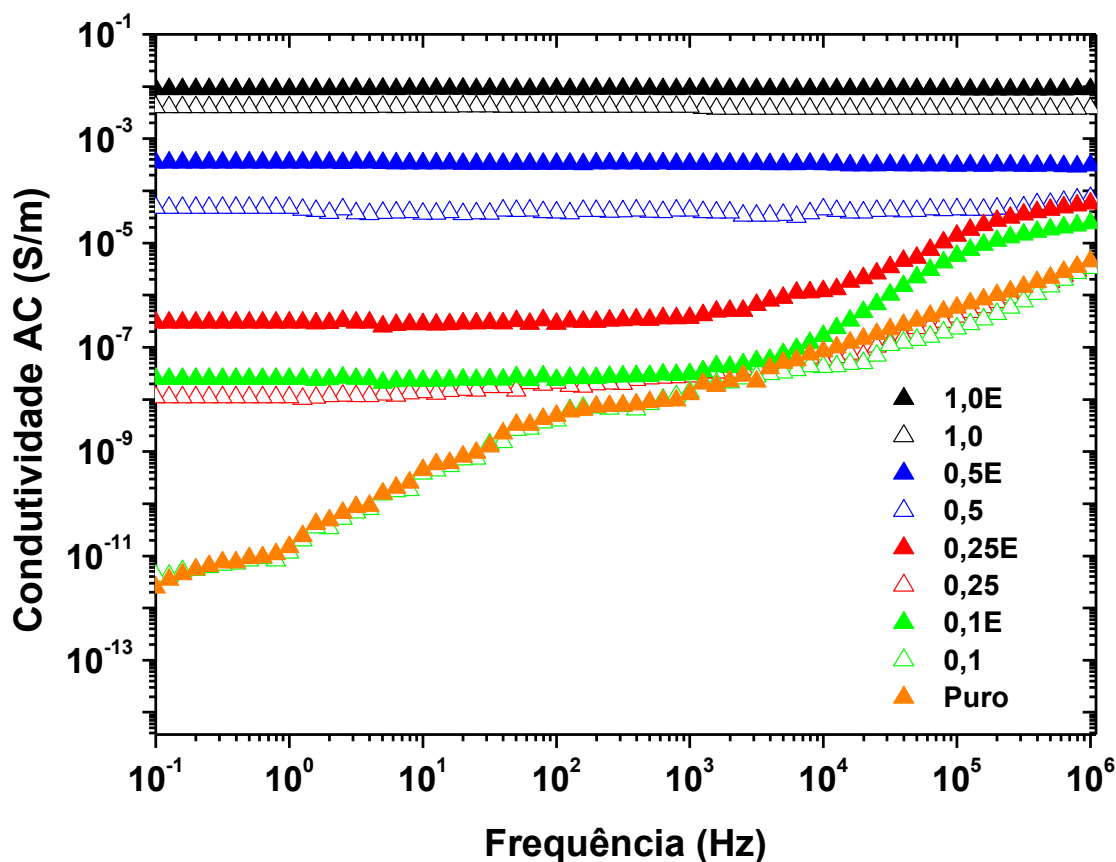


Figura 4.45 Condutividade AC em função da frequência e da concentração de MWCNT. O índice “E” indica as amostras com enxertos de PS.



Novamente, três tipos de comportamento de condutividade AC foram observados: 1) a condutividade aumentou de forma contínua com a frequência, o que é uma indicação de comportamento isolante; 2) a curva de condutividade apresentava duas regiões, uma independente da frequência e a outra aumentando com a frequência; o que indica uma região de grande transição de condutividade e 3) a condutividade foi independente da frequência (indicando a formação de uma rede condutora completa). Para os nanocompósitos preparados a partir dos MWCNT-PS a mudança do comportamento de 1 para 2 ocorreu entre 0% e 0,1%MWCNT-PS enquanto que a mudança do comportamento 2 para 3 ocorreu entre 0,25% e 0,5%. Para os nanocompósitos preparados a partir dos MWCNT a mudança do comportamento de 1 para 2 ocorreu entre 0,1% e 0,25%MWCNT-PS enquanto que a mudança do comportamento 2 para 3 ocorreu entre 0,25% e 0,5%. Verifica-se que a condutividade AC dos nanocompósitos SEBS/MWCNT-PS foi maior que a dos nanocompósitos SEBS/MWCNT para todas as concentrações e frequências analisadas. É, portanto, nítido o efeito da enxertia.

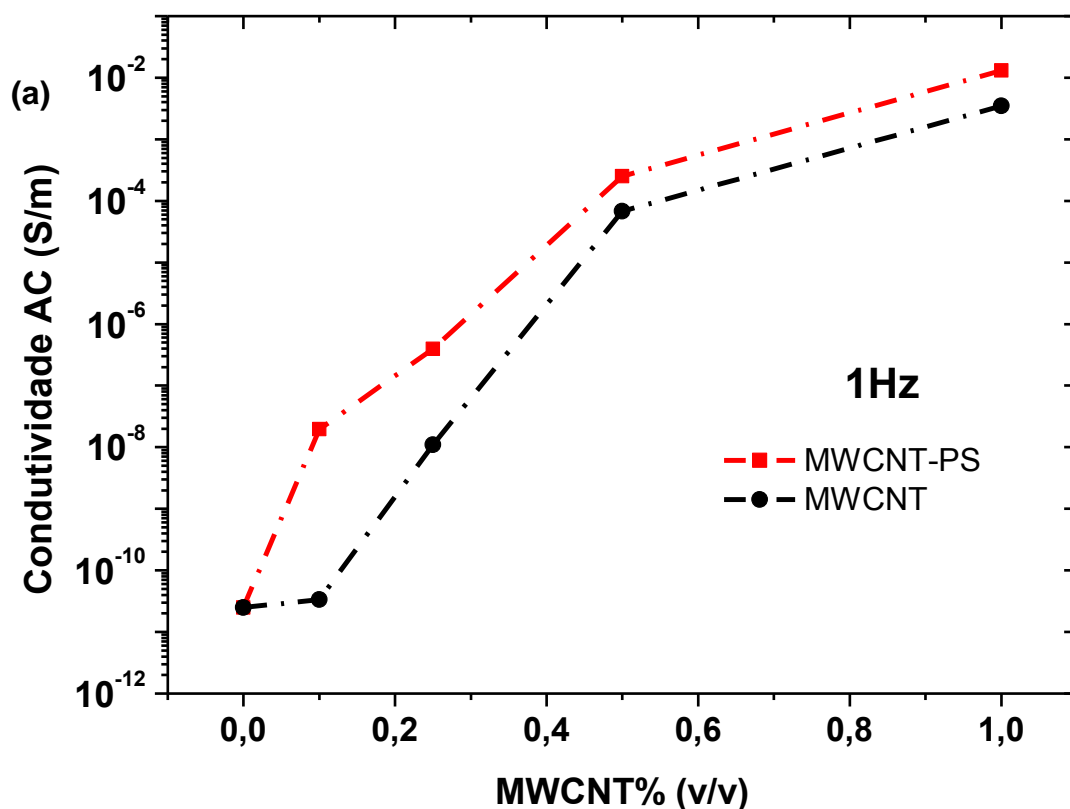
Novamente, foi utilizada a lei de Jonscher [58][199] para cálculo dos parâmetros  $\omega_0$  e  $s$  das curvas de condutividade AC. Os valores calculados encontram-se na Tabela 4.10. Deve-se ressaltar, que para estes nanocompósitos a amostra com 0% é a mesma para os dois sistemas.

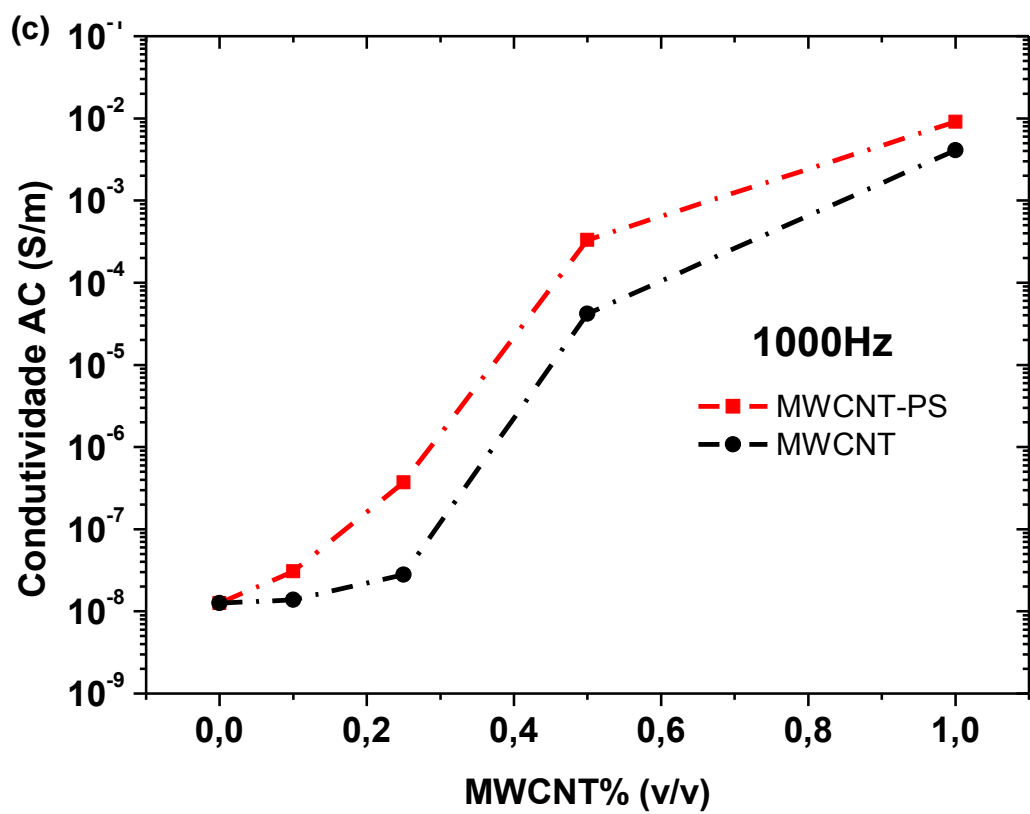
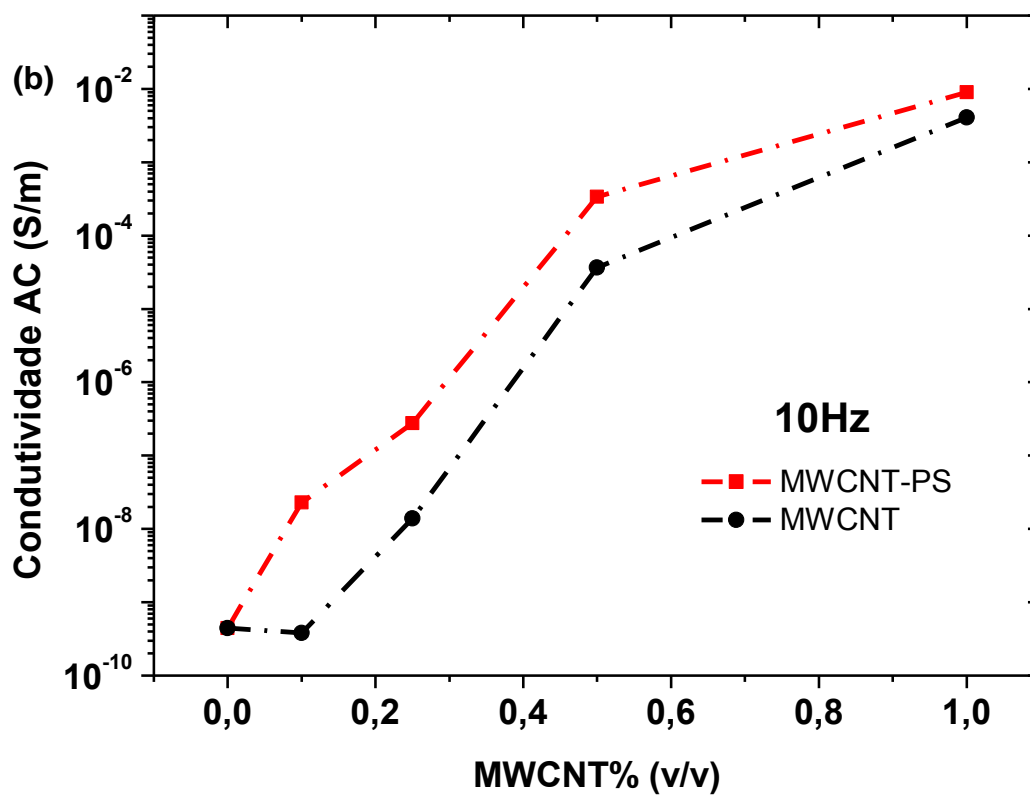
Tabela 4.10 Valores dos parâmetros  $\omega_0$  e  $s$  para os nanocompósitos.

Concentração	SEBS/MWCNT		SEBS/MWCNT-PS	
	$\omega_0$ (Hz)	$s$	$\omega_0$ (Hz)	$s$
0	Comp. 1	1,44	Comp. 1	1,44
0,1	Comp. 1	1,38	1049	1,73
0,25	5081	1,38	1815	1,61
0,5	451362	0.03	Comp. 3	~0
1,0	Comp. 3	~0	Comp. 3	-0

*Comp. 1: comportamento do tipo 1. Comp. 3: comportamento do tipo 3.*

Analisando-se a tabela pode-se notar que o valor de  $s$  diminui das baixas concentrações de MWCNT para as altas, assim como  $\omega_0$  aumenta mostrando a transição do comportamento de 1 para o 3. Assim como já discutido para o sistema SBS/MWCNT, esta mudança de comportamentos representa uma evidencia dielétrica de que uma estrutura de rede percolada eletricamente vai sendo cada vez mais formada por completo à medida que a concentração de MWCNT aumenta na matriz de SEBS [78][198][200]. Estes resultados corroboram e evidenciam a maior tendência de percolação em escadas observada para as amostras SEBS/MWCNT-PS em relação às SEBS/MWCNT, pois mostram uma transição mais gradual entre comportamentos 1, 2 e 3 para as amostras com MWCNT enxertados em relação aquelas com MWCNT não enxertados. Esta tendência fica mais clara ao serem observadas as curvas da Figura 4.46 que mostram a condutividade AC medida a várias frequências à medida que a concentração de MWCNT aumenta na matriz.





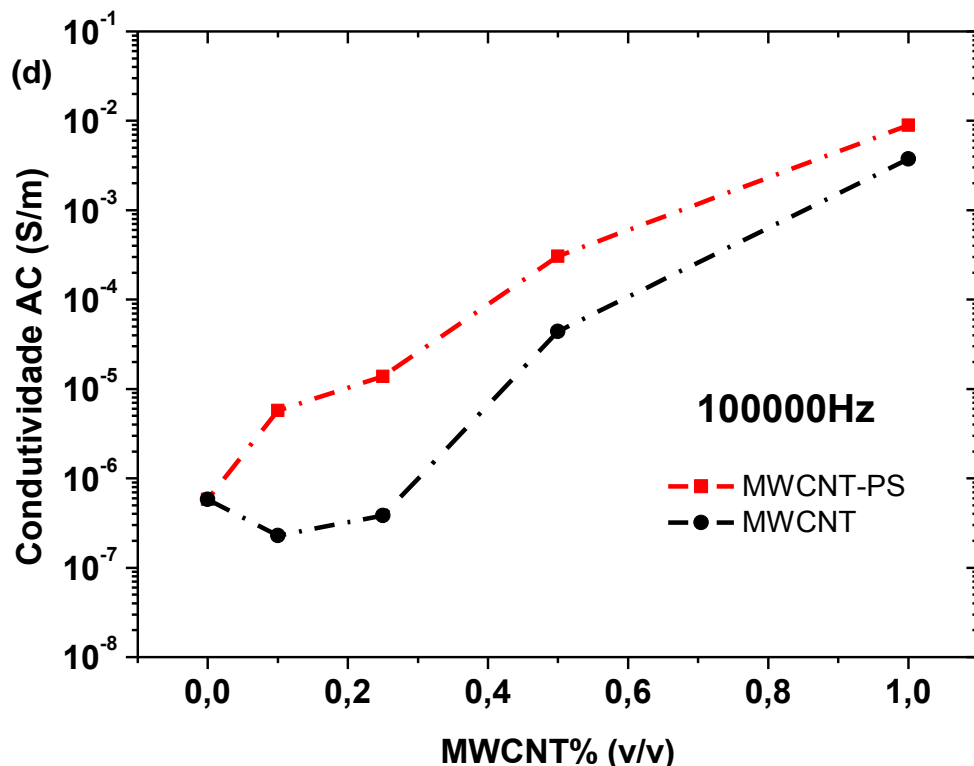


Figura 4.46 Curvas da condutividade AC em função da concentração de MWCNT a diferentes frequências.

#### 4.3.3.2 Caracterização Estrutural

Para se estudar e comparar os efeitos do processamento por solução e precipitação na estrutura do SEBS, na Figura 4.47 são apresentados os padrões de espalhamento de SAXS obtidos para a amostra de SEBS puro, obtida na forma de um filme de espessura  $(82,9 \pm 4,5) \mu\text{m}$  por solução e casting e tratada termicamente a  $110^\circ\text{C}$  por 7 dias. Assumiu-se, portanto, que esta amostra apresenta, dentre todas as demais, as estruturas mais próximas do equilíbrio termodinâmico, pois a lenta evaporação do solvente, a ausência dos MWCNT e os longos tempos de tratamento térmico permitiram que os componentes individuais passassem por um processo de separação de fases.

Analisando-se os padrões de difração foram observados picos nas posições  $q_1 = 0,2621 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q_1(3)^{1/2} = 0,4498$ ,  $2q_1 = 0,5244$ ,  $q_1(7)^{1/2} = 0,6942$ ,  $3q_1 = 0,7653$ . Tal razão característica de picos é típica de morfologias cilíndricas de copolímeros em bloco [223][227]. Na Figura (b) são mostrados os padrões de

espalhamento obtidos para a amostra pura submetida ao processamento de solução e de precipitação.

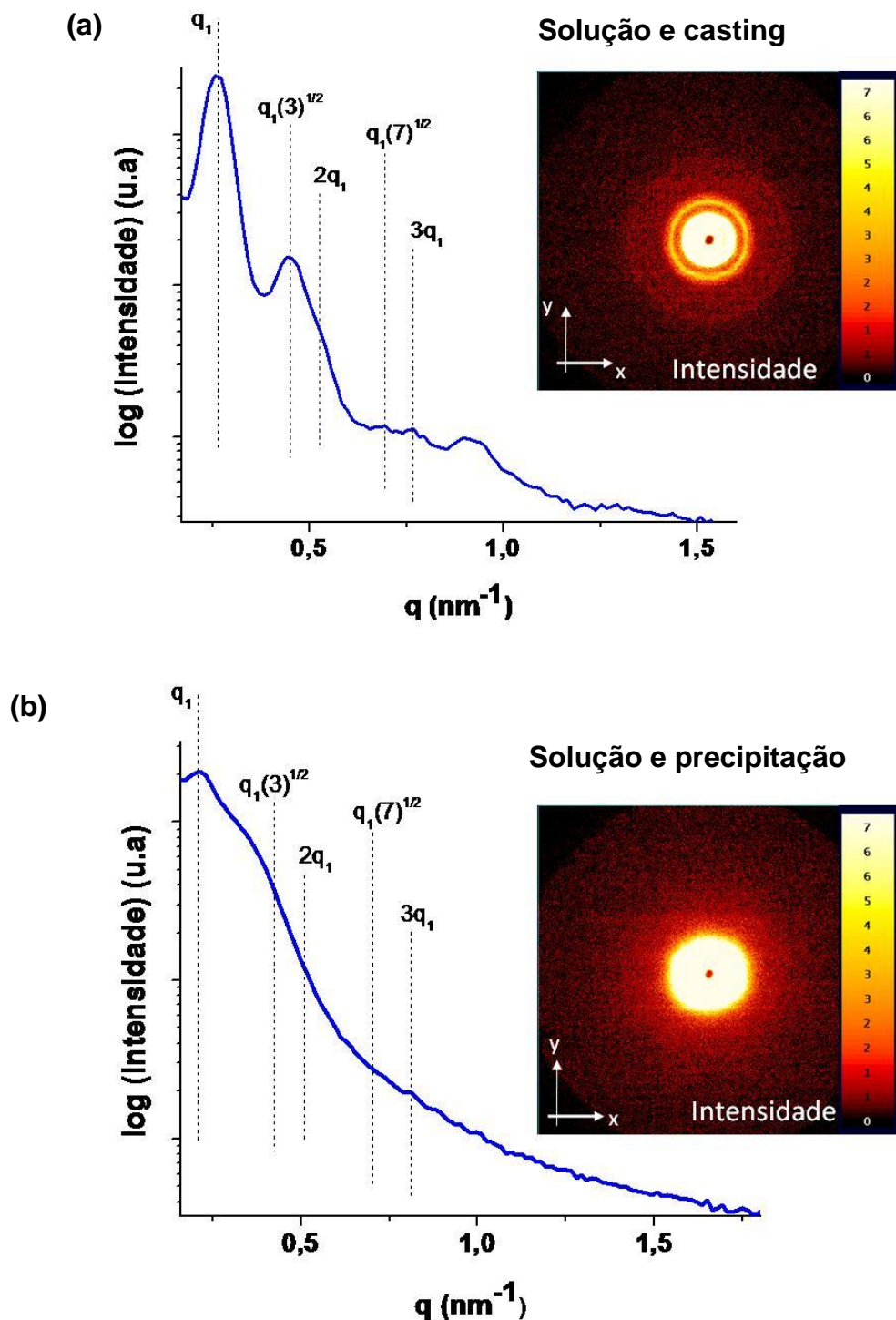


Figura 4.47 (a): Espectros de SAXS de amostra de SEBS puro processada por solução e casting e tratado termicamente. (b): Espectros de SAXS de amostra de SEBS puro processado por solução e precipitação.

Para a amostra processada por solução e casting e tratada termicamente foram observados, no padrão bidimensional, anéis concêntricos muito bem definidos, o que indica uma regularidade dos domínios do SEBS. Por outro lado, para a amostra pura processada por solução e por precipitação, não foi observada a seqüência de picos exibida no espectro da Figura (a) e, no padrão bidimensional, observou-se um único círculo brilhante, o que indica um estado desordenado dos domínios de SEBS. Desta maneira, dado que padrões indicativos de estruturas ordenadas não foram observados para a amostra pura, processada por solução e precipitação, então nos nanocompósitos, a presença dos MWCNT só faria a sistema se afastar ainda mais de estruturas de equilíbrio caracterizadas por domínios organizados de SEBS. Desta maneira, assumiu-se que as morfologias de SEBS nos nanocompósitos devem ser todas desordenadas.

#### 4.3.3.3 Caracterização Morfológica

Na Figura 4.48 são apresentadas imagens de fase obtidas por AFM da amostra de SEBS puro, obtida por solução e *casting* e tratada termicamente a 110°C por 7 dias, ou seja, a mesma amostra dos espectros da Figura 4.47(a). Na imagem as duas fases, a de PS e a de poli(etileno-butileno) podem ser vistas. As regiões mais claras são atribuídas aos domínios de PS, enquanto que as regiões mais escuras são atribuídas aos domínios de poli(etileno-butileno) [226] e não se observa qualquer tipo de orientação preferencial destes nanodomínios. Na Figura (a) podem ser observados domínios na forma de lamelas perfuradas e em (b) domínios cilíndricos. No interior do círculo branco da Figura (b) é destacada uma formação de cilindros dispostos hexagonalmente. A Figura também mostra as distribuições estatísticas de espessuras dos domínios determinadas por uma média de 100 contagens cada. Os domínios de PS apresentam uma espessura média de  $(9,5 \pm 2,6)$  nm e os de Poli(etileno-butileno) de  $(14,6 \pm 2,6)$  nm. Verifica-se que o tamanho dos domínios de PS da amostra de SEBS pura é menor que aqueles da amostra de SBS. Estes menores tamanhos dos domínios de PS são esperados, pois a fração em massa de PS no SEBS é de 30% enquanto que no SBS é de 40%.

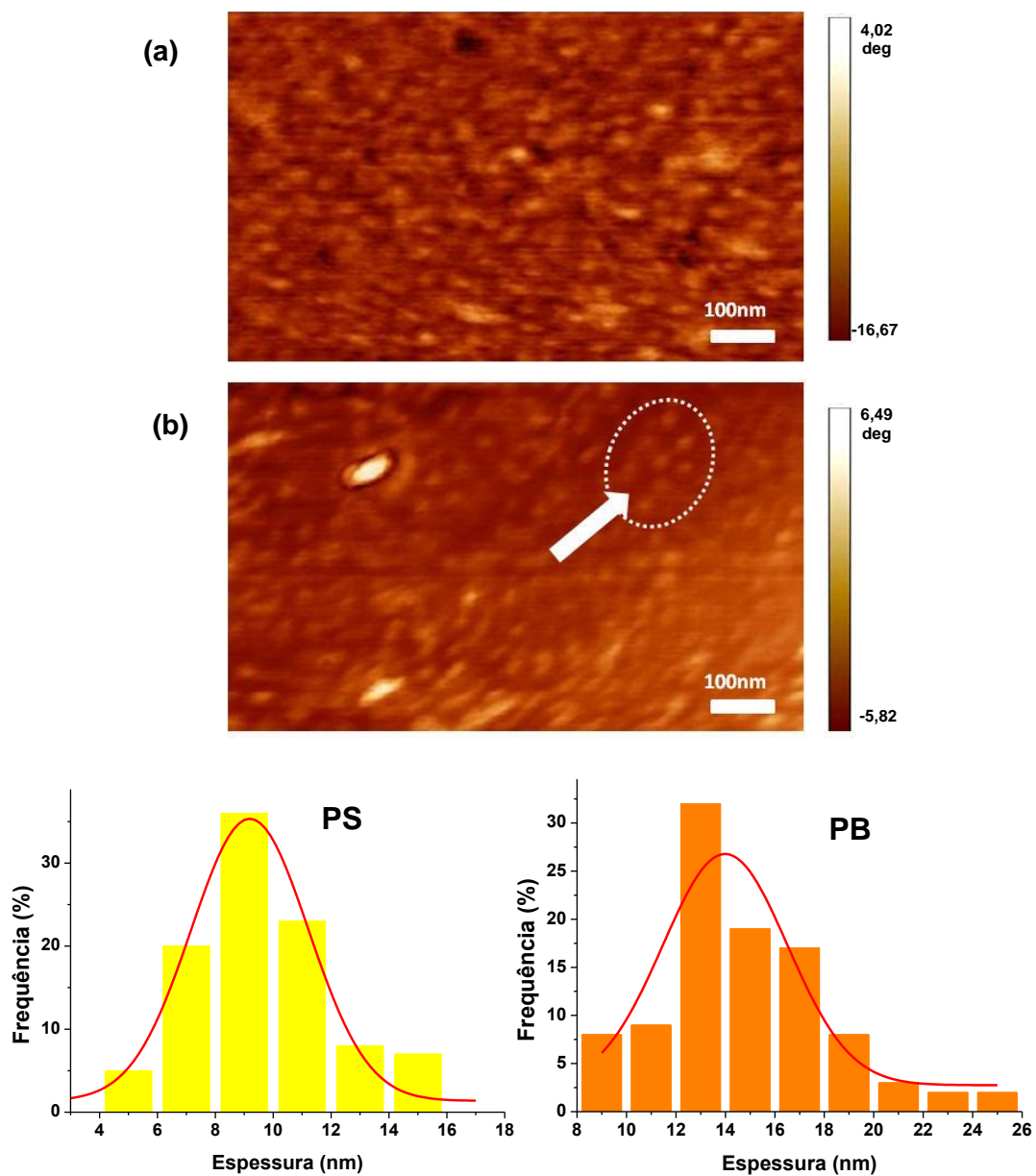


Figura 4.48 Imagens de fase obtidas por AFM de amostra preparada por solução e casting de SEBS em THF e posterior tratamento térmico por 7 dias a 110°C. Em (a) podem ser observados domínios na forma de lamelas perfuradas e em (b) domínios cilíndricos. No interior do círculo branco da Figura (b) é destacada uma formação de cilindros dispostos hexagonalmente. São apresentadas também as distribuições estatísticas de espessura dos domínios de PS e de Poli(etileno-butileno) com base nas duas micrografias.

Verifica-se novamente a coexistência de domínios cilíndricos e lamelares na mesma amostra. As razões para esta coexistência podem ser apontadas como as mesmas que aquelas discutidas para o sistema SBS/MWCNT. Entretanto, o grau de regularidade destes domínios parece ser bem menor do que os observados para o SBS. A temperatura de ebulição do THF, o solvente utilizado para obtenção desta amostra, é de 66°C, enquanto que o do tolueno é de 110°C. Conseqüentemente, espera-se que a taxa de evaporação de THF seja muito maior que a do tolueno, resultando em menores tempos para a organização do material e, portanto, em morfologias com menores graus de perfeição. Além disso, o índice de polidispersividade do SEBS é superior ao do SBS, resultando em domínios com menores graus de perfeição.

A Figura 4.49 mostra uma imagem de fase obtida por AFM da amostra de SEBS puro, obtida por solução e precipitação. A imagem confirma os resultados obtidos por SAXS, pois não são observados sinais de domínios organizados de SEBS na Figura mostrada. No processo de solução e precipitação há um tempo muitíssimo pequeno para a formação de domínios organizados de SEBS uma vez que a solução polimérica é precipitada instantaneamente em um não solvente. Assim, é esperado que para este processo, as morfologias de copolímeros em bloco sejam ainda menos ordenadas que aquelas obtidas por mistura no estado fundido.

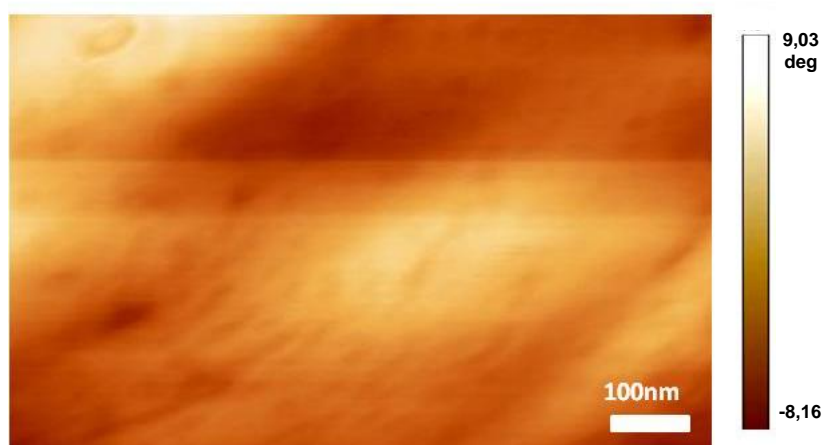


Figura 4.49 Imagem de fase obtida por AFM de amostra de SEBS puro preparada por solução e precipitação.



Mokrini et. al. [154] obtiveram membranas poliméricas baseadas em blendas de PVDF/SEBS. Nestes materiais, processados no estado fundido, também não foram observados, por AFM, domínios organizados de copolímeros em bloco. Processos como a fusão e a solução e precipitação, e também a presença de um segundo componente podem dificultar a automontagem do copolímero.

Novamente, dado que padrões indicativos de estruturas ordenadas não foram observados para a amostra pura, a presença dos MWCNT só faria a sistema se afastar ainda mais de estruturas de equilíbrio, caracterizadas por domínios organizados de SEBS, o que evidencia que as morfologias de SEBS nos nanocompósitos devem ser todas desordenadas.

A Figura 4.50 mostra as micrografias obtidas por MET das amostras SEBS/MWCNT<sub>(0,5)</sub> e SEBS/MWCNT-PS<sub>(0,5)</sub>, respectivamente. As micrografias apresentam uma nítida diferença. Para a amostra SEBS/MWCNT-PS<sub>(0,5)</sub> os MWCNT aparentam estar muito melhor acoplados à matriz de SEBS evidenciando a eficiência da enxertia. Foi possível notar nesta micrografia, que em vários pontos aparecem pequenas “pérolas” adjacentes aos MWCNT. Inúmeros trabalhos já mostraram por MEV e por MET diferenças significativas nas interfaces de compósitos quando é realizado algum tipo de tratamento de compatibilização ou de enxertia de suas cargas: por exemplo, em compósitos de PP com farinha de madeira que utilizaram PP enxertado com ácido acrílico ou com anidrido maleico [241]. Também em nanocompósitos baseados em PS/MWCNT com enxertos de PS nos MWCNT [242]. Ou em superfícies de fibras de carbono enxertadas com metil-siloxano [243], entre inúmeros outros trabalhos.

Nas micrografias da Figura 4.50 também é possível observar que os MWCNT-PS se encontram melhor dispersos em relação aos MWCNT. A melhor dispersão é consequência da melhor interação entre os nanotubos e a matriz de SEBS. Quanto ao grau de quebra não foi observada uma diferença entre as duas amostras. Obteve-se graus de quebra de ~1,6 para ambas amostras. Nota-se, portanto, que o processamento adotado para estes nanocompósitos mostrou-se pouco agressivo para os MWCNT.

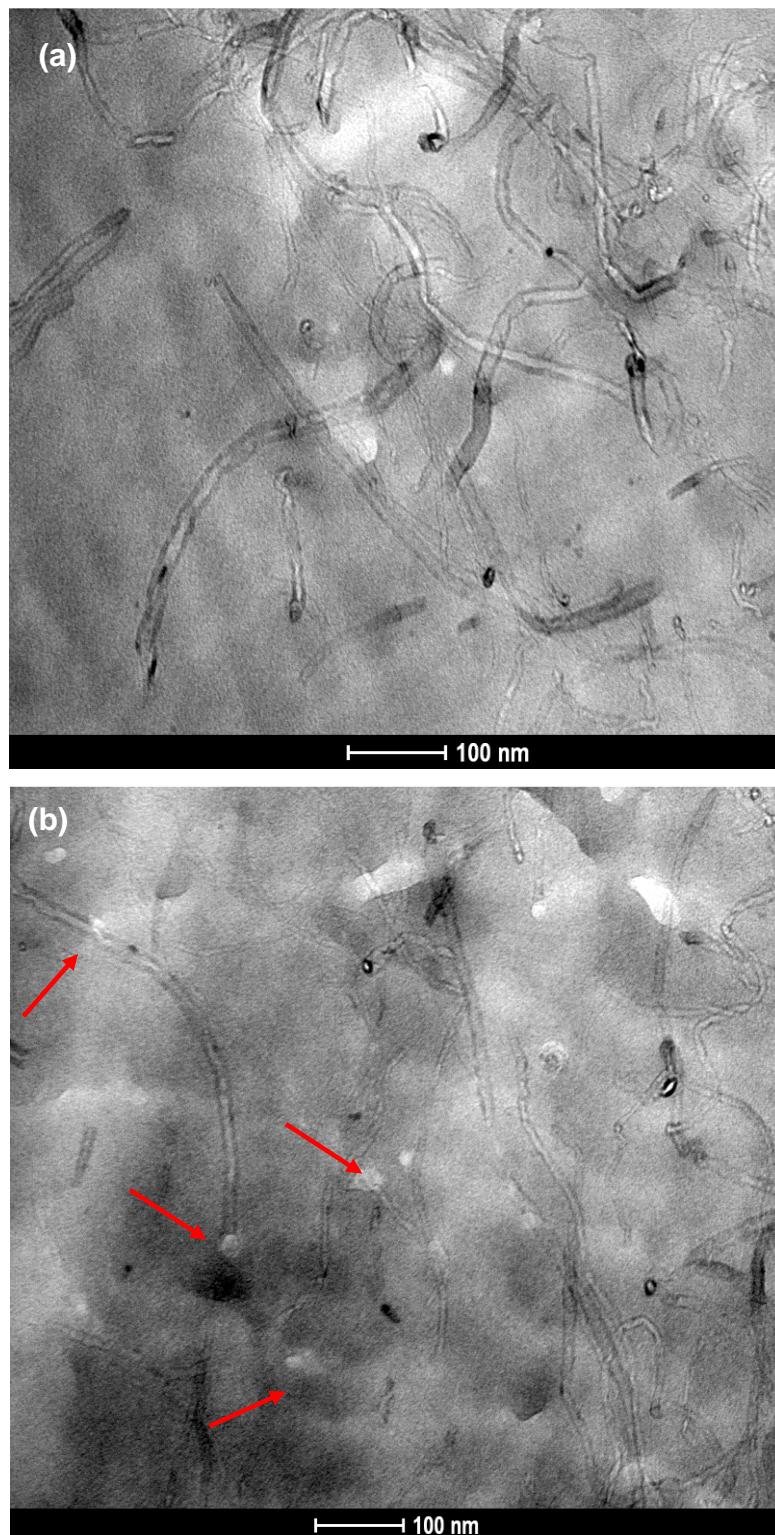


Figura 4.50 Micrografias obtidas por MET das amostras SEBS/MWCNT<sub>(0,5)</sub> (a) e SEBS/MWCNT-PS<sub>(0,5)</sub> (b). As setas vermelhas da micrografia (b) indicam pequenas “pérolas” que podem representar regiões de boa acoplagem MWCNT-matriz.

Assim, a menor percolação exibida pelas amostras SEBS/MWCNT-PS foi atribuída a formação de uma microestrutura e nanoestrutura constituída por MWCNT com baixíssimos graus de quebra, e com melhor dispersão pela matriz de SEBS em relação aos nanocompósitos SEBS/MWCNT. Embora uma boa distribuição não seja necessária para a percolação, a boa dispersão sempre pode reduzi-la, pois mesmo quando há aglomerados, uma boa dispersão local, em micro regiões do material, pode favorecer a formação de pontes entre os aglomerados [12].

#### **4.4 Sistema PS-b-PVDF/MWCNT**

Nanocompósitos do sistema PS-b-PVDF /MWCNT foram então obtidos. Para este sistema, o objetivo foi o de se produzir um novo tipo de nanocompósito condutor, baseado em um novo tipo de copolímero, avaliar as propriedades elétricas deste novo sistema e compará-las as de uma matriz homopolimérica de PVDF.

##### **4.4.1 Síntese do Copolímero**

O PS-b-PVDF foi sintetizado por *click chemistry* tendo como materiais de partida o PS-CH e o PVDF-N<sub>3</sub>, previamente obtidos em trabalhos anteriores [158][230]. O PS-CH e o PVDF-N<sub>3</sub> foram analisados por RMN<sup>1</sup>H. A Figura 4.51 mostra o espectro obtido para o PS-CH. No espectro foi possível identificar os sinais típicos da molécula do PS-CH, representados de 1 a 12. [158][244][230][232].

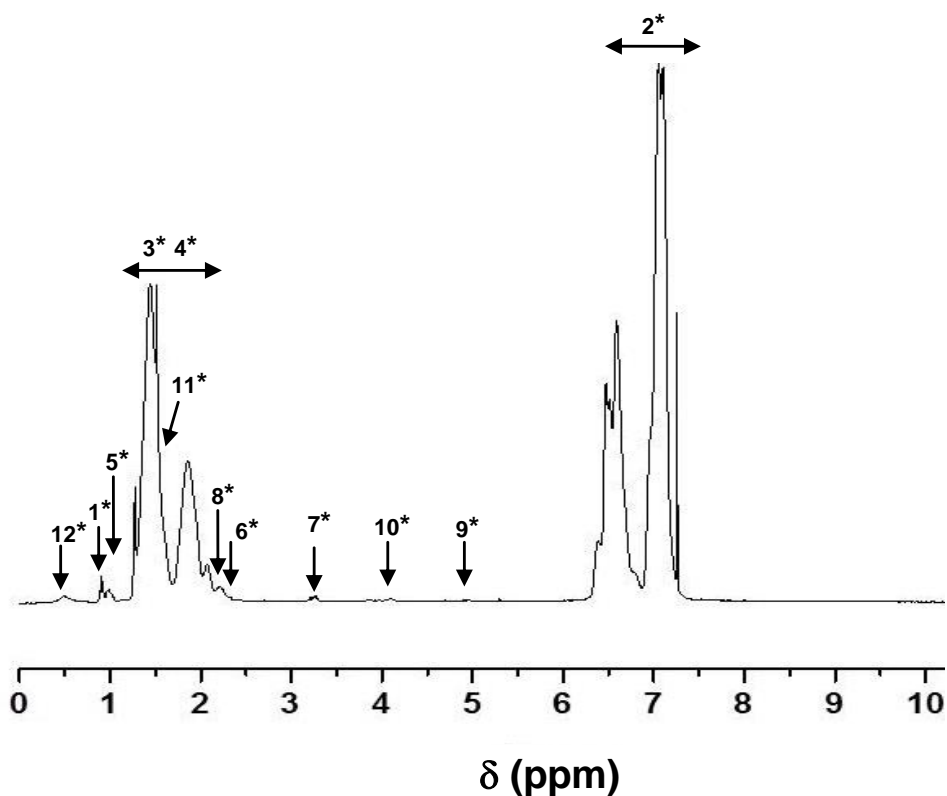


Figura 4.51 Espectro de RMN<sup>1</sup>H obtido para amostra de PS-CH. (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

O espectro exibe um pico a 0,96 ppm, o qual é atribuído aos prótons (H<sup>\*</sup>) do grupamento: -CH<sub>2</sub><sup>\*</sup>-CH. A seqüência de picos entre 6,4-7,4 ppm está associada aos sinais dos prótons dos anéis aromáticos. Já a seqüência de picos entre 1,2-2,1 ppm está associada aos prótons das seqüências metilênicas -CH<sub>2</sub><sup>\*</sup>- das cadeias de PS.

A Figura 4.52 mostra o espectro obtido para o PVDF-N<sub>3</sub>. No espectro foi possível identificar os sinais típicos da molécula PVDF-N<sub>3</sub> [145][161][230].

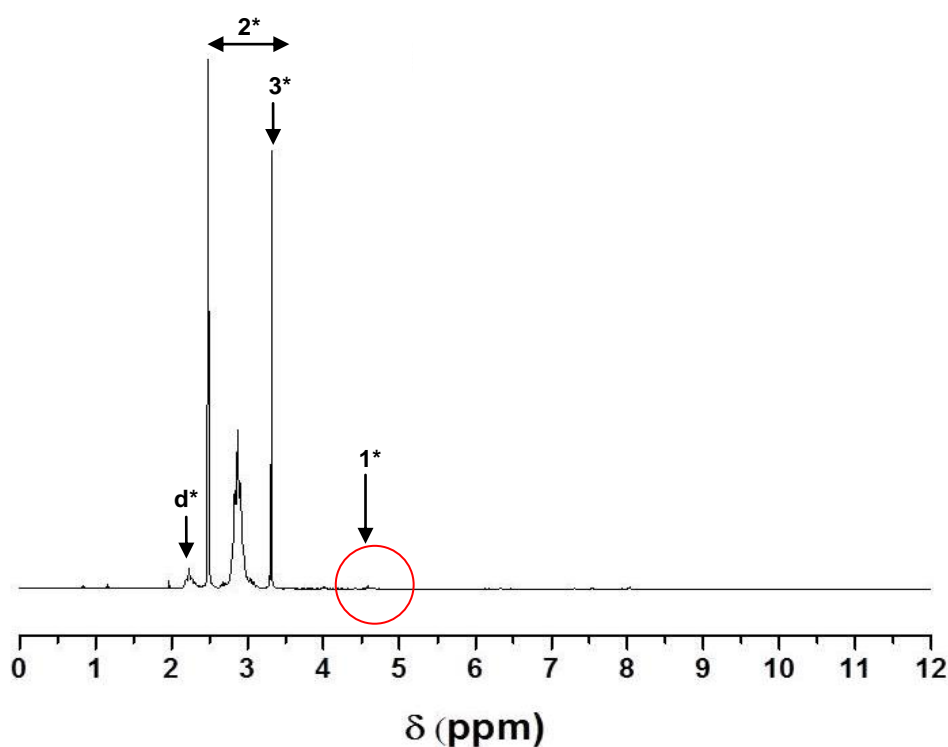


Figura 4.52 Espectro de RMN<sup>1</sup>H obtido para amostra de PS-N<sub>3</sub>. (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

O espectro exibe um pico a 4,65 ppm, o qual é atribuído ao próton (H<sup>\*</sup>) do grupamento:  $-\text{CH}_2^*-\text{CF}_2-\text{N}_3$ . A seqüência de picos entre 2,4-3,3 ppm está associada aos sinais dos prótons das seqüências metilênicas  $-\text{CH}_2^*-$  das cadeias de PVDF. O sinal da azida aparece bastante sutil neste espectro. Outros autores chegaram a resultados semelhantes [145][245]. O sinal marcado como  $d^*$  é atribuído a defeitos estruturais da cadeia polimérica.

A Figura 4.53 mostra o espectro obtido para o copolímero PS-b-PVDF após click. No espectro foi possível identificar todos os sinais típicos do PS-b-PVDF [156][230][246].

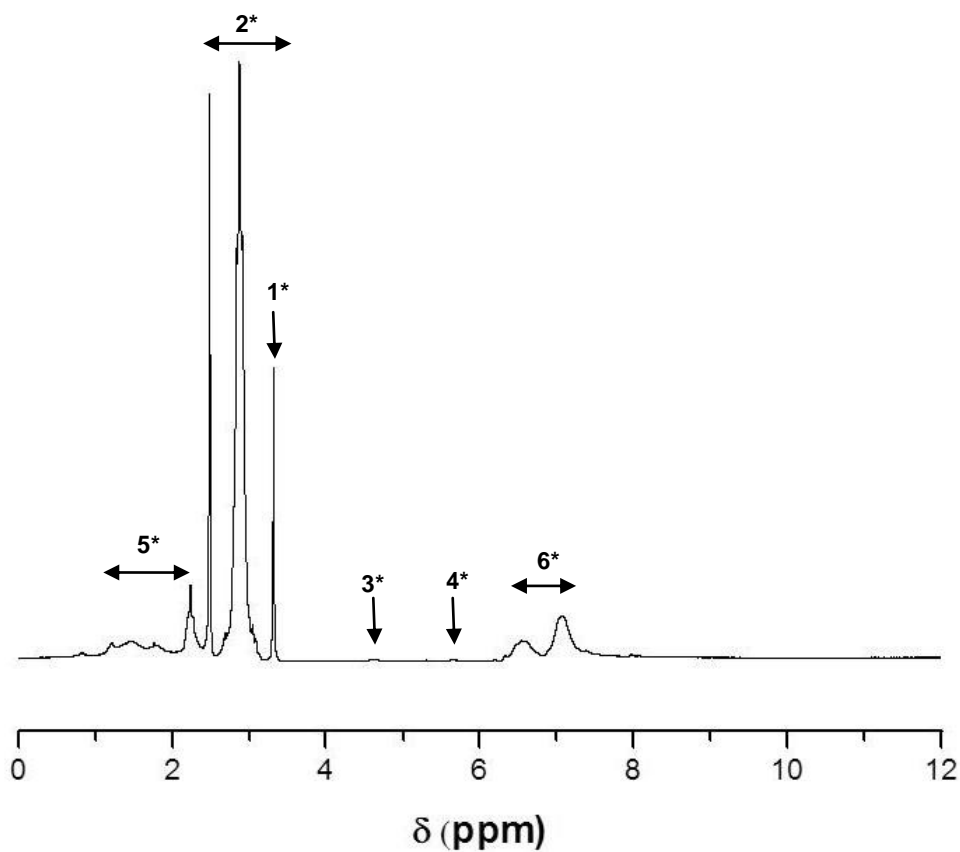


Figure 4.53 Espectro de RMN<sup>1</sup>H obtido para amostra de PS-b-PVDF (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

O espectro exibe uma seqüência de picos entre 1,1-2,2 ppm associada aos sinais dos prótons das seqüências metilênicas –CH<sub>2</sub>\*– das cadeias de PS, uma seqüência de picos entre 2,3-3,2 ppm associada aos sinais dos prótons das seqüências metilênicas –CH<sub>2</sub>\*– das cadeias de PVDF e uma seqüência de picos entre 6,5-7,1 ppm associada aos sinais dos prótons dos anéis aromáticos do PS.

As curvas de GPC mostradas na Figura 4.54 são mais uma evidência de que a reação de *click* aconteceu e de que o copolímero foi formado. A Figura mostra as curvas obtidas para o PS-CH, PVDF-N<sub>3</sub> e PS-b-PVDF. A Tabela 4.11 mostra os valores de Mn, Mw e Mw/Mn determinados para estes materiais.

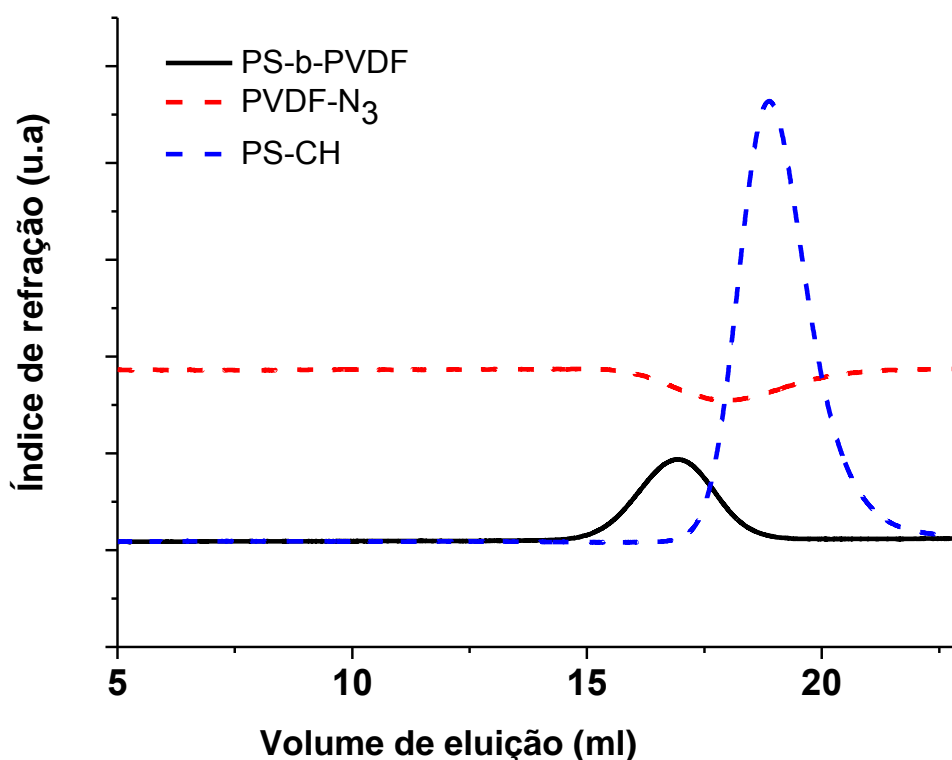


Figura 4.54 Curva obtida por GPC de amostras do PS-CH, do PVDF-N<sub>3</sub> e do PS-b-PVDF.

Tabela 4.11 Mn, Mw e Mw/Mn para o PS-CH, PVDF-N<sub>3</sub> e PS-b-PVDF.

Polímero	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
PS-CH	12000	14000	1,2
PVDF-N <sub>3</sub>	18000	22000	1,2
PS-b-PVDF	26000	38000	1,5

A fração em massa do PS no copolímero, é portanto, de ~45% e a de PVDF é de ~55%. De acordo com a equação (2.19), uma estimativa da fração volumétrica de PS seria então em torno de 52%(v/v) e poderiam ser esperadas morfologias lamelares para este copolímero [155]. Verifica-se que após a *click* as massas molares do PS-CH e do PVDF-N<sub>3</sub> são aproximadamente somadas para resultar na massa total do dibloco PS-b-PVDF. Observou-se também um aumento na polidispersividade do material após a reação de *click*.

#### 4.4.2 Caracterização estrutural do copolímero em condições de equilíbrio

A Figura 4.55 mostra o espectro obtido por SAXS da amostra produzida por solução e casting do copolímero e posterior tratamento térmico por cerca de dez dias em atmosfera saturada de vapor do solvente DMF.

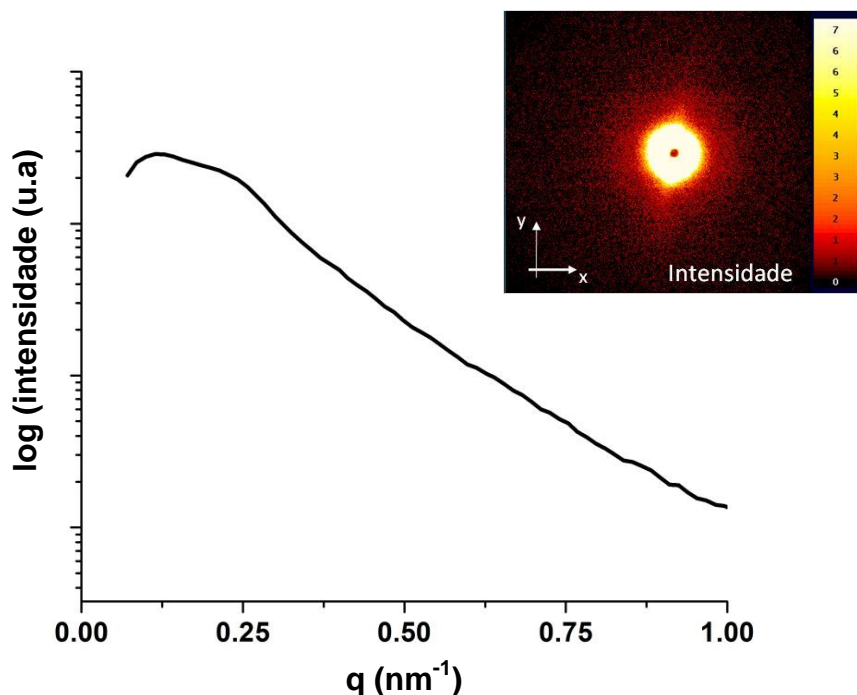


Figura 4.55 Espectro de SAXS de amostra de PS-b-PVDF puro processada por solução e *casting* e tratada termicamente a 110°C por dez dias.

A ausência de picos de regularidade para esta amostra indica não ter ocorrido automontagem do copolímero, mesmo após dez dias e sob baixíssimas taxas de evaporação de solvente. Este resultado pode ser atribuído, em parte, a polidispersividade de 1,5 exibida por este copolímero, a qual já pode ser significativa para perturbar a habilidade de auto organização do material. Além disso, sabe-se que em copolímeros em bloco nos quais um dos blocos é cristalino, pode haver uma competição entre a automontagem e a cristalização, que tenderão a acontecer simultaneamente à medida que o solvente evapora. A cristalização do material pode atrapalhar na sua habilidade de auto organização [230]. A Figura 4.56 mostra uma curva obtida por DSC desta mesma amostra. O DSC confirma que houve uma significativa cristalização da amostra durante o tratamento térmico. No termograma



puderam ser identificadas a  $T_g$  do PS em  $\sim 95^\circ\text{C}$  e a  $T_m$  do PVDF em  $\sim 167^\circ\text{C}$ . Para o pico de fusão do PVDF foi estimada uma entalpia de  $\sim 18,2\text{J/g}$ .

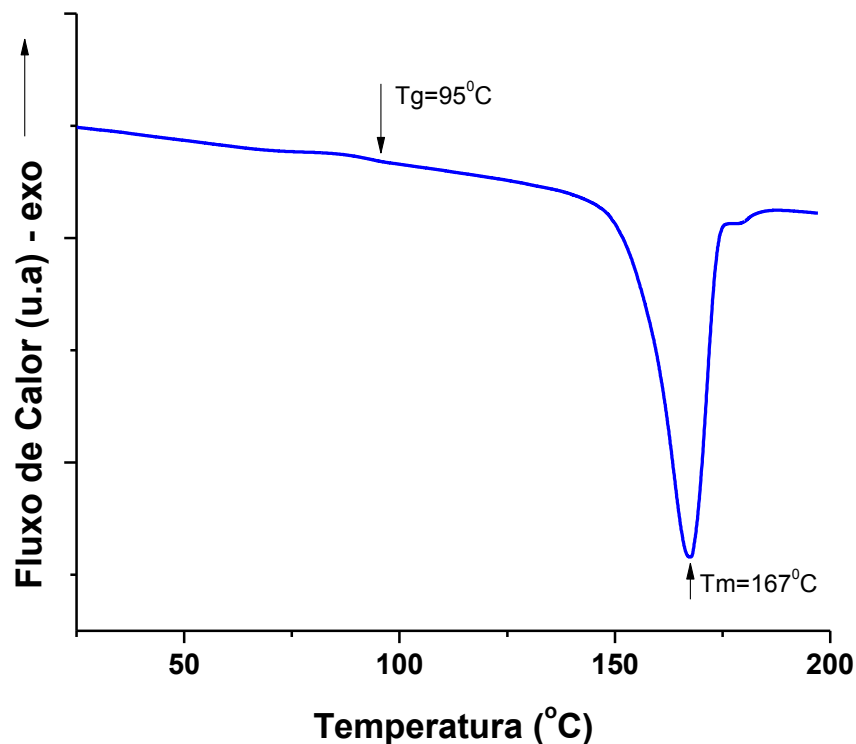


Figura 4.56 Curva de DSC obtida durante aquecimento da amostra de PS-b-PVDF processada por solução e casting e tratada termicamente a  $110^\circ\text{C}$  por dez dias.

Como mencionado, embora não tenha ocorrido automontagem para este material, a sua combinação com MWCNT pode ser bastante promissora dado que o PVDF é um material piezelétrico e os MWCNT são condutores. Assim, foram obtidos nanocompósitos baseados em PS-b-PVDF/MWCNT por solução e casting e a condutividade elétrica destes materiais foi avaliada por impedância AC. Como comparativo, foram produzidos também nanocompósitos PVDF/MWCNT, baseados em uma matriz homopolimérica de um PVDF comercial.

#### 4.4.3 Caracterização dos Nanocompósitos

##### 4.4.3.1 Condutividade AC

A Figura 4.57 mostra as medidas de condutividade AC das amostras dos nanocompósitos PVDF/MWCNT e dos PS-b-PVDF/MWCNT.

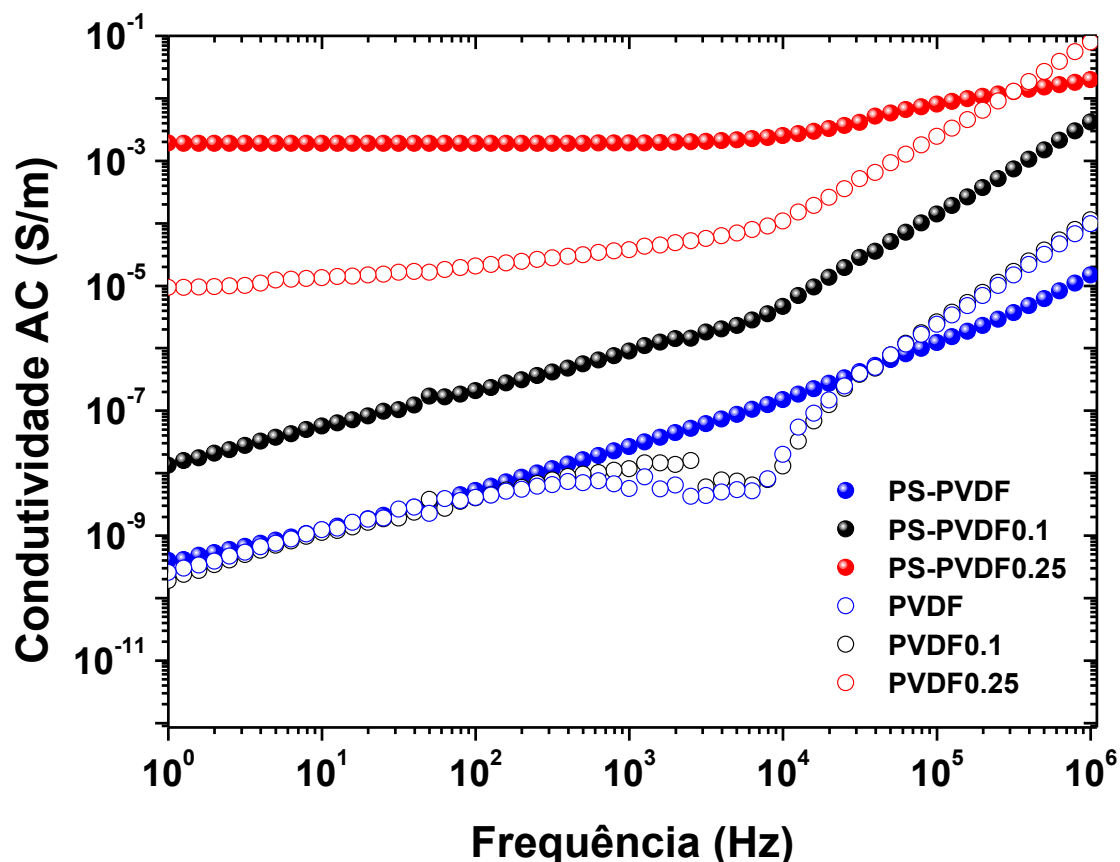


Figura 4.57 Condutividade AC em função da frequência e da concentração de MWCNT para os nanocompósitos PVDF/MWCNT e PS-b-PVDF/MWCNT.

Novamente, uma transição progressiva de comportamento isolante para condutor é observada para ambos nanocompósitos. Para os nanocompósitos PS-b-PVDF/MWCNT a mudança do comportamento de 1 para 2 ocorreu entre 0% e 0,1%MWCNT-PS. Para os nanocompósitos PVDF/MWCNT a mudança do comportamento de 1 para 2 ocorreu entre 0,1% e 0,25%MWCNT-PS. Verifica-se que a condutividade AC dos nanocompósitos PS-b-PVDF/MWCNT foi maior que a dos nanocompósitos PVDF/MWCNT para todas as concentrações e frequências analisadas. Desta maneira, a matriz copolimérica de PS-b-PVDF resultou em menores limites de percolação para os MWCNT em relação à matriz homopolimérica de PVDF.

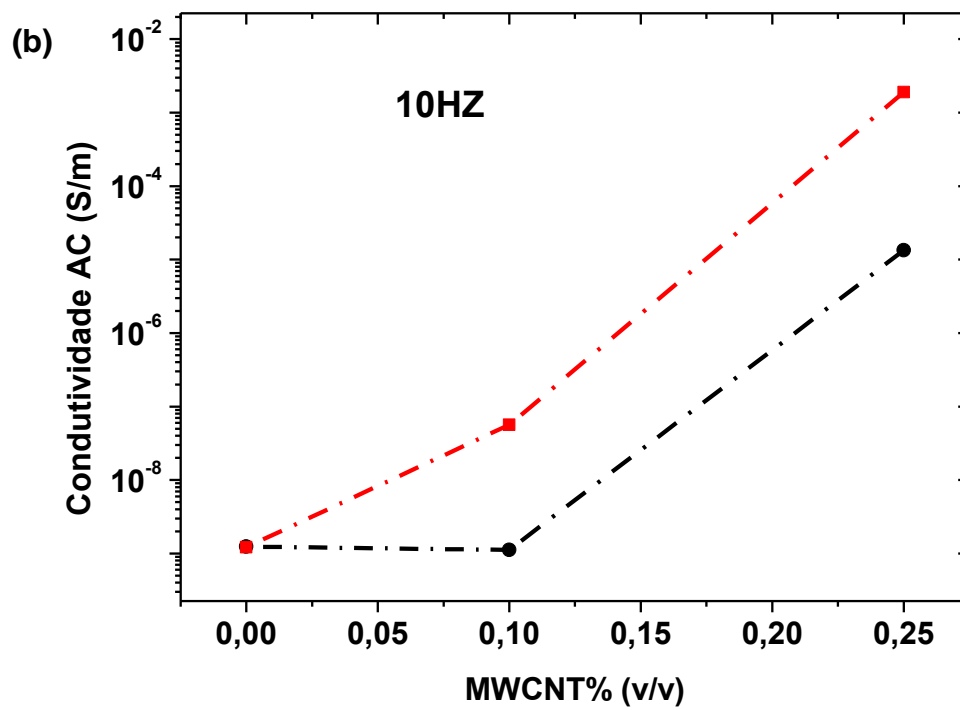
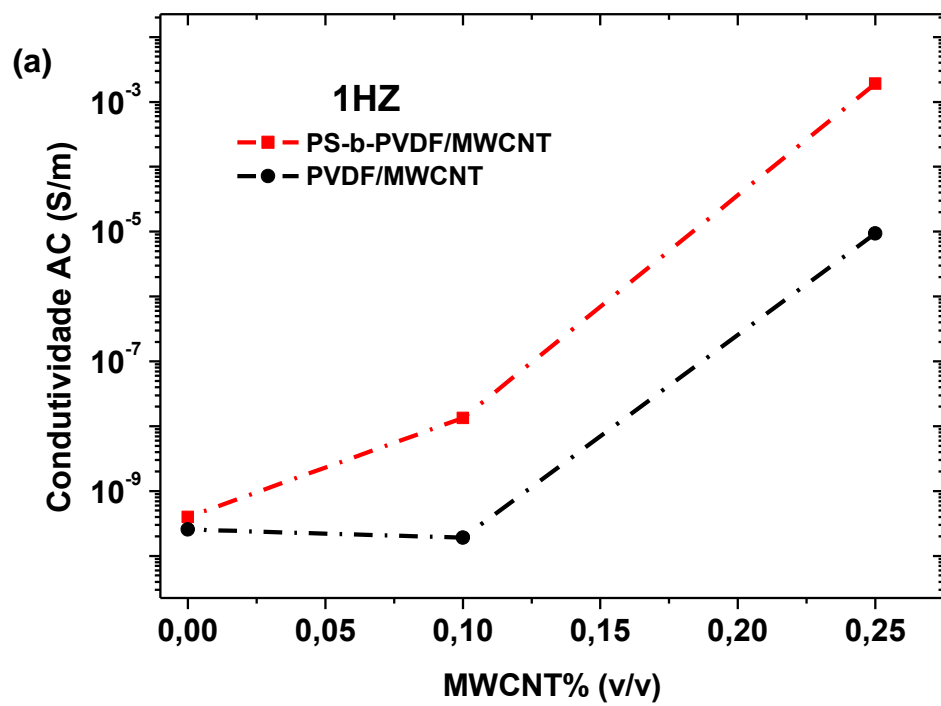
Novamente, foi utilizada a lei de Jonscher [199][58] para cálculo dos parâmetros  $\omega_0$  e  $s$  das curvas de condutividade AC. Os valores calculados encontram-se na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Valores dos parâmetros  $\omega_0$  e  $s$  para os nanocompósitos.

Concentração	PVDF/MWCNT		PS-b-PVDF/MWCNT	
	$\omega_0$ (Hz)	$s$	$\omega_0$ (Hz)	$s$
0	Comp. 1	1,63	Comp. 1	1,38
0,1	Comp. 1	1,65	8721	1,55
0,25	3210	1,67	10475	0,12

*Comp. 1: comportamento do tipo 1.*

Como a concentração de MWCNT nas matrizes foi baixa, não foi observado o comportamento do tipo 3 para as amostras. Analisando-se a tabela pode-se notar que o valor de  $s$ , relacionado a inclinação da curva na região de altas frequências, praticamente não muda para o PVDF, o que pode estar relacionado a elevada constante dielétrica desta matriz. Quanto maior a constante dielétrica mais polarizável tenderá a ser o material. O PVDF é um dos polímeros com as maiores constantes dielétricas [247]. No copolímero este comportamento mostrou-se menos acentuado, provavelmente devido a presença de PS em associação com o PVDF. Entretanto o aumento de  $\omega$  e das condutividades a baixas frequências, à medida que a fração de MWCNT aumenta nas matrizes, representa uma evidencia dielétrica de que uma estrutura de rede percolada eletricamente vai sendo cada vez mais formada por completo [160][198][200]. A Figura 4.58 mostra a condutividade AC medida a várias frequências à medida que a concentração de MWCNT aumenta na matriz. Sabe-se que quando  $\omega \rightarrow 0$ , a condutividade AC tende a condutividade DC. Desta maneira, a curva a 1Hz pode ser utilizada como uma estimativa da condutividade DC dos nanocompósitos. Não foi possível medir a condutividade DC das amostras de nanocompósitos, pois elas eram muito pequenas e frágeis e então fraturavam nos suportes de amostras para condutividade DC. Assim, optou-se apenas pela realização das medidas de condutividade AC.



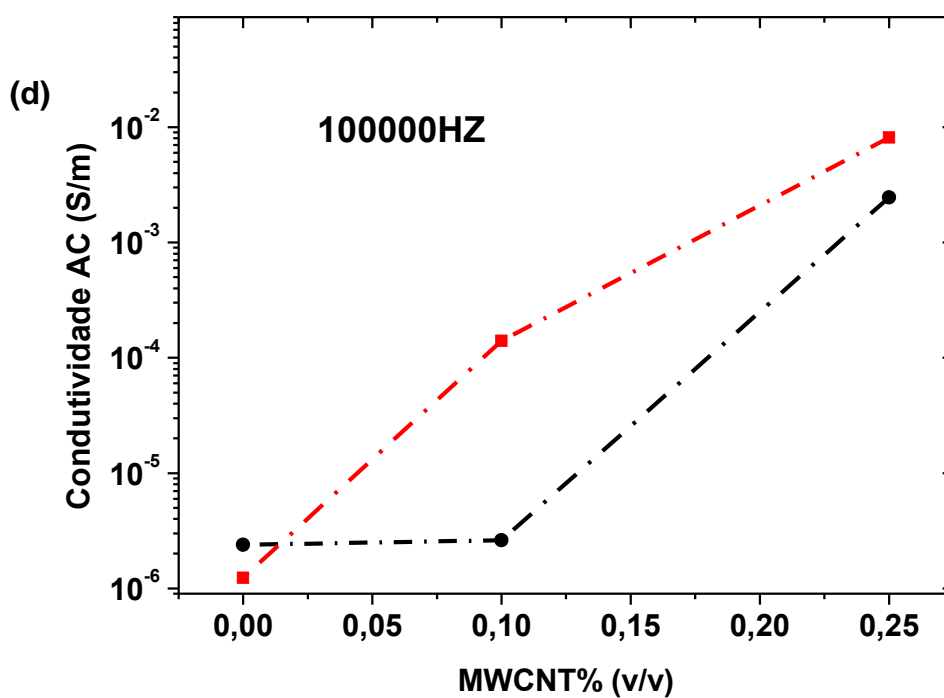
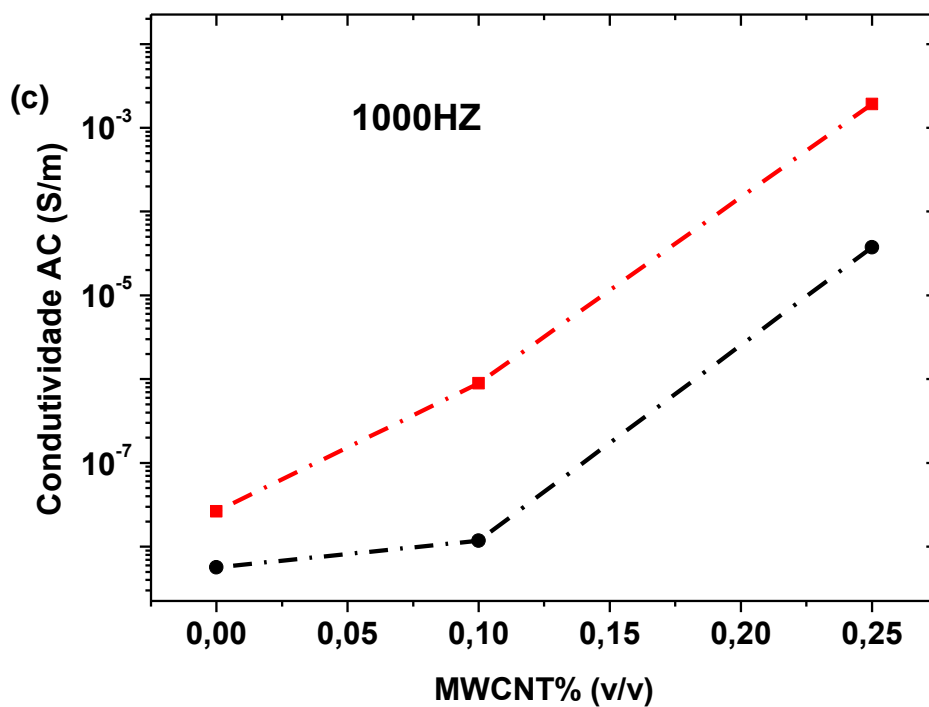


Figura 4.58 Curvas da condutividade AC em função da concentração de MWCNT a diferentes frequências.

Ao serem analisadas as curvas acima se pode notar que a percolação elétrica ocorre para ambos os sistemas, porém, novamente, com teores de

MWCNT diferentes para cada um deles. Verifica-se que para as concentrações de 0,1 e de 0,25%MWCNT os nanocompósitos PS-b-PVDF/MWCNT apresentaram condutividades ordens de grandeza superiores em relação aos PVDF/MWCNT. Para as concentrações de 0,1 e de 0.25% os nanocompósitos PS-b-PVDF/MWCNT apresentaram condutividades elétricas de  $1,3 \cdot 10^{-8}$  e de  $1,9 \cdot 10^{-3}$ S/m, enquanto que os nanocompósitos PVDF/MWCNT apresentaram condutividades de  $1,9 \cdot 10^{-10}$  e de  $9,4 \cdot 10^{-6}$ S/m, nas mesmas concentrações. Desta maneira, o uso de uma matriz copolimérica de PVDF revela-se interessante quando se pensa em percolar com menores concentrações de MWCNT ou quando maiores valores de condutividades são requeridos. Novamente, a própria concepção de nanocompositos envolve o uso da menor quantidade possível de material para que uma determinada propriedade de interesse seja atingida.

Para estes nanocompósitos não foi possível aplicar o tratamento matemático estabelecido pela equação (2.16), para estimativa do limite de percolação elétrica, uma vez que haviam apenas dois pontos acima da percolação para os nanocompósitos PS-b-PVDF/MWCNT e um ponto para os nanocompósitos PVDF/MWCNT. Ainda assim, foi possível concluir que o limite de percolação dos PS-b-PVDF/MWCNT foi menor devido às maiores condutividades AC que estes apresentaram em relação aos PVDF/MWCNT para as mesmas concentrações de MWCNT.

#### 4.4.3.2 Caracterização Morfológica

A Figura 4.59 mostra as micrografias obtidas por MET das amostras PS-b-PVDF/MWCNT<sub>(0,25)</sub> e PVDF/MWCNT<sub>(0,25)</sub>. A observação dos MWCNT nestas imagens foi mais difícil dado que tanto o PVDF quanto o PS-b-PVDF são matrizes semicristalinas. Desta maneira, em algumas regiões o contraste dos MWCNT se mistura com o contraste dos cristalitos. Em geral, para as amostras de PVDF/MWCNT<sub>(0,25)</sub> foram observadas muitas regiões como a mostrada na micrografia (a), ou seja, regiões contendo MWCNT dispersos e outras contendo MWCNT aglomerados. Para as amostras PS-b-PVDF/MWCNT<sub>(0,25)</sub>, também foram encontradas regiões com diferentes graus de dispersão, mas os MWCNT

apresentaram, em geral, um melhor grau de dispersão local, como mostrado na micrografia (b).

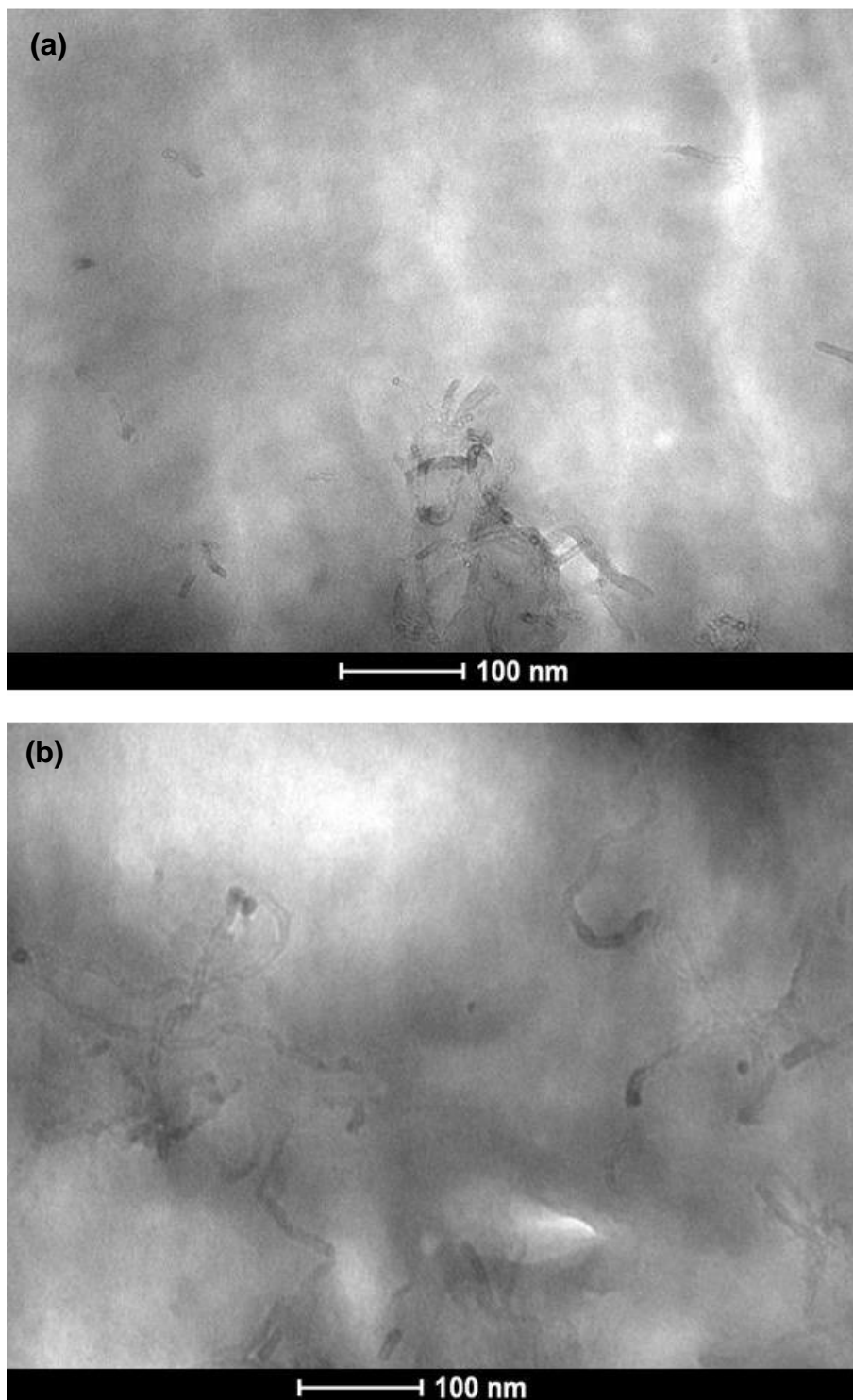


Figura 4.59 Micrografias obtidas por MET das amostras PVDF/MWCNT<sub>(0,25)</sub> (a) e de PS-b-PVDF/MWCNT<sub>(0,25)</sub> (b).

Novamente, alguns trabalhos já mostraram uma grande afinidade química entre MWCNT e PS por interações  $\pi$ - $\pi$  [21][190]. É possível então que os MWCNT tenham apresentado uma melhor interação com o PS em relação ao PVDF. Dado que na matriz do copolímero PS-b-PVDF os domínios de PS se encontram “dispersos ou diluídos quimicamente” em meio aos domínios de PVDF, é de se esperar que haja uma melhor dispersão dos MWCNT nestas amostras em relação as do homopolímero. Cho et. al. [8] utilizaram justamente esta estratégia para produzir nanocompósitos com baixo limite de percolação elétrica. Estes autores utilizaram o copolímero em bloco poli (3-hexiltiofeno)-b-poli(metil metacrilato) (P3HT- PMMA) como um compatibilizante para promover a dispersão de nanotubos de carbono em um outro copolímero em bloco; o PVDF-TrFE. Os blocos de P3HT se enrolaram nos nanotubos de carbono por interações  $\pi$ - $\pi$ , resultando em excelentes dispersões dos nanotubos na matriz de PVDF-TrFE e em um limite de percolação de 0,07%(m/m). Também há trabalhos que relatam que em polímeros semi-cristalinos as nanocargas podem ser excluídas das lamelas cristalinas durante a cristalização do material. O resultado é uma maior concentração de carga na região amorfa, aumentando a probabilidade de contato entre as mesmas, e resultando em menores limites de percolação [87][88][89]. Assim, é possível também que no nanocompósito PS-b-PVDF/MWCNT a cristalinidade esteja melhor distribuída em relação aos PVDF/MWCNT.

Nas micrografias também não foram observadas grandes reduções nos comprimentos dos MWCNT. MWCNT maiores também são responsáveis pelos baixos limites de percolação exibido pelas amostras. Não foi possível a estimativa do grau de quebra dos MWCNT para estas amostras, pois a presença de lamelas cristalinas junto com os MWCNT dificultou enxergar o início e término dos MWCNT nas micrografias.



## 5 CONCLUSÕES

### 5.1 Sistema SBS/MWCNT

Nanocompósitos SBS/MWCNT foram obtidos por duas rotas distintas: a mistura por solução e a mistura por fusão. O limite de percolação elétrica das amostras obtidas por solução foi cerca de oito vezes menor em relação ao das obtidas por fusão. As condutividades elétricas dos nanocompósitos obtidos por solução, com concentrações entre 0,1 e 1%MWCNT (v/v), mostraram-se várias ordens de grandeza superiores em relação às das suas contrapartes obtidas por fusão. Este resultado foi atribuído a formação de uma macroestrutura constituída por células de MWCNT interconectadas, sem boa distribuição global, mas que em suas micro-regiões apresentaram MWCNT bem dispersos, o que garantiu a formação de caminhos de condução ao longo da matriz levando o sistema à percolação elétrica já com 0,1%MWCNT (v/v). O processamento por fusão, por outro lado, resultou em um estado caracterizado por boa distribuição e boa dispersão dos MWCNT, além de MWCNT com comprimentos de 50-60% menores em relação aos processados por solução. MWCNT menores e mais bem dispersos apresentaram menor probabilidade de se tocar quando em pequenas quantidades na matriz de SBS resultando em maiores limites de percolação.

Do ponto de vista da automontagem do copolímero em bloco, a mistura por solução mostrou-se também a mais adequada para permitir a obtenção de materiais condutores combinados a estruturas ordenadas de copolímeros em bloco. Para as condições de processamento estudadas, verificou-se, para a amostra pura, uma coexistência de morfologias metaestáveis dos tipos lamelas perfuradas, domínios cilíndricos e co-contínuos. A adição de MWCNT nestas amostras induziu um maior grau de polimorfismo e de segregação das morfologias coexistentes. Nas amostras contendo 0,1% MWCNT, morfologias cilíndricas hexagonais muito bem definidas puderam ser observadas lado a lado de morfologias tipicamente lamelares e de regiões desordenadas contendo MWCNT. Ficou evidenciado por SAXS que a presença dos MWCNT e o processamento por fusão atuaram como componentes que afastaram o

sistema do equilíbrio e dificultaram a formação de morfologias ordenadas do SBS.

Com relação às amostras processadas por fusão verificou-se, entretanto, uma inversão de comportamentos ou “*cross over*” de condutividades entre as concentrações de 1 e de 3%MWCNT(v/v) e os nanocompósitos obtidos por fusão com concentrações iguais ou superiores a 3%MWCNT passaram a exibir maiores condutividades. Estes resultados foram atribuídos aos melhores estados de dispersão e de distribuição e maior grau de quebra dos nanotubos nestas amostras. MWCNT menores e mais bem dispersos apresentam, por outro lado, maior probabilidade de se tocar quando em grandes quantidades na matriz de SBS. A formação de um maior número de caminhos de condução se refletiu em maiores fatores de perda para estes nanocompósitos. Outro ponto notável foi o de que devido ao melhor estado de dispersão a percolação elétrica para estas amostras ocorreu em escadas ou em incrementos. A condução pode ter se iniciado através das primeiras aproximações dos MWCNT individuais, podendo, neste caso ocorrer condução por tunelamento. O aumento gradual de condutividades (i.e percolação em escadas) é um achado interessante por permitir um ajuste mais fino da condutividade elétrica do material. A melhor dispersão das amostras obtidas por fusão não ficou evidente apenas do ponto de vista morfológico e elétrico, mas também se refletiu nos comportamentos reológico e mecânico do material, na forma de maiores módulos de armazenamento, de perda e de elasticidade em tração em relação às amostras obtidas por solução.

## 5.2 Sistema SEBS/MWCNT

MWCNT enxertados com oligômeros de PS foram obtidos por *grafting to*. Os nanotubos enxertados demonstraram apresentar uma melhor dispersão em solventes, como o THF, e também na matriz copolimérica de SEBS, em relação aos nanotubos não enxertados. A boa dispersão dos MWCNT-PS no SEBS combinado ao baixo grau de quebra dos MWCNT-PS, fez com que os nanocompósitos SEBS/MWCNT-PS apresentassem um limite de percolação elétrica cerca de duas vezes menor em relação ao dos nanocompósitos

SEBS/MWCNT. Para os sistemas SEBS/MWCNT-PS as condutividades elétricas mostraram-se ordens de grandeza superiores em relação às das suas contrapartes sem enxertia, SEBS/MWCNT.

A melhor dispersão dos nanocompósitos SEBS/MWCNT-PS ficou evidente nas micrografias obtidas por MET e também no comportamento em degraus da condutividade elétrica destas amostras. Desta maneira, embora o método de solução e precipitação não tenha permitido a obtenção de morfologias organizadas de copolímeros em bloco, resultou em boas propriedades elétricas para os sistemas enxertados, caracterizadas, principalmente, por baixos limites de percolação elétrica e baixos graus de quebra dos MWCNT.

### **5.3 Sistema PS-b-PVDF/MWCNT**

Nanocompósitos PS-b-PVDF/MWCNT e PVDF/MWCNT foram obtidos. O copolímero PS-b-PVDF foi sintetizado por *click chemistry* entre PS-CH e PVDF-N<sub>3</sub>. Embora, o copolímero PS-b-PVDF não tenha exibido morfologias organizadas de copolímeros em bloco, os seus nanocompósitos com MWCNT apresentaram um baixo limite de percolação elétrica, o qual foi menor em relação ao dos nanocompósitos PVDF/MWCNT, ou seja, obtidos a partir de uma matriz homopolimérica de PVDF. Os menores limites de percolação exibidos pelos nanocompósitos PS-b-PVDF/MWCNT foram atribuídos a um melhor estado de dispersão dos MWCNT na matriz de PS-b-PVDF em relação à matriz de PVDF homopolímero.

Desta maneira, ao serem analisados e comparados os três sistemas copolímero em bloco/MWCNT estudados neste doutorado ficou demonstrado que tanto a modificação do processo, quanto da carga, quanto da matriz podem ser meios favoráveis para controle da estrutura, e, por conseguinte, da condutividade elétrica de NPCs baseados em copolímeros em bloco e em MWCNT.



## **6 TRABALHOS FUTUROS**

### **6.1 Sistema SBS/MWCNT**

- Investigar o efeito do tipo e da concentração dos solventes, da estrutura e morfologia dos MWCNT na dinâmica de formação de domínios organizados do SBS e na segregação de suas morfologias;
- Avaliar o efeito do processamento na dinâmica de formação de domínios organizados do SBS e na segregação de suas morfologias;
- Avaliar a influência de outras variáveis e de outros processos, como a moldagem por injeção, na estruturação e em propriedades elétricas de nanocompósitos SBS/MWCNT.
- Avaliar a influência da compatibilização ou enxertia dos MWCNT com diferentes grupamentos funcionais nas morfologias dos copolímeros e em propriedades elétricas;
- Avaliar o potencial dos nanocompósitos obtidos neste trabalho em aplicações como blindagem eletromagnética e dissipação de cargas estáticas;
- Obtenção de sistemas híbridos baseados em SBS/MWCNT e em uma terceira carga, como argilas ou nanocerâmicas condutoras ou piezoelétricas.

### **6.2 Sistema SEBS/MWCNT**

- Avaliar propriedades eletrônicas dos MWCNT-PS resultantes da enxertia;
- Estudar novos sistemas para enxertia de MWCNT e sua incorporação em copolímeros em bloco;
- Avaliar outras propriedades dos nanocompósitos SEBS/MWCNT-PS, como as mecânicas;
- Estudar a aplicação dos nanocompósitos obtidos em sensores de deformação, barreira eletromagnética e dissipação de cargas estáticas.

### **6.3 Sistema PS-b-PVDF/MWCNT**

- Realização de estudos sobre a cinética de cristalização do copolímero na presença dos MWCNT;
- Explorar outros copolímeros em bloco, baseados em PVDF, em sinergismo com nanotubos de carbono;

- Realizar medidas de outras propriedades destes nanocompósitos, como as piezoelétricas.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] X. Wang, X. Liu, G. Wang, Y. Zhou, and H. Wang, “General formation of three-dimensional (3D) interconnected  $MxSy$  ( $M = Ni, Zn, \text{ and } Fe$ )-graphene nanosheets-carbon nanotubes aerogels for lithium-ion batteries with excellent rate capability and cycling stability,” *J. Power Sources*, vol. 342, pp. 105–115, 2017.
- [2] M. Kaseem, K. Hamad, and Y. G. Ko, “Fabrication and materials properties of polystyrene/carbon nanotube (PS/CNT) composites: A review,” *Eur. Polym. J.*, vol. 79, pp. 36–62, 2016.
- [3] T. Chen and L. Dai, “Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials,” pp. 10756–10775, 2014.
- [4] M. Ceraolo and G. Lutzemberger, “Stationary and on-board storage systems to enhance energy and cost efficiency of tramways,” *J. Power Sources*, vol. 264, pp. 128–139, Oct. 2014.
- [5] J. P. F. Santos, A. B. da Silva, U. Sundararaj, and R. E. S. Bretas, “Novel electrical conductive hybrid nanostructures based on PA 6/MWCNT COOH electrospun nanofibers and anchored MWCNT COOH,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 55, no. 6, pp. 1263–1272, Jun. 2015.
- [6] X. Lu, Y. Hu, L. Wang, Q. Guo, S. Chen, S. Chen, H. Hou, and Y. Song, “Macroporous Carbon/Nitrogen-doped Carbon Nanotubes/Polyaniline Nanocomposites and Their Application in Supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 189, pp. 158–165, Jan. 2016.
- [7] M. Arjmand, M. Mahmoodi, S. Park, and U. Sundararaj, “An innovative method to reduce the energy loss of conductive filler/polymer composites for charge storage applications,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 78, pp. 24–29, 2013.
- [8] K. Y. Cho, Y. J. Lee, H. J. Kim, H. G. Yoon, S. S. Hwang, Y. K. Han, and K. Y. Baek, “Interfacial control of PVDF-TrFE/SWCNT nanocomposites using P3HT-PMMA block copolymer for ultra-low percolation threshold,” *Polym. (United Kingdom)*, vol. 77, pp. 55–63, 2015.
- [9] A. B. da Silva, M. Arjmand, U. Sundararaj, and R. E. S. Bretas, “Novel composites of copper nanowire/PVDF with superior dielectric properties,”

- Polymer (Guildf)*., vol. 55, no. 1, pp. 226–234, 2014.
- [10] R. M. Grigorescu, F. Ciuprina, P. Ghioca, M. Ghiurea, L. Iancu, B. Spurcaci, and D. M. Panaitescu, “Mechanical and dielectric properties of SEBS modified by graphite inclusion and composite interface,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 89, pp. 97–106, 2016.
- [11] J. Santos, A. Silva, and R. Bretas, “Using the carbon nanotube ( CNT ) / CNT interaction to obtain Hybrid Conductive Nanostructures,” vol. 070021, 2015.
- [12] A. B. da Silva, J. Marini, G. Gelves, U. Sundararaj, R. Gregório, and R. E. S. Bretas, “Synergic effect in electrical conductivity using a combination of two fillers in PVDF hybrids composites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 10, pp. 3318–3327, Oct. 2013.
- [13] K. Ke, Y. Wang, X. Liu, J. Cao, Y. Luo, W. Yang, B. Xie, and M. Yang, “Composites: Part B A comparison of melt and solution mixing on the dispersion of carbon nanotubes in a poly ( vinylidene fluoride ) matrix,” *Compos. Part B*, vol. 43, no. 3, pp. 1425–1432, 2012.
- [14] M. Arjmand, M. Mahmoodi, G. A. Gelves, S. Park, and U. Sundararaj, “Electrical and electromagnetic interference shielding properties of flow-induced oriented carbon nanotubes in polycarbonate,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 11, pp. 3430–3440, Set. 2011.
- [15] L. Vaisman, H. D. Wagner, and G. Marom, “The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 128–130, pp. 37–46, Dez. 2006.
- [16] R. M. Mutiso and K. I. Winey, “Progress in Polymer Science Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 40, pp. 63–84, 2015.
- [17] P. Costa, S. Ribeiro, and S. Lanceros-Mendez, “Mechanical vs. electrical hysteresis of carbon nanotube/styrene-butadiene-styrene composites and their influence in the electromechanical response,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 109, pp. 1–5, 2015.
- [18] J. Bai, Z. Shi, J. Yin, and M. Tian, “Tailoring the morphologies and mechanical properties of styrene-butadiene-styrene triblock copolymers



- by the incorporation of thiol functionalized benzoxazine,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 9, pp. 2964–2973, 2014.
- [19] H. Sun, C. Jiang, N. Ning, L. Zhang, M. Tian, and S. Yuan, “Homogeneous dielectric elastomers with dramatically improved actuated strain by grafting dipoles onto SBS using thiol–ene click chemistry,” *Polym. Chem.*, pp. 4072–4080, 2016.
- [20] R. Zhang, H. Wang, J. Gao, Z. You, and X. Yang, “High temperature performance of SBS modified bio-asphalt,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 144, pp. 99–105, 2017.
- [21] M. Ji, H. Deng, D. Yan, X. Li, L. Duan, and Q. Fu, “Selective localization of multi-walled carbon nanotubes in thermoplastic elastomer blends: An effective method for tunable resistivity-strain sensing behavior,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 92, pp. 16–26, 2014.
- [22] G. Matzeu, A. Pucci, S. Savi, M. Romanelli, and F. Di Francesco, “A temperature sensor based on a MWCNT/SEBS nanocomposite,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 178, pp. 94–99, 2012.
- [23] L. Wang, Z. Wang, Y. Wang, X. Wang, H. Wang, G. Lu, D. Zhao, and Z. Li, “Styrene-butadiene-styrene copolymer compatibilized interfacial modified multiwalled carbon nanotubes with mechanical and piezoresistive properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 5, p. n/a–n/a, 2016.
- [24] M. Ilkov, M. Mrlk, T. Sedlek, D. Chorvt, I. Krupa, M. Iouf, K. Koynov, and J. Mosnk, “Viscoelastic and photo-actuation studies of composites based on polystyrene-grafted carbon nanotubes and styrene-b-isoprene-b-styrene block copolymer,” *Polym. (United Kingdom)*, vol. 55, no. 1, pp. 211–218, 2014.
- [25] M. G. Buonomenna, G. Golemme, C. M. Tone, M. P. De Santo, F. Ciuchi, E. Perrotta, B. Zappone, F. Galiano, and A. Figoli, “Ordering phenomena in nanostructured poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) (SBS) membranes for selective ethanol transport,” *J. Memb. Sci.*, vol. 385, pp. 162–170, 2011.
- [26] A.-V. Ruzette and L. Leibler, “Block copolymers in tomorrow’s plastics,”

- Nat. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 19–31, Jan. 2005.
- [27] P. Georgopoulos, U. A. Handge, C. Abetz, and V. Abetz, “Influence of block sequence and molecular weight on morphological, rheological and dielectric properties of weakly and strongly segregated styrene-isoprene triblock copolymers,” *Polymer (United Kingdom)*, 2015.
- [28] T. Smart, H. Lomas, M. Massignani, M. V. Flores-Merino, L. R. Perez, and G. Battaglia, “Block copolymer nanostructures,” *Nano Today*, vol. 3, no. 3–4, pp. 38–46, 2008.
- [29] J. J. Chiu, B. J. Kim, E. J. Kramer, and D. J. Pine, “Control of nanoparticle location in block copolymers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 14, pp. 5036–5037, 2005.
- [30] M. Luo and T. H. Epps, “Directed Block Copolymer Thin Film Self-Assembly: Emerging Trends in Nanopattern Fabrication,” 2013.
- [31] H. Kim, J. Choi, Z. Lingley, M. Brodie, Y. Sin, T. F. Kuech, P. Gopalan, and L. J. Mawst, “Selective growth of strained (In)GaAs quantum dots on GaAs substrates employing diblock copolymer lithography nanopatterning,” *J. Cryst. Growth*, vol. 465, pp. 48–54, 2017.
- [32] K. Matyjaszewski, “Atom transfer radical polymerization: From mechanisms to applications,” *Isr. J. Chem.*, vol. 52, no. 3–4, pp. 206–220, 2012.
- [33] A. Tbcaru, B. Furdui, I. O. Ghinea, G. Crc, and R. M. Dinic, “Recent advances in click chemistry reactions mediated by transition metal based systems,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 455, pp. 329–349, 2017.
- [34] J. Huang and S. R. Turner, “Recent advances in alternating copolymers: The synthesis, modification, and applications of precision polymers,” *Polymer (Guildf)*, vol. 116, pp. 572–586, 2017.
- [35] K.K.Chawla, *Composite Material: Science and Engineering*, 3<sup>o</sup> ed. 2012.
- [36] W.D. CALLISTER., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 8th ed. 2012.
- [37] C. Yang, C. Chen, Y. Pan, S. Li, F. Wang, J. Li, N. Li, X. Li, Y. Zhang, and D. Li, “Flexible highly specific capacitance aerogel electrodes based on cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline,” *Electrochim.*

- Acta*, vol. 182, pp. 264–271, Nov. 2015.
- [38] L. Yang, H. Ji, K. Zhu, J. Wang, and J. Qiu, “Dramatically improved piezoelectric properties of poly ( vinylidene fl uoride ) composites by incorporating aligned TiO 2 @ MWCNTs,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 123, pp. 259–267, 2016.
- [39] Mardiguan M., *Electrostatic discharge: Understand, simulate and fix the problems.*, 3rd ed. .
- [40] M. Arjmand, K. Chizari, B. Krause, P. Pötschke, and U. Sundararaj, “Effect of synthesis catalyst on structure of nitrogen-doped carbon nanotubes and electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of their polymeric nanocomposites,” *Carbon N. Y.*, vol. 98, pp. 358–372, 2016.
- [41] M. Arjmand, “Electrical Conductivity, Electromagnetic Interference Shielding and Dielectric Properties of Multi-walled Carbon Nanotube/Polymer Composites,” UNIVERSITY OF CALGARY, 2014.
- [42] B. D. Blythe T, *Electrical properties of polymers.*, 2ª EDIÇÃO ed. 2005.
- [43] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, “A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 10, pp. 1486–1498, Aug. 2009.
- [44] A. Sarvi, V. Chimello, A. B. Silva, R. E. S. Bretas, and U. Sundararaj, “Coaxial electrospun nanofibers of poly(vinylidene fluoride)/polyaniline filled with multi-walled carbon nanotubes,” *Polym. Compos.*, p. n/a–n/a, Nov. 2013.
- [45] A. B. Da Silva, M. Arjmand, U. Sundararaj, and R. E. S. Bretas, “Novel composites of copper nanowire/PVDF with superior dielectric properties,” *Polym. (United Kingdom)*, vol. 55, no. 1, pp. 226–234, 2014.
- [46] Z.-M. Dang, J.-K. Yuan, J.-W. Zha, P.-H. Hu, D.-R. Wang, and Z.-Y. Cheng, “High-permittivity polymer nanocomposites: Influence of interface on dielectric properties,” *J. Adv. Dielectr.*, vol. 03, no. 03, p. 1330004, 2013.
- [47] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, and J. K. Kim, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites:

- A review,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, 2010.
- [48] V. Derenskiy, W. Gomulya, J. Mario, S. Rios, M. Fritsch, N. Fröhlich, S. Jung, S. Allard, S. Z. Bisri, P. Gordiichuk, A. Herrmann, U. Scherf, and M. A. Loi, “Carbon Nanotube Network Ambipolar Field-Effect Transistors with 10<sup>8</sup> On / Off Ratio,” pp. 5969–5975, 2014.
- [49] S. Abdulla, T. L. Mathew, and B. Pullithadathil, “Highly sensitive, room temperature gas sensor based on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) nanocomposite for trace-level ammonia detection,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 221, pp. 1523–1534, Dez. 2015.
- [50] Y. Song, X. Lu, Y. Li, Q. Guo, S. Chen, L. Mao, H. Hou, and L. Wang, “Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes Supported by Macroporous Carbon as an Efficient Enzymatic Biosensing Platform for Glucose.,” *Anal. Chem.*, vol. 88, no. 2, pp. 1371–7, Jan. 2016.
- [51] M. A. Kanygin, O. V. Sedelnikova, I. P. Asanov, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, P. P. Kuzhir, A. O. Plyushch, S. A. Maksimenko, K. N. Lapko, A. A. Sokol, O. A. Ivashkevich, and P. Lambin, “Effect of nitrogen doping on the electromagnetic properties of carbon nanotube-based composites,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 14, p. 144315, Apr. 2013.
- [52] “Conductive Polymers: Technologies and Global Markets.” .
- [53] “Science Direct,” 2017. [Online]. Disponível : <http://www.sciencedirect.com/>. [Acessado: 26-Abr-2017].
- [54] J. W. D. HALLIDAY, R. RESNICK, *Fundamentos de Física 3, Eletromagnetismo*, 8<sup>o</sup> edição. 2009.
- [55] C. T. Walker, J. M. DePuydt, M. A. Haase, J. Qiu, and H. Cheng, *Wide-Band-Gap Semiconductors*. 1993.
- [56] W. R. Frensley and H. Kroemer, “Theory of the energy-band lineup at an abrupt semiconductor heterojunction,” *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 6, pp. 2642–2652, 1977.
- [57] S.V. CANEVAROLO. R GREGÓRIO, *Técnicas de Caracterização de polímeros*. 2004.

- [58] K. Abazine, H. Anakiou, M. El Hasnaoui, M. Graca, M. Fonseca, L. Costa, M. Achour, and A. Oueriagli, "Electrical conductivity of multiwalled carbon nanotubes/polyester polymer nanocomposites," *J. Compos. Mater.*, p. 0021998315618249, 2015.
- [59] S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, and C. Lacabanne, "Dc and ac conductivity of carbon nanotubes-polyepoxy composites," *Macromolecules*, vol. 36, no. 14, pp. 5187–5194, 2003.
- [60] I. T. IJIMA S, "No Tit," *Nature*, vol. 363:603–5, 1991.
- [61] H. Dai, E. W. Wong, and C. M. Lieber, "Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes," *Science (80-. )*, vol. 272, no. 5261, pp. 523–526, Abr. 1996.
- [62] J. D. Wiggins-Camacho and K. J. Stevenson, "Effect of Nitrogen Concentration on Capacitance, Density of States, Electronic Conductivity, and Morphology of N-Doped Carbon Nanotube Electrodes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 44, pp. 19082–19090, Nov. 2009.
- [63] D. Gendron, G. Bubak, L. Ceseracciu, F. Ricciardella, A. Ansaldo, and D. Ricci, "Significant strain and force improvements of single-walled carbon nanotube actuator: A metal chalcogenides approach," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 230, pp. 673–683, Jul. 2016.
- [64] M. Terrones, "SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 419–501, Aug. 2003.
- [65] Nanocyl S.A.; "Nanocyl™ NC7000 series – Product Datasheet – Thin Multi-walled Carbon Nanotubes.," 2009. [Online]. Disponível: <http://www.nanocyl.com>.
- [66] "MULTI WALLED CARBON NANOTUBES." [Online]. Disponível: <https://www.nanoshel.com/multi-walled-carbon-nanotubes/>. [Acessado: 04-Apr-2017].
- [67] A. P. Collins PG, "Nanotubes for electronics," *Sci. Am.*, vol. 283, no. 6, pp. 62–69, 2000.
- [68] I. Kunadian, S. M. Lipka, C. R. Swartz, D. Qian, and R. Andrews,

- “Determination of Carrier Densities of Boron- and Nitrogen-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes Using Mott–Schottky Plots,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 6, p. K110, Jun. 2009.
- [69] X. XIE, Y. MAI, and X. ZHOU, “Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 49, no. 4, pp. 89–112, Maio 2005.
- [70] H. J., *Structure and Properties of Carbon Nanotubes*. 2005.
- [71] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 13, pp. 1899–1912, 2001.
- [72] E. P. Dresselhaus M, Dreselhaus G, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. 1996.
- [73] P. Ayala, R. Arenal, M. Rümmeli, A. Rubio, and T. Pichler, “The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 3, pp. 575–586, Mar. 2010.
- [74] I. Balberg, “Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, no. 12, pp. 1305–1308, Sep. 1987.
- [75] B. V., *Dielectric behavior of heterogeneous systems*. 1967.
- [76] E. K. Sichel, J. I. Gittleman, and P. Sheng, “Transport properties of the composite material carbon-poly(vinyl chloride),” *Phys. Rev. B*, vol. 18, no. 10, pp. 5712–5716, 1978.
- [77] I. Balberg, “Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, no. 12, pp. 1305–1308, 1987.
- [78] A. Ameli, M. Nofar, C. B. Park, P. Pötschke, and G. Rizvi, “Polypropylene/carbon nanotube nano/microcellular structures with high dielectric permittivity, low dielectric loss, and low percolation threshold,” *Carbon N. Y.*, vol. 71, pp. 206–217, 2014.
- [79] J. Marini and R. E. S. Bretas, “Influence of shape and surface modification of nanoparticle on the rheological and dynamic-mechanical properties of polyamide 6 nanocomposites,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 53, no. 7, pp. 1512–1528, 2013.
- [80] L. Berhan and A. M. Sastry, “Modeling percolation in high-aspect-ratio

- fiber systems. I. Soft-core versus hard-core models,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 75, no. 4, pp. 1–8, 2007.
- [81] H. Zhang, Y. Zhou, C. Li, S. Chen, L. Liu, S. Liu, H. Yao, and H. Hou, “Porous nitrogen doped carbon foam with excellent resilience for self-supported oxygen reduction catalyst,” *Carbon N. Y.*, vol. 95, pp. 388–395, 2015.
- [82] J. Tiusanen, D. Vlasveld, and J. Vuorinen, “Review on the effects of injection moulding parameters on the electrical resistivity of carbon nanotube filled polymer parts,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 14, pp. 1741–1752, 2012.
- [83] J.-H. Jeon, J.-H. Lim, K.-M. Kim, X. X. Chen, F. Tao, J. Wang, H. Yang, J. Zou, X. X. Chen, X. Feng, S. Qin, D. Qin, W. T. Ford, D. E. Resasco, and J. E. Herrera, “Fabrication of hybrid nanocomposites with polystyrene and multiwalled carbon nanotubes with well-defined polystyrene via multiple atom transfer radical polymerization,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 19, pp. 4488–4495, Sep. 2009.
- [84] J. YU, N. GROSSIORD, C. KONING, and J. LOOS, “Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 3, pp. 618–623, 2007.
- [85] C. Gao, Z. Guo, J.-H. Liu, and X.-J. Huang, “The new age of carbon nanotubes: an updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors.,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 6, pp. 1948–63, 2012.
- [86] J. Gao, Z. Li, Q. Meng, and Q. Yang, “CNTs/UHMWPE composites with a two-dimensional conductive network,” vol. 62, pp. 3530–3532, 2008.
- [87] J.-C. Huang, “Carbon black filled conducting polymers and polymer blends,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 21, no. 4, pp. 299–313, 2002.
- [88] H. Deng, T. Skipa, R. Zhang, D. Lellinger, E. Bilotti, I. Alig, and T. Peijs, “Effect of melting and crystallization on the conductive network in conductive polymer composites,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 15, pp. 3747–3754, 2009.
- [89] G. Sun, G. Chen, Z. Liu, and M. Chen, “Preparation , crystallization , electrical conductivity and thermal stability of syndiotactic polystyrene /

- carbon nanotube composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 5, pp. 1434–1440, 2009.
- [90] G. Nasti, G. Gentile, P. Cerruti, C. Carfagna, and V. Ambrogi, “Double percolation of multiwalled carbon nanotubes in polystyrene/poly(lactic acid) blends,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 99, pp. 193–203, 2016.
- [91] M. Arjmand and U. Sundararaj, “Effects of Nitrogen Doping on X-band Dielectric Properties of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 32, pp. 17844–17850, 2015.
- [92] N. Calisi, A. Giuliani, M. Alderighi, J. M. Schnorr, T. M. Swager, F. Di, and A. Pucci, “Factors affecting the dispersion of MWCNTs in electrically conducting SEBS nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 6, pp. 1471–1478, 2013.
- [93] P. Costa, J. Silva, A. Ansón-Casaos, M. T. Martinez, M. J. Abad, J. Viana, and S. Lanceros-Mendez, “Effect of carbon nanotube type and functionalization on the electrical, thermal, mechanical and electromechanical properties of carbon nanotube/styrene-butadiene-styrene composites for large strain sensor applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 61, pp. 136–146, 2014.
- [94] J.-H. Jeon, J.-H. Lim, and K.-M. Kim, “Fabrication of hybrid nanocomposites with polystyrene and multiwalled carbon nanotubes with well-defined polystyrene via multiple atom transfer radical polymerization,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 19, pp. 4488–4495, Sep. 2009.
- [95] W. Gomulya, J. Mario, S. Rios, V. Derenskyi, S. Zulkarnaen, S. Jung, M. Fritsch, S. Allard, U. Scherf, M. Cristina, and M. Antonietta, “Effect of temperature on the selection of semiconducting single walled carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 84, pp. 66–73, 2014.
- [96] H. Garate, M. L. Fascio, I. Mondragon, N. B. D. Accorso, and S. Goyanes, “Surfactant-aided dispersion of polystyrene-functionalized carbon nanotubes in a nanostructured poly ( styrene-b-isoprene-b-styrene ) block copolymer,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 10, pp. 2214–2220, 2011.
- [97] Z. Wu, H. Wang, X. Tian, X. Ding, H. Zhou, and X. Ye, “Fabrication and properties of carbon nanotube/styrene-ethylene-butylene- styrene



- composites via a sequential process of (electrostatic adsorption aided dispersion)-plus-(melt mixing),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 9, pp. 1–7, 2014.
- [98] M. Moniruzzaman and K. I. Winey, “Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 16, pp. 5194–5205, 2006.
- [99] N. Grossiord, J. Loos, O. Regev, and C. E. Koning, “Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites,” *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 5, pp. 1089–1099, 2006.
- [100] E. Kymakis, M. M. Stylianakis, G. D. Spyropoulos, E. Stratakis, E. Koudoumas, and C. Fotakis, “Spin coated carbon nanotubes as the hole transport layer in organic photovoltaics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 96, no. 1, pp. 298–301, 2012.
- [101] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, and S. C. Tsang, “Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound,” *Carbon N. Y.*, vol. 34, no. 6, pp. 814–816, 1996.
- [102] L.G. Pedroni, J.R. Araujo, M.I. Felisberti, A.F. Nogueira. Nanocomposites based on MWCNT and styrene–butadiene–styrene block copolymers: Effect of the preparation method on dispersion and polymer–filler interactions. *Composites Science and Technology* 72, pp. 1487–1492, 2012.
- [103] V. Tomer, G. Polizos, E. Manias, and C. A. Randall, “Epoxy-based nanocomposites for electrical energy storage. I: Effects of montmorillonite and barium titanate nanofillers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 7, 2010.
- [104] Z. M. Dang, S. H. Yao, J. K. Yuan, and J. Bai, “Tailored dielectric properties based on microstructure change in batio 3-carbon nanotube/polyvinylidene fluoride three-phase nanocomposites,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 31, pp. 13204–13209, 2010.
- [105] Y. Huang, N. Li, Y. Ma, F. Du, F. Li, X. He, X. Lin, H. Gao, and Y. Chen, “The influence of single-walled carbon nanotube structure on the electromagnetic interference shielding efficiency of its epoxy composites,”

- Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 8, pp. 1614–1621, 2007.
- [106] A. L. Higginbotham, J. J. Stephenson, R. J. Smith, D. S. Killips, L. C. Kempel, and J. M. Tour, “Tunable permittivity of polymer composites through incremental blending of raw and functionalized single-wall carbon nanotubes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 48, pp. 17751–17754, 2007.
- [107] “Permittivity.” [Online]. Available: <http://www.wikiwand.com/en/Permittivity>. [Accessed: 06-Feb-2017].
- [108] P. C. P. Watts, D. R. Ponnampalam, W. K. Hsu, A. Barnes, and B. Chambers, “The complex permittivity of multi-walled carbon nanotube-polystyrene composite films in X-band,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 378, no. 5–6, pp. 609–614, 2003.
- [109] P. Pötschke, S. M. Dudkin, and I. Alig, “Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate—multiwalled carbon nanotube composites,” *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 17, pp. 5023–5030, 2003.
- [110] M. C. Orilall and U. Wiesner, “Block copolymer based composition and morphology control in nanostructured hybrid materials for energy conversion and storage: solar cells, batteries, and fuel cells.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 2, pp. 520–535, 2011.
- [111] M. J. Robb, L. A. Connal, B. F. Lee, N. A. Lynda, and C. J. Hawker, “Functional block copolymer nanoparticles: toward the next generation of delivery vehicles,” *Polym. Chem.*, vol. 3, pp. 1618–1628, 2012.
- [112] R. J. Spontak and N. P. Patel, “Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 5, no. 5–6, pp. 333–340, 2000.
- [113] P. . Visakh, T. Sabu, K. C. Arup, and A. P. Mathew, *Advances in Elastomers I*, vol. 11. 2013.
- [114] E. N. Peters, “Plastics: Thermoplastics, Thermosets, and Elastomers,” *Handb. Mater. Sel.*, pp. 335–355, 2007.
- [115] S. B. Darling, “Directing the self-assembly of block copolymers,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 32, no. 10. pp. 1152–1204, 2007.
- [116] A. H. Hofman, M. Reza, J. Ruokolainen, and K. Loos, “Hierarchical Self-Assembly of Symmetric Supramolecular Double- Comb Diblock

Copolymers: a Comb Density Study,” 2014.

- [117] T. N. Hoheisel, K. Hur, and U. B. Wiesner, “Block copolymer-nanoparticle hybrid self-assembly,” *Progress in Polymer Science*, vol. 40, no. 1. pp. 3–32, 2015.
- [118] W. Lee, S. Y. Lee, X. Zhang, O. Rabin, and R. M. Briber, “Hexagonally ordered nanoparticles templated using a block copolymer film through Coulombic interactions.,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 4, p. 045305, 2013.
- [119] Y. Zhuang, L. Wang, and J. Lin, “Hierarchical Nanostructures Self-Assembled from Diblock Copolymer / Homopolymer Blends with Supramolecular Interactions,” pp. 7550–7560, 2011.
- [120] Y. Mai, A. Eisenberg, and A. Eisenberg, “Self-assembly of block copolymers,” *Chem Soc Rev*, no. 2011, pp. 5969–5985, 2012.
- [121] G. E. S. Toombes, “STRUCTURAL STUDIES OF BLOCK COPOLYMER AND BLOCK COPOLYMER/ALUMINOSILICATE MATERIALS,” Cornell University, 2007.
- [122] M. W. Matsen and R. B. Thompson, “Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts,” *J. Chem. Phys.*, vol. 111, no. 15, pp. 7139–7146, 1999.
- [123] N. Sakamoto, T. Hashimoto, C. D. Han, D. Kim, and N. Y. Vaidya, “Order-Order and Order-Disorder Transitions in a Polystyrene-block-Polyisoprene-block-Polystyrene Copolymer,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 96, pp. 1621–1632, 1997.
- [124] C. Shin, D. Y. Ryu, J. Huh, J. H. Kim, and K. W. Kim, “Order-to-order transitions of block copolymer in film geometry,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 6, pp. 2157–2160, 2009.
- [125] T. A. Shefelbine, M. E. Vigild, M. W. Matsen, D. A. Hajduk, M. A. Hillmyer, E. L. Cussler, and F. S. Bates, “Core-shell gyroid morphology in a poly(isoprene-block-styrene-block-dimethylsiloxane) triblock copolymer,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 37, pp. 8457–8465, 1999.
- [126] B. Chu and B. S. Hsiao, “Small-angle X-ray scattering of polymers,” *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 6, pp. 1727–1761, 2001.

- [127] N. Sakamoto, T. Hashimoto, C. D. Han, D. Kim, and N. Y. Vaidya, "Effect of Addition of a Neutral Solvent on the Order–Order and Order–Disorder Transitions in a Polystyrene- block -polyisoprene- block -polystyrene Copolymer," *Macromolecules*, vol. 30, no. 18, pp. 5321–5330, 1997.
- [128] K. E. Sohn, K. Kojio, B. C. Berry, A. Karim, R. C. Coffin, G. C. Bazan, E. J. Kramer, M. Sprung, and J. Wang, "Surface effects on the thin film morphology of block copolymers with bulk order-order transitions," *Macromolecules*, vol. 43, no. 7, pp. 3406–3414, 2010.
- [129] F. H. Schacher, P. A. Rugar, and I. Manners, "Functional block copolymers: Nanostructured materials with emerging applications," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 32, pp. 7898–7921, 2012.
- [130] S. Inukai, K. Niihara, T. Noguchi, H. Ueki, A. Magario, E. Yamada, S. Inagaki, and M. Endo, "Preparation and Properties of Multiwall Carbon Nanotubes/Polystyrene-Block-Polybutadiene-Block-Polystyrene Composites," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 13, pp. 8016–8022, 2011.
- [131] M. R. Bockstaller, R. A. Mickiewicz, and E. L. Thomas, "Block copolymer nanocomposites: Perspectives for tailored functional materials," *Advanced Materials*, vol. 17, no. 11, pp. 1331–1349, 2005.
- [132] A. Nikoubashman, R. A. Register, and A. Z. Panagiotopoulos, "Sequential domain realignment driven by conformational asymmetry in block copolymer thin films," *Macromolecules*, vol. 47, no. 3, pp. 1193–1198, 2014.
- [133] J. Wang, W. Li, and J. Zhu, "Encapsulation of inorganic nanoparticles into block copolymer micellar aggregates: Strategies and precise localization of nanoparticles," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 55, no. 5, pp. 1079–1096, 2014.
- [134] B. Sarkar and P. Alexandridis, "Block copolymer-nanoparticle composites: Structure, functional properties, and processing," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 40, pp. 33–62, 2014.
- [135] V. Kalra, J. Lee, J. H. Lee, S. G. Lee, M. Marquez, U. Wiesner, and Y. L. Joo, "Controlling nanoparticle location via confined assembly in

- electrospun block copolymer nanofibers,” *Small*, vol. 4, no. 11, pp. 2067–2073, 2008.
- [136] P. Kohn, S. K. Pathak, M. Stefik, C. Ducati, U. Wiesner, U. Steiner, and S. Guldin, “Low temperature crystallisation of mesoporous TiO<sub>2</sub>,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 21, p. 10518, 2013.
- [137] Vinicius Galhard Grassi, “Bioblendas de PLLA e HIPS compatibilizadas por copolímero PS-b-PLA obtido via ATRP,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
- [138] Y. W. Kim, D. K. Lee, K. J. Lee, and J. H. Kim, “Single-step synthesis of proton conducting poly(vinylidene fluoride) (PVDF) graft copolymer electrolytes,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 3, pp. 932–939, 2008.
- [139] G. Moad, B. E. Rizzardo, and S. H. T. A, “Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Second Update,” pp. 1402–1472, 2009.
- [140] Z. Zhang, S. Ying, and Z. Shi, “Synthesis of fluorine-containing block copolymers via ATRP. 1. Synthesis and characterization of PSt-PVDF-PSt triblock copolymers,” *Polymer (Guildf)*., vol. 40, no. 5, pp. 1341–1345, 1998.
- [141] E. Beyou, S. Akbar, P. Chaumont, and P. Cassagnau, “Polymer nanocomposites containing functionalised multiwalled carbon nanoTubes: a particular attention to polyolefin based materials,” in *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*, 2013, pp. 77–115.
- [142] S. Qin, D. Qin, W. T. Ford, D. E. Resasco, and J. E. Herrera, “Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Polystyrene via Grafting to and Grafting from Methods,” pp. 752–757, 2004.
- [143] T. Matrab, M. Mayne, G. Deniau, J. Boudou, M. M. Chehimi, and M. Delamar, “Atom transfer radical polymerization ( ATRP ) initiated by aryl diazonium salts: a new route for surface modification of multiwalled carbon nanotubes by tethered polymer chains,” vol. 287, pp. 217–221, 2006.
- [144] C. Schüll and H. Frey, “Grafting of hyperbranched polymers: From unusual complex polymer topologies to multivalent surface

- functionalization,” *Polym. (United Kingdom)*, vol. 54, no. 21, pp. 5443–5455, 2013.
- [145] P. Hierzenberger, S. Hild, S. Beuermann, and R. Vukic, “Functionalization of Carbon Black Nanoparticles with Poly ( vinylidene fluoride ),” vol. 48, pp. 4847–4854, 2010.
- [146] A. Praharaj, D. Behera, P. Rath, T. K. Bastia, and A. K. Rout, “BisGMA-polyvinylpyrrolidone blend based nanocomposites reinforced with chitosan grafted f-multiwalled carbon nanotubes,” *Results Phys.*, vol. 5, pp. 158–167, 2015.
- [147] J. Han and C. Gao, “Functionalization of carbon nanotubes and other nanocarbons by azide chemistry,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 213–226, 2010.
- [148] P. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, and J. Kim, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites : A review.”
- [149] J. Albuerne, A. Boschetti-de-Fierro, C. Abetz, D. Fierro, and V. Abetz, “Block copolymer nanocomposites based on multiwall carbon nanotubes: Effect of the functionalization of multiwall carbon nanotubes on the morphology of the block copolymer,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 13, no. 8, pp. 803–810, 2011.
- [150] S. K. Yadav, S. S. Mahapatra, J. W. Cho, and J. Y. Lee, “Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes with Poly ( styrene- b - ( ethylene- co -butylene ) - b -styrene ) by Click Coupling,” no. Iv, pp. 11395–11400, 2010.
- [151] X. Guan, Y. Zhang, H. Li, and J. Ou, “Sensors and Actuators A : Physical PZT / PVDF composites doped with carbon nanotubes,” *Sensors Actuators A. Phys.*, vol. 194, pp. 228–231, 2013.
- [152] T. L. S. Silva, S. Morales-torres, J. L. Figueiredo, and A. M. T. Silva, “Multi-walled carbon nanotube / PVDF blended membranes with sponge- and finger-like pores for direct contact membrane distillation,” *DES*, vol. 357, pp. 233–245, 2015.
- [153] J. Bernal-martínez, A. Seseña-rub, R. Godínez-fernández, and A. Aguilar-

- elguezabal, "Microelectronic Engineering Electrodes made of multi-wall carbon nanotubes on PVDF- filters have low electrical resistance and are able to record electrocardiograms in humans," vol. 166, pp. 10–14, 2016.
- [154] A. Mokrini, M. A. Huneault, and P. Gerard, "Partially fluorinated proton exchange membranes based on PVDF-SEBS blends compatibilized with methylmethacrylate block copolymers," *J. Memb. Sci.*, vol. 283, no. 1–2, pp. 74–83, 2006.
- [155] V. S. D. Voet, G. Brinke, and K. Loos, "Well-Defined Copolymers Based on Poly ( vinylidene fluoride ): From Preparation and Phase Separation to Application," pp. 2861–2877, 2014.
- [156] B. Vincent S. D. Voet, a Martijn Tichelaar, a Stefania Tanase and b G. ten B. and K. L. Marjo C. Mittelmeijer-Hazeleger, "Poly(vinylidene fluoride)/nickel nanocomposites from semicrystalline block copolymer precursors," *Nanoscale*, vol. 5, no. 207890, p. 184, 2013.
- [157] M. Meldal, "Polymer 'clicking' by CuAAC reactions," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 29, no. 12–13. pp. 1016–1051, 2008.
- [158] R. Vuki Cevi, U. Schwadtke, S. Schmücker, P. Schäfer, D. Kuckling, and S. Beuermann, "Alkyne–azide coupling of tailored poly(vinylidene fluoride) and polystyrene for the synthesis of block copolymers," *Polym. Chem.*, vol. 3, pp. 409–414, 2012.
- [159] I. Kim, D. H. Baik, and Y. G. Jeong, "Structures , Electrical , and Dielectric Properties of PVDF-Based Nanocomposite Films Reinforced with Neat Multi-Walled Carbon Nanotube," vol. 20, no. 9, pp. 920–927, 2012.
- [160] R. Ram, M. Rahaman, and D. Khastgir, "Composites : Part A Electrical properties of polyvinylidene fluoride ( PVDF )/ multi-walled carbon nanotube ( MWCNT ) semi-transparent composites : Modelling of DC conductivity," *Compos. PART A*, vol. 69, pp. 30–39, 2015.
- [161] J. F. Hester, P. Banerjee, Y. Y. Won, A. Akthakul, M. H. Acar, and A. M. Mayes, "ATRP of amphiphilic graft copolymers based on PVDF and their use as membrane additives," *Macromolecules*, vol. 35, no. 20, pp. 7652–7661, 2002.
- [162] H. Li, F. Cheng, A. M. Duft, and A. Adronov, "Supporting Information

- Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes With Well-Defined Polystyrene by ' Click ' Coupling," pp. 1–6.
- [163] P. Hou, C. Liu, and H. Cheng, "Purification of carbon nanotubes," vol. 6, 2013.
- [164] A. G. De Souza Filho and S. B. Fagan, "Funcionalização de nanotubos de carbono," *Química Nova*, vol. 30, no. 7. pp. 1695–1703, 2007.
- [165] G. Ovejero, P. Pérez, M. D. Romero, I. Díaz, and E. Díez, "Short communication SEBS triblock copolymer – solvent interaction parameters from inverse gas chromatography measurements," *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 2, pp. 590–594, 2009.
- [166] A. F. M. Barton, *CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*. 1990.
- [167] C. J. S. V, *Ciência dos polímeros*. 2007.
- [168] C. M. White, R. Banks, I. Hamerton, and J. F. Watts, "Characterisation of commercially CVD grown multi-walled carbon nanotubes for paint applications," *Prog. Org. Coatings*, vol. 90, pp. 44–53, 2016.
- [169] E. A. González, M. Gulppi, M. A. Páez, and J. H. Zagal, "O<sub>2</sub> reduction on electrodes modified with nitrogen doped carbon nanotubes synthesized with different metal catalysts," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 64, pp. 119–129, Apr. 2016.
- [170] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes," *Phys. Rep.*, vol. 409, no. 2, p. 47, 2005.
- [171] L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. A. Kinloch, I. P. Asanov, A. G. Kurennya, A. G. Kudashov, X. Chen, and H. Song, "Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes," *Phys. status solidi*, vol. 245, no. 10, pp. 1971–1974, Oct. 2008.
- [172] K. Chizari and U. Sundararaj, "The effects of catalyst on the morphology and physicochemical properties of nitrogen-doped carbon nanotubes," *Mater. Lett.*, vol. 116, pp. 289–292, Feb. 2014.
- [173] E. M. M. Ibrahim, V. O. Khavrus, A. Leonhardt, S. Hampel, S. Oswald, M. H. Rummeli, and B. Büchner, "Synthesis, characterization, and electrical



- properties of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes with different nitrogen content,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 19, no. 10, pp. 1199–1206, Oct. 2010.
- [174] P.-X. Hou, H. Orikasa, T. Yamazaki, K. Matsuoka, A. Tomita, N. Setoyama, Y. Fukushima, and T. Kyotani, “Synthesis of Nitrogen-Containing Microporous Carbon with a Highly Ordered Structure and Effect of Nitrogen Doping on H<sub>2</sub>O Adsorption,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 20, pp. 5187–5193, Oct. 2005.
- [175] T. Sharifi, G. Hu, X. Jia, and T. Wågberg, “Formation of active sites for oxygen reduction reactions by transformation of nitrogen functionalities in nitrogen-doped carbon nanotubes,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 10, pp. 8904–12, Oct. 2012.
- [176] K. Chizari, A. Vena, L. Laurentius, and U. Sundararaj, “The effect of temperature on the morphology and chemical surface properties of nitrogen-doped carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 68, pp. 369–379, Mar. 2014.
- [177] C. H. See and A. T. Harris, “A Review of Carbon Nanotube Synthesis via Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. Figura 1, pp. 997–1012, 2007.
- [178] A. C. Dupuis, “The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes-a review,” *Progress in Materials Science*, vol. 50, no. 8. pp. 929–961, 2005.
- [179] A. Magrez, J. W. Seo, R. Smajda, M. Mionić, and L. Forró, “Catalytic CVD synthesis of carbon nanotubes: Towards high yield and low temperature growth,” *Materials*, vol. 3, no. 11. pp. 4871–4891, 2010.
- [180] R.P. Silvy, “Method of Synthesising a Support Catalyst for the Production of Carbon Nanotubes,” 20080213160, 2008.
- [181] R.P. Silvy, “Catalyst System for a Multi-Walled Carbon Nanotube Production Process,” 20080206125, 2008.
- [182] L. M. H. Hocke, R. Weber, O.F.-k. Schlüter, V. Michele, “Production Of Carbon Nanotubes,” 20130039839, 2013.
- [183] Q. Zhang, J. Q. Huang, M. Q. Zhao, W. Z. Qian, and F. Wei, “Carbon nanotube mass production: Principles and processes,” *ChemSusChem*,

- vol. 4, no. 7. pp. 864–889, 2011.
- [184] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, and V. Meunier, “Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 8, pp. 2581–2602, 2011.
- [185] A. M. F. Lima, A. W. Musumeci, H. W. Liu, E. R. Waclawik, and G. G. Silva, “Purity evaluation and influence of carbon nanotube on carbon nanotube/graphite thermal stability,” in *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, vol. 97, no. 1, pp. 257–263.
- [186] O. M. Dunens, K. J. Mackenzie, and A. T. Harris, “Synthesis of multiwalled carbon nanotubes on fly ash derived catalysts,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 20, pp. 7889–7894, 2009.
- [187] G. Wu, L. Zhou, E. Ou, Y. Xie, Y. Xiong, and W. Xu, “Preparation and properties of hydroxylated styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites via covalent bond,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 20, pp. 5280–5286, 2010.
- [188] M. Suzuki and C. A. Wilkie, “The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 47, no. 2, pp. 217–221, 1995.
- [189] L. G. Pedroni, J. R. Araujo, M. I. Felisberti, and A. F. Nogueira, “Nanocomposites based on MWCNT and styrene–butadiene–styrene block copolymers: Effect of the preparation method on dispersion and polymer–filler interactions,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 13, pp. 1487–1492, Aug. 2012.
- [190] L. Lu, Z. Zhou, Y. Zhang, S. Wang, and Y. Zhang, “Reinforcement of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer by multi-walled carbon nanotubes via melt mixing,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 13, pp. 2621–2627, 2007.
- [191] I. Balberga, D. Azulay, Y. Goldstein, J. Jedrzejewski, G. Ravid, and E. Savir, “The percolation staircase model and its manifestation in composite materials,” *European Physical Journal B*, vol. 86, no. 10. 2013.
- [192] J. G. Meier, C. Crespo, J. L. Pelegay, P. Castell, R. Sainz, W. K. Maser, and A. M. Benito, “Processing dependency of percolation threshold of

- MWCNTs in a thermoplastic elastomeric block copolymer,” *Polymer (Guildf)*., vol. 52, no. 8, pp. 1788–1796, Apr. 2011.
- [193] A. B. Oskouyi, U. Sundararaj, and P. Mertiny, “Tunneling Conductivity and Piezoresistivity of Composites Containing Randomly Dispersed Conductive Nano-Platelets,” *Materials (Basel)*., vol. 7, pp. 2501–2521, 2014.
- [194] B. E. Kilbride, J. N. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet, M. Cadek, A. Drury, S. Hutzler, S. Roth, and W. J. Blau, “Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 7, pp. 4024–4030, 2002.
- [195] F. Kremer and A. Schönhal, “Broadband Dielectric Spectroscopy,” in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, 2003, p. 729.
- [196] Z. Rimska, V. Křuesálek, and J. Špaček, “AC conductivity of carbon fiber–polymer matrix composites at the percolation threshold,” *Polymer composites*, vol. 23, no. 1, pp. 95–103, 2002.
- [197] M. Connor, S. Roy, T. Ezquerra, and F. Baltá Calleja, “Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 4, pp. 2286–2294, 1998.
- [198] C. R. Martins, C. P. L. Rubinger, L. C. Costa, and R. M. Rubinger, “Dielectric properties of ternary melt processed blends,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 47–51, pp. 5323–5325, 2008.
- [199] J. C. Dyre, “The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids,” *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 5, pp. 2456–2468, 1988.
- [200] Z. M. Dang, L. Z. Fan, Y. Shen, and C. W. Nan, “Dielectric behavior of novel three-phase MWNTs/BaTiO<sub>3</sub>/PVDF composites,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 103, no. 2, pp. 140–144, 2003.
- [201] M. H. Al-Saleh and S. Abdul Jawad, “Graphene Nanoplatelet–Polystyrene Nanocomposite: Dielectric and Charge Storage Behaviors,” *J. Electron. Mater.*, vol. 45, no. 7, pp. 3532–3539, 2016.
- [202] H. Liu, Y. Shen, Y. Song, C.-W. Nan, Y. Lin, and X. Yang, “Carbon Nanotube Array/Polymer Core/Shell Structured Composites with High

- Dielectric Permittivity, Low Dielectric Loss, and Large Energy Density,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 43, pp. 5104–5108, 2011.
- [203] Y. Shen, Y. Lin, and C. W. Nan, “Interfacial effect on dielectric properties of polymer nanocomposites filled with core/shell-structured particles,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 14, pp. 2405–2410, 2007.
- [204] A. K. Kota, B. H. Cipriano, M. K. Duesterberg, A. L. Gershon, D. Powell, S. R. Raghavan, and H. A. Bruck, “Electrical and rheological percolation in polystyrene/MWCNT nanocomposites,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 20, pp. 7400–7406, 2007.
- [205] C. A. G. Beatrice, M. C. Branciforti, R. M. V. Alves, and R. E. S. Bretas, “Rheological, mechanical, optical, and transport properties of blown films of polyamide 6/residual monomer/montmorillonite nanocomposites,” *J. of Applied Polymer Sci.*, vol. 116, pp. 3581–3592, 2010.
- [206] Q. Zhang, F. Fang, X. Zhao, Y. Li, M. Zhu, and D. Chen, “Use of dynamic rheological behavior to estimate the dispersion of carbon nanotubes in carbon nanotube/polymer composites,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 40, pp. 12606–12611, 2008.
- [207] F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, and K. I. Winey, “Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 24, pp. 9048–9055, 2004.
- [208] S. Abbasi, P. J. Carreau, A. Derdouri, and M. Moan, “Rheological properties and percolation in suspensions of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate,” *Rheol. Acta*, vol. 48, no. 9, pp. 943–959, 2009.
- [209] P. Huang, J. X. Zheng, S. Leng, R. M. Van Horn, K. U. Jeong, Y. Guo, R. P. Quirk, S. Z. D. Cheng, B. Lotz, E. L. Thomas, and B. S. Hsiao, “Poly(ethylene oxide) crystal orientation changes in an inverse hexagonal cylindrical phase morphology constructed by a poly(ethylene oxide)-block-polystyrene diblock copolymer,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 3, pp. 526–534, 2007.
- [210] M. Gültner, A. Göldel, and P. Pötschke, “Tuning the localization of functionalized MWCNTs in SAN/PC blends by a reactive component,”

- Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 1, pp. 41–48, 2011.
- [211] C. Su, L. Xu, C. Zhang, and J. Zhu, “Selective location and conductive network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate/poly(vinylidene fluoride) blends,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 7, pp. 1016–1021, 2011.
- [212] Y. Wang, R. Song, Y. Li, and J. Shen, “Understanding tapping-mode atomic force microscopy data on the surface of soft block copolymers,” *Surf. Sci.*, vol. 530, no. 3, pp. 136–148, May 2003.
- [213] R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voigt-Martin, and L. Leibler, “Morphology and Thermodynamics of Symmetric Poly ( A-block-B-block-C ) Triblock Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 28, pp. 3080–3091, 1995.
- [214] M. W. Matsen, “Equilibrium behavior of asymmetric ABA triblock copolymer melts,” *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 13, pp. 5539–5544, 2000.
- [215] V. Mishra, G. H. Fredrickson, and E. J. Kramer, “SCFT simulations of an order-order transition in thin films of diblock and triblock copolymers,” *Macromolecules*, vol. 44, no. 13, pp. 5473–5480, 2011.
- [216] G. Kim and M. Libera, “Morphological Development in Solvent-Cast Polystyrene–Polybutadiene–Polystyrene (SBS) Triblock Copolymer Thin Films,” *Macromolecules*, vol. 31, no. 8, pp. 2569–2577, 1998.
- [217] A. Knoll, A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, and R. Magerle, “Phase behavior in thin films of cylinder-forming block copolymers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 3, pp. 355011–355014, 2002.
- [218] A.-V. Ruzette and L. Leibler, “Block copolymers in tomorrow’s plastics,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 19–31, 2005.
- [219] C.-I. Huang and T. P. Lodge, “Self-Consistent Calculations of Block Copolymer Solution Phase Behavior,” *Macromolecules*, vol. 31, no. 11, pp. 3556–3565, 1998.
- [220] M. W. Matsen, “Phase Behavior of Block Copolymer/Homopolymer Blends,” *Macromolecules*, vol. 28, no. 17, pp. 5765–5773, 1995.
- [221] Q. Zhang, O. K. C. Tsui, B. Du, F. Zhang, T. Tang, and T. He,

- “Observation of inverted phases in poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) triblock copolymer by solvent-induced order-disorder phase transition,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 26, pp. 9561–9567, 2000.
- [222] Q. Zhang, Y. M. Li, Y. Gu, R. M. Dorin, and U. Wiesner, “Tuning substructure and properties of supported asymmetric triblock terpolymer membranes,” *Polymer (United Kingdom)*, 2016.
- [223] N. Sota, K. Saijo, H. Hasegawa, T. Hashimoto, Y. Amemiya, and K. Ito, “Directed self-assembly of block copolymers into twin BCC-sphere: Phase transition process from aligned hex-cylinder to BCC-sphere induced by a temperature jump between the two equilibrium phases,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 6, pp. 2298–2316, 2013.
- [224] P. Georgopoulos, U. A. Handge, C. Abetz, and V. Abetz, “Influence of block sequence and molecular weight on morphological, rheological and dielectric properties of weakly and strongly segregated styrene-isoprene triblock copolymers,” *Polym. (United Kingdom)*, pp. 1–17, 2015.
- [225] F. Wode, L. Tzounis, M. Kirsten, M. Constantinou, P. Georgopoulos, S. Rangou, N. E. Zafeiropoulos, A. Avgeropoulos, and M. Stamm, “Selective localization of multi-wall carbon nanotubes in homopolymer blends and a diblock copolymer. Rheological orientation studies of the final nanocomposites,” *Polym. (United Kingdom)*, vol. 53, no. 20, pp. 4438–4447, 2012.
- [226] L. Fang, M. Wei, Y. Shang, Lady Jimenez, D. Kazmer, C. Barry, and J. Mead, “Surface morphology alignment of block copolymers induced by injection molding,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 24, pp. 5837–5845, 2009.
- [227] F. de G. Joanna Stasiaka, Jacob Bruberta, Marta Serrania, Sukumaran Nairb and M. L. C. and G. D. Moggridgea, “A BIO-INSPIRED MICROSTRUCTURE INDUCED BY SLOW INJECTION MOULDING OF CYLINDRICAL BLOCK COPOLYMERS,” *Soft Matter*, 2014.
- [228] J. Guo, Y. Liu, R. Prada-silvy, Y. Tan, S. Azad, B. P. Grady, B. Krause, and P. Petra, “Aspect Ratio Effects of Multi-walled Carbon Nanotubes on Electrical , Mechanical , and Thermal Properties of Polycarbonate /

- MWCNT Composites,” no. 1, pp. 73–83, 2014.
- [229] S. Y. Fu, Z. K. Chen, S. Hong, and C. C. Han, “The reduction of carbon nanotube (CNT) length during the manufacture of CNT/polymer composites and a method to simultaneously determine the resulting CNT and interfacial strengths,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 14, pp. 3192–3200, 2009.
- [230] V. S. D. Voet, G. O. R. Alberda van Ekenstein, N. L. Meereboer, A. H. Hofman, G. ten Brinke, and K. Loos, “Double-crystalline PLLA-b-PVDF-b-PLLA triblock copolymers: preparation and crystallization,” *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 7, pp. 2219–2230, 2014.
- [231] L. Jiang, L. Gao, and J. Sun, “Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 260, no. 1, pp. 89–94, 2003.
- [232] Robert m. silverstein, *Spectrometric identification of organic compounds*, 7<sup>o</sup>Edição ed. .
- [233] Y. Z. Lan Lu, Haiyang Yu, Shifeng Wang and State, “Thermal Degradation Behavior of Styrene-Butadiene- Styrene Tri-Block Copolymer/Multiwalled Carbon Nanotubes Composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 21, no. 7, pp. 449–456, 2009.
- [234] S. Kuester, G. M. O. Barra, J. C. Ferreira, B. G. Soares, and N. R. Demarquette, “Electromagnetic interference shielding and electrical properties of nanocomposites based on poly (styrene-b-ethylene-ran-butylene-b-styrene) and carbon nanotubes,” *Eur. Polym. J.*, vol. 77, pp. 43–53, 2016.
- [235] Y. Li and H. Shimizu, “Toward a Stretchable, Elastic, and Electrically Conductive Nanocomposite: Morphology and Properties of Poly[styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene]/Multiwalled Carbon Nanotube Composites Fabricated by High-Shear Processing,” *Macromolecules*, vol. 42, pp. 2587–2593, 2009.
- [236] T.-Y. T. Yu-An Li, “Enhancing the Electrical Conductivity of Carbon-Nanotube-Based Transparent Conductive Films Using Functionalized Few-Walled Carbon Nanotubes Decorated with Palladium Nanoparticles

as Fillers.” .

- [237] H. Tantang, J. Y. Ong, C. L. Loh, X. Dong, P. Chen, Y. Chen, X. Hu, L. P. Tan, and L. J. Li, “Using oxidation to increase the electrical conductivity of carbon nanotube electrodes,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 7, pp. 1867–1870, 2009.
- [238] C. H. Lau, R. Cervini, S. R. Clarke, M. G. Markovic, J. G. Matison, S. C. Hawkins, C. P. Huynh, and G. P. Simon, “The effect of functionalization on structure and electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 10, pp. 77–88, 2008.
- [239] S. B. Radovan Vuki cevi, Ivana Vukovic, “Poly(vinylidene fluoride)-functionalized single-walled carbon nanotubes for the preparation of composites with improved conductivity,” pp. 2261–2265, 2012.
- [240] C. M. Voge, J. Johns, M. Raghavan, M. D. Morris, and J. P. Stegemann, “Wrapping and dispersion of multiwalled carbon nanotubes improves electrical conductivity of protein-nanotube composite biomaterials,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 101 A, no. 1, pp. 231–238, 2013.
- [241] A. RODRIGUES, J. MARINI, R. E. S. BRETAS, S. V. CANEVAROLO, B. de M. CARVALHO, and L. A. PINHEIRO, “Effect of compatibilization and reprocessing on the isothermal crystallization kinetics of polypropylene/wood flour composites,” *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 23, no. 3, pp. 312–319, 2013.
- [242] Z. Hu, Q. Shao, X. Xu, D. Zhang, and Y. Huang, “Surface initiated grafting of polymer chains on carbon nanotubes via one-step cycloaddition of diarylcarbene,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 142, pp. 294–301, 2017.
- [243] B. Jiang, T. Zhang, L. Zhao, and Y. Huang, “Interfacially reinforced carbon fiber composites by grafting modified methylsilicone resin,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 140, pp. 39–45, 2017.
- [244] H. W. Gibson, H. C. Dorn, T. E. Long, and M. A. Flack, “Novel Approaches To The Synthesis of Clicked Block Copolymers in partial fulfillment,” p. 75, 2010.
- [245] C. Boyer, D. Valade, L. Sauguet, B. Ameduri, and B. Boutevin, “Iodine Transfer Polymerization (ITP) of Vinylidene Fluoride (VDF). influence of



- the defect of VDF chaining on the control of ITP,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 25, pp. 10353–10362, 2005.
- [246] D. Valade, C. Boyer, B. Ameduri, and B. Boutevin, “Poly ( vinylidene fluoride ) - b -poly ( styrene ) Block Copolymers by Iodine Transfer Polymerization ( ITP ): Synthesis , Characterization , and Kinetics of ITP,” *Macromolecules*, vol. 39, pp. 8639–8651, 2006.
- [247] M. Arjmand and U. Sundararaj, “Impact of BaTiO<sub>3</sub> as insulative ferroelectric barrier on the broadband dielectric properties of MWCNT/PVDF nanocomposites,” *Polym. Compos.*, vol. 37, no. 1, pp. 299–304, Jan. 2016.