



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Hector Gabriel Vieira Nunes

Preparação de compósitos com
nanopartículas de carbono



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Hector Gabriel Vieira Nunes

Preparação de compósitos com
nanopartículas de carbono

Tese de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professora Doutora Maria Conceição Jesus Rego Paiva
Professor Doutor José António Colaço Gomes Covas

DECLARAÇÃO

Nome: Hector Gabriel Vieira Nunes

Correio electrónico: hectorvinunes@gmail.com

Tlm.: 927712115

Número do Bilhete de Identidade: 13804691

Título da dissertação: Preparação de compósitos com nanopartículas de carbono

Ano de conclusão: 2013

Orientadores: Maria Conceição Jesus Rego Paiva

José António Colaço Gomes Covas

Designação do Mestrado:

Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Área de Especialização: Engenharia de Materiais

Escola: Escola de Engenharia

Departamento: Departamento de engenharia de polímeros

1. É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

2. É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA DISSERTAÇÃO (indicar, caso tal seja necessário, nº máximo de páginas, ilustrações, gráficos, etc.), APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

3. De acordo com a legislação em vigor, não é permitida a reprodução de qualquer parte desta dissertação

Guimarães, ___ / ___ / _____

Assinatura: _____

Agradecimentos

A realização desta dissertação de mestrado contou com importantes apoios e incentivos sem os quais não teria sido possível a concretização desta fase. Estarei sempre grato a todos os que estiveram ao meu lado durante esta etapa da minha vida.

A Professora Doutora Conceição Paiva pela sua orientação, total apoio, total disponibilidade, pelo conhecimento que transmitiu, pelas opiniões e críticas, total colaboração no solucionar de todos os desafios que surgiram ao longo do trabalho.

Ao Professor Doutor José António Covas pela sua orientação, pelo apoio e pelo conhecimento transmitido que foi crucial para a realização deste trabalho. Por todo o tempo disponibilizado e pela disponibilidade na resolução de todos os problemas.

A todo o grupo docente do Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais pelo conhecimento transmitido que foi a base sólida na qual foi assente este trabalho.

A universidade do Minho que nos últimos cinco anos foi a minha casa e onde passei grandes momentos.

Ao Gabinete de Ensino Superior e a Secretaria Regional da Educação e Recursos Humanos da Região Autónoma da Madeira agradeço o apoio financeiro e a disponibilidade mostrada ao longo destes cinco anos, sem eles este percurso não teria sido possível.

A Câmara Municipal da Ponta do Sol pelo apoio financeiro fornecido ao longo deste percurso, apoio importante nesta etapa.

A minha família pelo apoio incondicional que me deram ao longo destes anos. Em especial a minha mãe pelo exemplo de força e dedicação. As minhas irmã e irmão pelas palavras de alento e pelos conselhos sempre uteis.

As minhas colegas de laboratório, Eunice Cunha e Jordana Gonçalves pela força, companheirismo, ajuda e paciência que mostraram ao longo deste trabalho.

Aos meus amigos que estiveram ao meu lado e que tiveram a paciência de me ouvir. Em especial a Ana Cristina Olival, Ana Afonso, Andreia Lima, Catarina Oliveira, Maria João Macedo e Carla Cortez.

Resumo

O processamento de nanocompósitos de matriz polimérica é uma matéria que tem sido objeto de estudo devido ao potencial de aplicação destes materiais. A principal dificuldade na obtenção de compósitos com nanopartículas com excelentes propriedades está associada à tendência que os nanomateriais têm para se aglomerar, e consequente dificuldade em dispersar em polímeros fundidos. Esta dissertação visa estudar um equipamento de mistura protótipo, designado por micromisturador. O micromisturador é um equipamento que é acoplado a um reómetro capilar, sendo formado por um canal aquecido que pode ser preenchido com anéis de diferentes diâmetros. Fazendo passar polímero fundido através do canal munido de anéis com diâmetros diferentes colocados alternadamente é possível gerar um fluxo extensional no fundido. O fluxo extensional gerado pela convergência e divergência do material dentro do micromisturador poderá promover a dispersão de nanomateriais que se pretendam misturar no polímero.

A primeira fase do estudo incidiu sobre a caracterização do micromisturador, medindo as pressões geradas sobre polímero e nanocompósitos quando utilizadas diferentes combinações de anéis. O estudo foi realizado usando polipropileno, e propileno com nanotubos de carbono ou com grafites exfoliadas.

Na segunda fase foi estudada a evolução da dispersão de nanotubos de carbono à medida que o fundido avança ao longo do micromisturador. O impacto da evolução da dispersão nas propriedades elétricas dos nanocompósitos produzidos foi outro ponto de estudo. Foi analisado também o impacto da funcionalização dos nanotubos de carbono sobre a interface polímero/nanoreforço e o efeito desta alteração na dispersão dos nanotubos. Este estudo foi efetuado para diferentes composições de polímero/nanoreforço. Os compósitos foram analisados por microscopia ótica, microscopia eletrónica de varrimento e medição da constante dielétrica. Todo o estudo morfológico foi realizado tanto para amostras recolhidas ao longo do percurso do fundido, dentro do micromisturador, assim como para os filamentos recolhidos no final do processo.

O estudo concluiu que a adição de conjuntos de anéis no micromisturador tem um efeito aditivo na geração de pressões. A dispersão aumenta com o número de anéis incluídos no micromisturador. A interface polímero/nanoreforço melhora com a funcionalização tendo um impacto visível sobre a dispersão dos nanotubos de carbono.

Abstract

Polymer nanocomposites are expected to present excellent properties, and thus to have a wide range of potential application. The main obstacle for obtaining nanocomposites with excellent properties is associated with the fact that nanoparticles tend to agglomerate and are difficult to disperse in polymer melts. This thesis studies a prototype equipment developed for mixing nanoparticles in the polymer melt, designated as micromixer. The micromixer device may be coupled to a capillary rheometer, and is formed by a heated channel that can be filled with rings of different diameters. By passing the molten polymer through the channel provided with rings of different diameters placed alternately, it is possible to generate an extensional flow in the melt. The extensional flow generated by the convergent and divergent flow of the polymer melt inside the micromixer may promote the dispersion of the added nanoparticles.

The first phase of the study focused on the characterization of the micromixer, through measurement of the pressure generated on the polymer and nanocomposites when different combinations of rings were used. The study was conducted using polypropylene and propylene with carbon nanotubes or exfoliated graphite.

In the second phase the evolution of carbon nanotube dispersion along the micromixer was studied. The influence of the evolution of dispersion on the electrical properties of the nanocomposites produced was analyzed. The impact of carbon nanotube functionalization on the polymer/nanoparticle interface was also studied, as well as its effect on the dispersion of the nanotubes. This study was carried out for different polymer/nanoparticle compositions. The composites were analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy and the dielectric constant was measured. All morphological studies were carried out on samples collected along the micromixer as well as on the filaments collected at the end of the process.

The study concluded that the addition of sets of rings in the micromixer have an additive effect on the pressure build up. The dispersion level increases with the number of rings packed in the micromixer. The polymer/nanoparticle interface improved with nanotube functionalization, with a visible impact on the dispersion of carbon nanotubes.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract	v
Índice de figuras.....	ix
Abreviaturas e Símbolos	xiii
Capitulo I- Estado da arte.....	xv
1. Materiais nanocompósitos.....	1
2. Nanoreforços	2
2.1. Nanotubos de carbono.....	2
2.1.1. Funcionalização.....	3
2.1.2. Percolação elétrica.....	5
2.1.3. Mecanismos de dispersão.....	6
2.2. Grafite exfoliada.....	7
3. Dispersão de Nanotubos de Carbono em matrizes poliméricas	7
Capitulo II- Materiais, equipamentos e procedimento experimental	11
1. Equipamentos.....	13
2. Materiais.....	15
3. Procedimento experimental.....	16
3.1. Medição das pressões e análise do inchamento.....	16
3.2. Produção e caracterização dos compósitos	19
3.2.1. Medição das propriedades elétricas.....	21
3.2.2. Análise da interface polipropileno/CNT	22
3.3. TGA dos Nanotubos de carbono	23
Capitulo III. Resultados e discussão	25
1. Estudo do micromisturador	27
1.1. Análise das pressões.....	27
1.2. Inchamento do filamento.....	33
2. Estudo da evolução da dispersão.....	36
2.1. Microestrutura dos nanocompósitos.....	36
2.1.1. Efeito da velocidade na morfologia.....	36
2.1.2. Efeito da funcionalização na microestrutura	42
2.1.3. Efeito da percentagem de nanotubos de carbono na microestrutura	47

2.1.4. Microestrutura do filamento	51
2.2. Estudo das propriedades elétricas.....	55
2.2.1. Efeito da velocidade na condutividade elétrica	55
2.2.2. Efeito da funcionalização na condutividade elétrica	60
2.2.3. Efeito da percentagem de nanotubos de carbono na condutividade elétrica	62
2.3. Interação polímero/nanotubos de carbono	65
3. TGA dos nanotubos de carbono	68
Capítulo IV- Conclusões	71
Referências Bibliográficas	77
Anexo A	85

Índice de figuras

Figura 1- Estrutura dos nanotubos a e c) Nanotubos de parede múltipla, b) nanotubos de parede dupla [18]	3
Figura 2- a) Reação de cicloadição 1,3 dipolar, b) reação do grupo pirrolidina com o anidrido maleico ligado a uma cadeia de polipropileno [28]	4
Figura 3- Efeito de Percolação nos nanotubos de carbono [9]	5
Figura 4- Esquema ilustrativo da dispersão/distribuição, a) boa distribuição e má dispersão, b) má distribuição e boa dispersão, c) má dispersão e má distribuição, d) boa dispersão e boa distribuição [42]	6
Figura 5- Mecanismo de rotura e erosão baseado na referência [39]	7
Figura 6- Gráfico da condutividade elétrica/ percentagem de Nanotubos de carbono para PP de baixa cristalinidade (LC-PP), média cristalinidade (MC-PP) e alta cristalinidade (HC-PP) [40].	8
Figura 7- a) Corte 3D do micromisturador, b) carcaça do micromisturador, c) direita- anel Dint=1mm, meio- espaçador, esquerda- anel Dint= 8 mm	13
Figura 8- Esquema ilustrativo reómetro capilar	14
Figura 9-Equipamento a) reómetro Capilar ROSAND RH10, b) placa de aquisição acoplada ao software, C) controlador de temperatura, D) micromisturador equipado com resistência de aquecimento e medidor de pressão.....	15
Figura 10- Variação da pressão ao longo do tempo obtida pelo sistema de aquisição.....	17
Figura 11- Sistemas de anéis estudados	19
Figura 12- Gráfico ilustrativo dos estágios realizados antes do processamento	20
Figura 13- Gráficos da evolução da pressão ao longo dos diversos sistemas de anéis estudados para várias velocidades utilizando polipropileno.	27
Figura 14- Gráficos da evolução da pressão ao longo dos diversos sistemas de anéis estudados para várias velocidades utilizando polipropileno com 2% CNT.	28
Figura 15- Gráficos da evolução da pressão ao longo dos diversos sistemas de anéis estudados para várias velocidades utilizando polipropileno com 2% XG.	29
Figura 16- Gráficos da variação da pressão ao longo dos sistemas de anéis, para as diversas velocidades estudadas.	30
Figura 17- Gráfico da variação da pressão com a velocidade para vários sistemas	31
Figura 18- Curvas de fluxo para os sistemas estudados	32
Figura 19- Comparação entre curvas de fluxo obtidas no micromisturador e em reometria capilar	32
Figura 20- Razão inchamento ao longo dos sistemas, para o PP	33
Figura 21- Razão de inchamento ao longo dos sistemas, para o PP com 2% CNT	34
Figura 22- Razão de inchamento ao longo dos sistemas, para o PP com 2% de grafites exfoliadas	34
Figura 23- Variação da razão de inchamento ao longo das taxas de corte para os materiais produzidos no sistema 6	35
Figura 24- A) Distribuição de áreas dos aglomerados ao longo dos anéis do sistema 8, para o nanocompósito produzido a 50mm/min, B) esquema ilustrativo do sistema em estudo.....	36
Figura 25- Evolução da microscopia ao longo do sistema, nos anéis a) 2, b) 4, c) 6 e d) 8 das amostras produzidas a 50mm/min.....	37

Figura 26- A) Distribuição das áreas dos aglomerados ao longo dos anéis do sistema 8 para o nanocompósito produzido a velocidade de 15 mm/min, B) esquema ilustrativo do sistema em estudo	38
Figura 27- Evolução da microscopia ao longo do sistema, nos anéis a) 2, b) 4, c) 6 e d) 8 das amostras produzidas a 15 mm/min (ampliação 2X2.5)	38
Figura 28- Gráficos comparativos da distribuição dos aglomerados para duas velocidades utilizadas para o A) 2, B) 8 anel do sistema 8	39
Figura 29- Distribuição de áreas dos aglomerados para o anel 2 nos diversos sistemas estudados a A) 15 mm/min, B) 50 mm/min	40
Figura 30- Distribuição de áreas dos aglomerados para o anel 3 nos diversos sistemas estudados a A) 15 mm/min, B) 50 mm/min	41
Figura 31- Evolução da razão de áreas ao longo dos anéis para o nanocompósito produzido a A) 15mm/min B) 50mm/min	41
Figura 32- Evolução da razão de áreas comparando os nanocompósitos produzidos a 15 e 50 mm/min para o A) 2 anel, B) 3 anel	42
Figura 33- Distribuição das áreas dos aglomerados ao longo dos anéis do sistema 8 para o nanocompósito produzido com 2%FCNTa velocidade de 15 mm/min	43
Figura 34- Evolução da microestrutura ao longo do sistema 8, para o anel a) 2, b) 4, c) 6, d) 8 43	
Figura 35- Esquema dos sistemas em estudo	44
Figura 36- Evolução da distribuição das áreas dos aglomerados ao longo do 4 anel dos sistemas estudados para o nanocompósito produzido com 2%FCNT a 15 mm/min	44
Figura 37- Curvas comparativas da distribuição de áreas para os nanocompósitos produzidos com 2% de CNT e FCNT para o A) 2º, B) 8º anel do sistema 8	45
Figura 38- Imagens de microscopia ótica de nanocompósitos produzidos no sistema 8 a 15 mm/min com a) 2% CNT, b) 2% FCNT	46
Figura 39- Gráficos comparativos da distribuição dos aglomerados para 1% CNT e 1% FCNT no A) 2, B) 8	47
Figura 40- Distribuição de áreas dos aglomerados ao longo dos anéis do sistema 8, para o nanocompósito produzido com 1% CNT a 15mm/min	47
Figura 41- Evolução da microestrutura ao longo do sistema 8, para o anel a) 2, b) 4, c) 6, d) 8 48	
Figura 42- Curva distributiva de áreas dos aglomerados ao longo dos anéis do sistema 8, para o nanocompósito produzido com 1% FCNT a 15mm/min	49
Figura 43- Evolução da microestrutura ao longo do sistema 8, para o anel a) 2, b) 4, c) 6, d) 8 49	
Figura 44- Gráficos comparativos da distribuição dos aglomerados para sistema 8, nos anéis A) 2 com 1% de CNT e 2% CNT, B) 8 com 1% CNT e 2% CNT	50
Figura 45- Gráficos comparativos da distribuição dos aglomerados para o anel A) 2 com 1% de FCNT e 2% FCNT, B) 8 com 1% FCNT e 2% FCNT	50
Figura 46- Distribuição de áreas dos aglomerados para os filamentos produzido com 2% CNT s no sistema 4, 6 e 8	51
Figura 47- Diferentes microestruturas dos filamentos com 2% CNT produzidos a 50mm/min pelo sistema a) 4, b) 6, c) 8	51
Figura 48- Distribuição de áreas dos aglomerados para os filamentos produzido com 2% CNT a 15mm/min no sistema 4, 6 e 8	52
Figura 49- Diferentes microestruturas dos filamentos com 2% CNT produzidos a 15mm/min pelo sistema a) 4, b) 6, c) 8	52
Figura 50- Distribuição de áreas dos aglomerados para os filamentos produzido com 2% FCNT a 15mm/min no sistema 4, 6 e 8	53

Figura 51- Diferentes microestruturas dos filamentos com 2%FCNT produzidos a 15mm/min pelo sistema a) 4, b) 6, c) 8	53
Figura 52- Distribuição das áreas dos aglomerados para os nanocompósitos produzidos com 1% CNT e 1%FCNT	54
Figura 53- Microestruturas obtida por microscopia ótica dos filamentos produzidos a 15mm/min com a) 1% de CNT e b) 1%FCNT	54
Figura 54- Distribuição de áreas dos aglomerados para os filamentos produzidos no sistema 8 a 15 mm/min	55
Figura 55- Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de CNT a 50 mm/min ao longo do sistema 8, B) esquema ilustrativo do sistema em estudo	56
Figura 56- Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de CNT a 15 mm/min ao longo do sistema 8.....	57
Figura 57- Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de CNT a 50 mm/min ao longo dos sistemas estudados para o 2 anel	58
Figura 58-Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de CNT a 15 mm/min ao longo dos sistemas estudados para o 2 anel	58
Figura 59- Esquema ilustrativo do sistema em estudo	59
Figura 60- Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de CNT a 50 mm/min ao longo dos sistemas estudados para o 3 anel	59
Figura 61- Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de CNT a 15 mm/min ao longo dos sistemas estudados para o 3 anel	60
Figura 62- Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de FCNT a 15 mm/min ao longo do sistema 8	61
Figura 63- Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de FCNT a 15 mm/min ao longo dos sistemas estudados para o 4 anel	62
Figura 64- Evolução da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 1%CNT a 15 mm/min ao longo do sistema 8	62
Figura 65- A) Evolução da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 1%FCNT a 15 mm/min ao longo do sistema 8, B9)	63
Figura 66- Evolução da condutividade elétrica com a frequência para os diversos nanocompósitos produzidos no sistema 8 a 15 mm/min	64
Figura 67- Imagem obtida por SEM do nanocompósito produzido no 8 anel do sistema 8, com 2%CNT a 15 mm/min porque não coloca as 2 imagens, a duas ampliações diferentes, lado a lado?	65
Figura 68- Imagem obtida por SEM do nanocompósito produzido no 8 anel do sistema 8, com 2%FCNT a 15 mm/min	66
Figura 69- Imagem obtida por SEM de um aglomerado de nanotubos de carbono nos compósitos produzidos a 15mm/min com a) 2%CNT, b) 2%FCNT.....	67
Figura 70- Imagem obtida por SEM da interface polipropileno /nanotubos de carbono para o filamento com 2% CNT a) 10 000x, b) 50 000x	67
Figura 71- Imagem obtida por SEM da interface polipropileno /nanotubos de carbono para o filamento com 2% FCNT a) 10 000x, b) 50 000x.....	68
Figura 72- TGA dos nanotubos de carbono funcionalizados e não funcionalizados.	69

Abreviaturas e Símbolos

CNT – Nanotubos de Carbono

XG – Grafites exfoliadas

FCNT – Nanotubos de carbono funcionalizados

MWCNT - Nanotubos de carbono parede múltipla

SWCNT - Nanotubos de carbono parede simples

PP - Polipropileno

TGA – Análise termogravimétrica

SEM – Microscopia eletrónica de varrimento

MPa – Mega Pascals

s- segundo

η – Viscosidade

Capitulo I- Estado da arte

1. Materiais nanocompósitos

Os materiais compósitos são uma classe de materiais na qual se combinam propriedades distintas de pelo menos dois materiais diferentes. Os nanocompósitos são compósitos cujo material de reforço apresenta pelo menos uma dimensão na escala dos nanómetros [1-2]. Estes materiais possuem propriedades não conseguidas com os seus componentes isolados. Os materiais compósitos são constituídos por duas fases, o reforço e a matriz. O reforço tem como função melhorar determinadas propriedades do compósito. A zona de ligação entre a matriz e o reforço é designada de interface [3-4]. As propriedades dos nanocompósitos dependem da natureza dos materiais que os constituem e do grau de ligação entre eles através da interface [5-6]. Existem nanocompósitos de matriz cerâmica, metálica e polimérica. Este trabalho irá incidir sobre compósitos de matriz polimérica. Existem ainda diferenças quanto ao tipo de reforço, este pode ser nanopartículas ou nanofibras [7-8].

As nanopartículas são cada vez mais utilizadas como materiais de reforço nos compósitos. As nanopartículas permitiram obter novas propriedades que ainda não foram conseguidas com os reforços convencionais. Um exemplo de nanoreforços muito estudados são os nanotubos de carbono [1, 5-12].

A indústria aeroespacial investe na criação de materiais nanocompósitos que combinem a baixa densidade dos polímeros, com a resistência dos metais, permitindo uma redução de peso dos equipamentos aeroespaciais [13]. Uma das áreas de maior estudo é a melhoria da condução elétrica de materiais tão isoladores como os polímeros. Assim consegue-se combinar a grande variedade de polímeros, que são facilmente processáveis e a preços muito apelativos, com uma propriedade bastante importante na indústria eletrónica, a condução elétrica. Isto permite criar dispositivos elétricos mais económicos [7, 13-17].

2. Nanoreforços

2.1. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono são estruturas de carbono à escala nanométrica em forma de tubos, que podem ser de parede simples ou múltipla. Os nanotubos de carbono foram descobertos por Iijima et al. [18] em 1991 como um subproduto obtido na produção de fulerenos. Os nanotubos de carbono são classificados como nanotubos de parede simples (SWNT) e nanotubos de parede múltipla (MWCNT). As propriedades variam com a estrutura dos nanotubos, figura 1. Os nanotubos apresentam em geral uma extraordinária flexibilidade, boas propriedades mecânicas à tração e ainda melhores à compressão [1, 9, 16-22]. A tabela 1 apresenta algumas das propriedades dos nanotubos de parede simples e parede múltipla.

Tabela 1- Comparação das Propriedades dos nanotubos de carbono com alguns materiais metálicos [22]

	Resistência a tração (GPa)	Módulo de Young (GPa)	Densidade	Resistividade elétrica (Ω .cm)	Condutividade térmica (W/mK)
SWNT	20-100	500-1500	~1.3	1.00E-4	6000
MWNT	10-60	200-1000	2.16	1.00E-4	200-3000
Aço	0.4	200	7.86	1.60E-7	52.9
Alumínio	0.11	70	2.71	2.82E-8	237

Os nanotubos de carbono devido às suas excelentes propriedades elétricas e mecânicas têm vindo a ser aplicados nas mais diversas áreas, desde a eletrónica até ao desporto. No desporto, são utilizados como reforços para a produção de raquetes de ténis e outros equipamentos. Na eletrónica são utilizados para a produção de baterias e dispositivos de armazenamento de energia. [1, 9, 15-16, 23] Os nanotubos de carbono têm sido amplamente utilizados como reforço em nanocompósitos poliméricos. A dificuldade de dispersar estes nanomateriais na matriz é o grande problema que tem vindo a ser estudado. A dispersão é dificultada pelas reduzidas dimensões deste material bem como pela forte atração existente entre nanotubos de carbono por via de interações van der Waals, que promovem a sua aglomeração. A formação destes aglomerados de

grandes dimensões não permite obter tão boas propriedades quanto as de cada nanotubo em separado. [24]

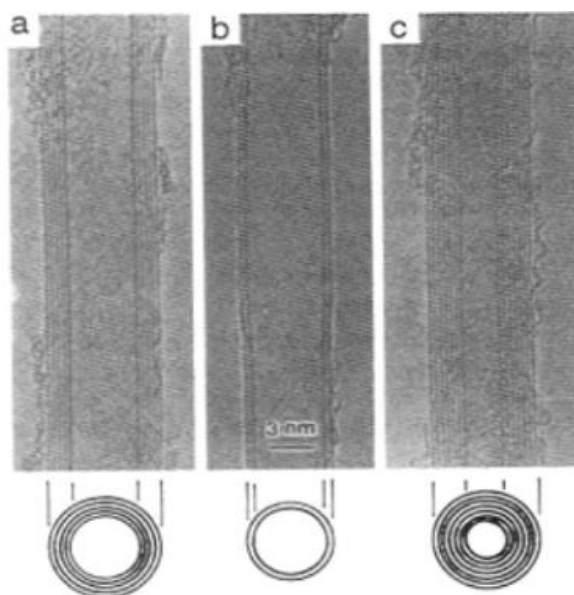


Figura 1- Estrutura dos nanotubos a e c) Nanotubos de parede múltipla, b) nanotubos de parede dupla [18]

2.1.1. Funcionalização

Existem diversos estudos realizados em compósitos reforçados com nanotubos de carbono que se focam na melhoria da interface [1, 19, 25-27]. Uma das formas de melhorar a interface destes materiais é realizar a funcionalização dos nanotubos de carbono [19], escolhendo um tipo de funcionalização que promova a interação entre os nanotubos de carbono e a matriz. A funcionalização consiste na adição à superfície dos nanotubos de carbono de grupos funcionais que serão compatíveis com a matriz. Diversos estudos têm sido realizados para estudar a influência da funcionalização na interação polímero/nanotubos de carbono [1, 19, 25-27]. Existem vários tipos de funcionalização, entre estas a funcionalização covalente e não covalente [25-26, 29].

Na funcionalização covalente o grupo funcional está covalentemente ligado à parede exterior dos nanotubos de carbono. Dois exemplos de reação covalente para introdução de grupos funcionais à superfície dos nanotubos são a reação de oxidação, e a cicloadição dipolar 1,3 [19, 25-26, 29].

A funcionalização oxidativa baseia-se na utilização de ácidos muito oxidantes, tais como misturas de ácido nítrico e ácido sulfúrico, para introduzir grupos reativos (grupo carboxilo) nas extremidades e paredes dos nanotubos. O grupo ácido carboxílico

é um grupo funcional reativo que facilmente reage com uma amina, dando origem uma amida, ou com um álcool, dando origem a um éster. Este tipo de funcionalização é eficaz, contudo é uma metodologia muito agressiva que resulta na quebra dos nanotubos de carbono. Os nanotubos de carbono tornam-se muito mais curtos diminuindo a sua razão de aspeto, importante quando estes são utilizados como reforços em compósitos [29].

A funcionalização por cicloadição dipolar 1,3 baseia-se na reação de um aminoácido com paraformaldeído para gerar uma espécie intermediária muito reativa (o dipolo 1,3) que reage facilmente com as ligações duplas nas paredes dos nanotubos. É formada uma estrutura cíclica nas paredes dos nanotubos, do tipo pirrolidina. Esta permite, por exemplo, melhorar a solubilidade destes em alguns solventes. Este tipo de funcionalização é eficaz e mais suave que a anteriormente mencionada, no sentido em que não induz quebra significativa dos nanotubos de carbono [29-30].

A figura 2 ilustra o tipo de funcionalização utilizada por Novais et al. [1] em nanotubos de carbono que são adicionados a uma matriz de polipropileno. Estes são funcionalizados por cicloadição dipolar 1,3, formando o grupo pirrolidina na superfície dos nanotubos. Este grupo reage com anidrido maleico ligado a cadeias de polipropileno, em tolueno aquecido, ligando assim moléculas do próprio polímero à superfície dos nanotubos, o que permite aumentar a compatibilidade dos nanotubos de carbono e a matriz de polipropileno, levando a uma maior interação entre estes [1, 27-28, 30-31].

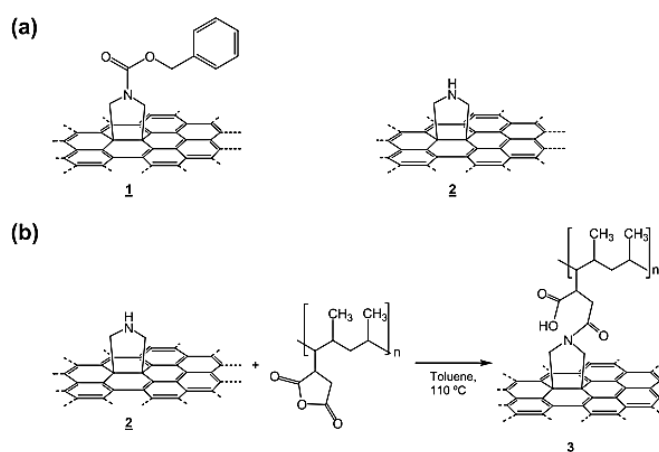


Figura 2- a) Reação de cicloadição 1,3 dipolar, b) reação do grupo pirrolidina com o anidrido maleico ligado a uma cadeia de polipropileno [28]

Na funcionalização não covalente não existe uma ligação química entre o grupo funcional e os nanotubos, mas estes estão ligados por interações físicas do tipo Van der Waals. Esta funcionalização não afeta as propriedades dos nanotubos, pois não altera a ligação química do grafeno da parede dos nanotubos.[30]

2.1.2. Percolação elétrica

As propriedades elétricas dos compósitos poliméricos com nanotubos de carbono são amplamente estudadas. Diversos estudos têm sido realizados para determinar as percentagens de nanotubos que promovem a condução elétrica [32-36]. A melhoria dessa propriedade depende muito da dispersão dos nanotubos na matriz. Para que melhore a condução elétrica no nanocompósito é necessário que ocorra a percolação elétrica [34–37].

A percolação elétrica é um fenômeno que se verifica em materiais isoladores quando estes são carregados com materiais condutores com o objetivo de lhes conceder propriedades de condução elétrica. A percolação ocorre quando se atinge uma concentração crítica de reforço, à qual se observa uma variação significativa das propriedades elétricas do compósito. A partir dessa concentração crítica de reforço o nanocompósito passa a conduzir eletricidade devido às interações físicas existentes entre as partículas condutoras [9, 14, 23, 38-39]. Abaixo desse valor crítico, não existe proximidade física suficiente entre as partículas condutoras para que a corrente passe de um lado ao outro do nanocompósito, figura 3.

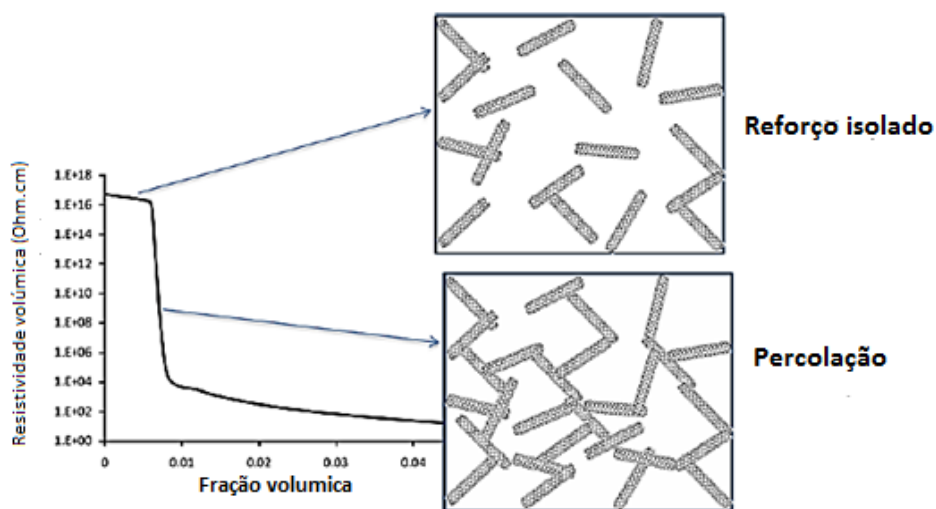


Figura 3- Efeito de Percolação nos nanotubos de carbono [9]

2.1.3. Mecanismos de dispersão

Para se poder estudar a dispersão é necessário compreender o conceito de dispersão e distribuição. A distribuição está associada à homogeneidade da amostra, já a dispersão está associado ao estado de aglomeração. A figura 4 descreve os diferentes estados de dispersão e distribuição [42-43].

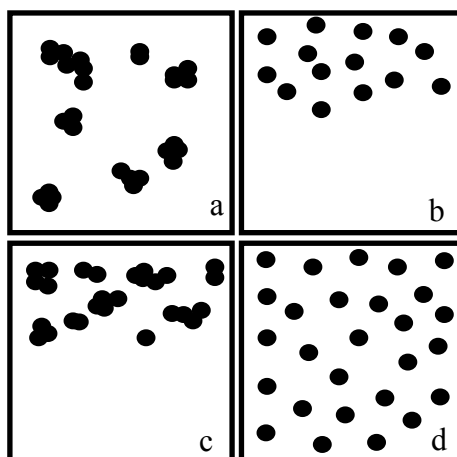


Figura 4- Esquema ilustrativo da dispersão/distribuição, a) boa distribuição e má dispersão, b) má distribuição e boa dispersão, c) má dispersão e má distribuição, d) boa dispersão e boa distribuição [42]

A dispersão dos aglomerados de nanotubos numa matriz de polímero ocorre por dois mecanismos, erosão e rotura, como se ilustra na figura 5. A erosão é um processo de desaglomeração onde os nanotubos são arrancados gradualmente por desgaste dos aglomerados ao serem molhados pelo polímeros fundido. A erosão é um processo lento que ocorre à medida que se dá a mistura. A rotura é um processo distinto que consiste na quebra consecutiva dos aglomerados em aglomerados de menor dimensão. Na rotura os aglomerados de nanotubos de carbono têm de ser sujeitos a uma determinada tensão para que ocorra a sua quebra, sendo que só ocorre rotura quando e atingido esses níveis de tensão durante a dispersão. Estes dois processos podem ocorrer em simultâneo, e quando combinados podem gerar níveis de dispersão mais elevados [2, 10, 40].

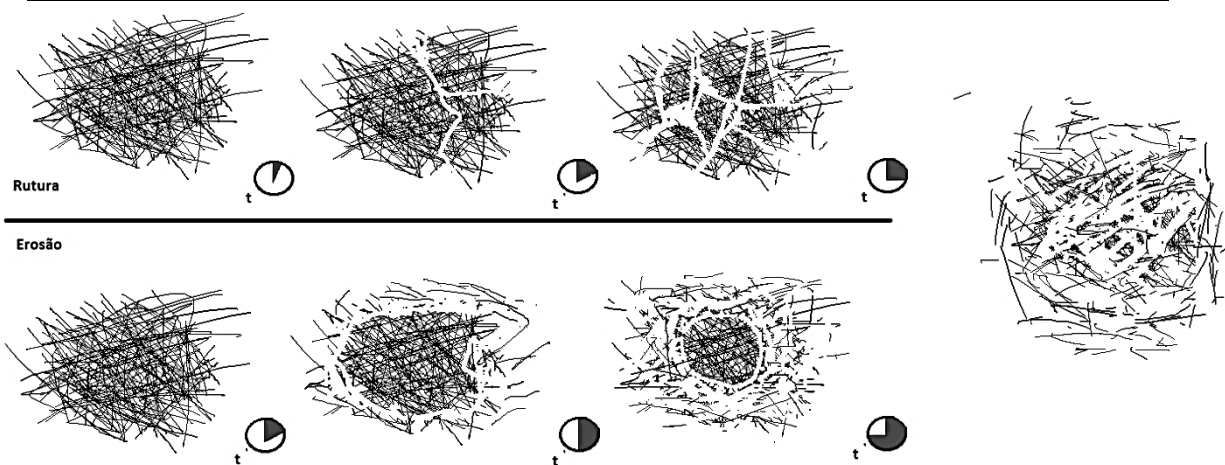


Figura 5- Mecanismo de ruptura e erosão baseado na referência [39]

2.2. Grafite exfoliada

A grafite exfoliada é uma forma alotrópica do carbono constituída por milhares de folhas (camadas) de grafeno, onde os átomos de carbono estão firmemente empacotados em uma rede bidimensional de sucessivos hexágonos. A grafite exfoliada é produzida por processo industrial, que envolve intercalação das lamelas de grafite com iões ou átomos metálicos. Após a intercalação da grafite, esta é exposta a um tratamento térmico que provoca a volatilização dos átomos intercalantes levando a que a grafite sofra uma expansão c-axis de até 300 vezes. Devido a grande expansão intercalar entre lamelas as grafites exfoliadas têm uma grande capacidade de dispersão [3, 44-46].

As grafites exfoliadas apresentam um modulo de Young próximo a dos nanotubos de carbono ($E \sim 1 \text{ TPA}$) uma condutividade elétrica de $\sigma \sim 106 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ e uma condutividade térmica próxima a $400 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. As boas propriedades apresentadas pelas grafites combinadas com a sua baixa densidade (3 kg/m^3) torna estes nanoreforços tão utilizados no estudo e desenvolvimento de nanocompósitos [3, 44-46].

3. Dispersão de Nanotubos de Carbono em matrizes poliméricas

Diversos estudos já foram efetuados na temática da dispersão de nanopartículas como reforço em compósitos poliméricos [1-14]. Novais *et al.* [1] realizou um estudo sobre o impacto da funcionalização dos nanotubos de carbono e a sua influência em diversas matrizes poliméricas, entre estas o ácido poliláctico (PLA), o polipropileno (PP) e o policarbonato (PC). Foi reportado o impacto de diversos métodos de mistura na produção dos compósitos. Para o policarbonato, Novais *et al.* [1] verificou que a

funcionalização não contribuía para a dispersão, sendo que com o aumento da dispersão ocorre uma redução das propriedades elétricas. Reportou também que para o polipropileno a funcionalização provoca menor número de aglomerados, mas de maiores dimensões. Neste estudo obtiveram-se melhores propriedades mecânicas para o compósito com CNT funcionalizados, mas não se obteve alterações a nível das propriedades elétricas [1]. A funcionalização efetuada neste estudo foi benéfica, pois permitiu uma melhoria das propriedades mecânicas do compósito [1].

Potschke et al [2] fez um estudo do nível de dispersão de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas. Entre os resultados obtidos pode constatar-se que a natureza química da matriz polimérica tem uma influência acentuada na qualidade da dispersão dos nanotubos de carbono. A energia interfacial entre MWCNT e o polímero é um dos fatores que afeta a dispersão. Estudou também o impacto da viscosidade e do peso molecular do polímero na dispersão [2]. A forma como as cadeias do polímero interatuam com os nanotubos de carbono é um fator importante que depende da viscosidade e do peso molecular do polímero, e influencia a transmissão das tensões para as nanopartículas [2].

Os valores reportados na literatura para a percolação de nanotubos de carbono em polipropileno variam entre 1 e 2% em peso [39-40, 49]. Este valor depende do processo de cristalização do polipropileno, da sua massa molecular, assim como o nível de dispersão conseguido com o processo de dispersão utilizado, figura 4.

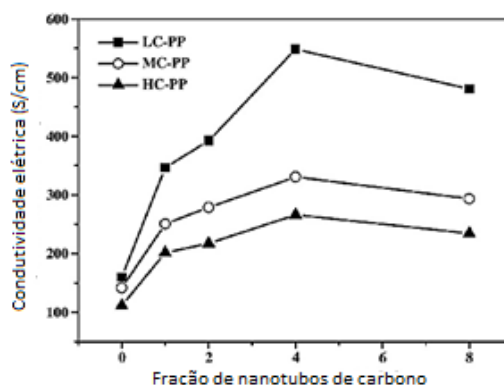


Figura 6- Gráfico da condutividade elétrica/ porcentagem de Nanotubos de carbono para PP de baixa cristalinidade (LC-PP), média cristalinidade (MC-PP) e alta cristalinidade (HC-PP) [40]

Rodney et al. [47] fez um estudo sobre estado de dispersão de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) em polipropileno no equipamento de mistura HAAKE

Polylab Rheomixer. A principal conclusão foi que o grau de dispersão aumenta drasticamente com o aumento da energia de mistura.

Chih-Chun et al. [48] estudou as propriedades reológicas dos compósitos de MWNCT em polipropileno. Concluiu que para baixas percentagens de nanopartículas no compósito se verificava uma redução na viscosidade e um aumento do índice de fluidez. A explicação que deu para este fenómeno foi que, para baixas percentagens de MWCNT, estes podem orientar-se no sentido do escoamento facilitando o fluxo, reduzindo assim a viscosidade [48]. À medida que a percentagem aumenta deixa de se conseguir orientar os nanotubos de carbono, devido às interações existentes entre si, passando assim a ter um aumento da viscosidade e uma redução do índice de fluidez [48].

Capitulo II- Materiais, equipamentos e procedimento experimental

1. Equipamentos

O micromisturador, cujo esquema se apresenta na figura 7a, é um equipamento constituído por cilindros que servem para acomodar e segurar os conjuntos de anéis, figura 7b. Estes cilindros são aquecidos e mantidos a uma temperatura constante utilizando uma resistência e um controlador de temperatura. Cada conjunto de anéis é constituído por um anel de diâmetro interno de 1 mm (anel da figura 7c à direita), e um anel de diâmetro interno de 8 mm (anel da figura 7c à esquerda). Do anel de diâmetro interno maior é possível retirar amostras cilíndricas que posteriormente podem ser estudadas. Estes anéis têm a função de criar um fluxo extensional causado pela convergência e divergência do fluxo de polímero fundido ao longo do sistema por onde o polímero irá escoar. O número de anéis no sistema é alterável e é definido pelo utilizador. Designa-se por sistema de anéis ao conjunto de anéis utilizado para cada processamento. Os sistemas usados variam de 1 a 8 conjuntos de anéis. São ainda usados anéis espaçadores (anel da figura 7c ao centro), que têm a função de manter os sistemas de anéis sempre à mesma distância do medidor de pressão.

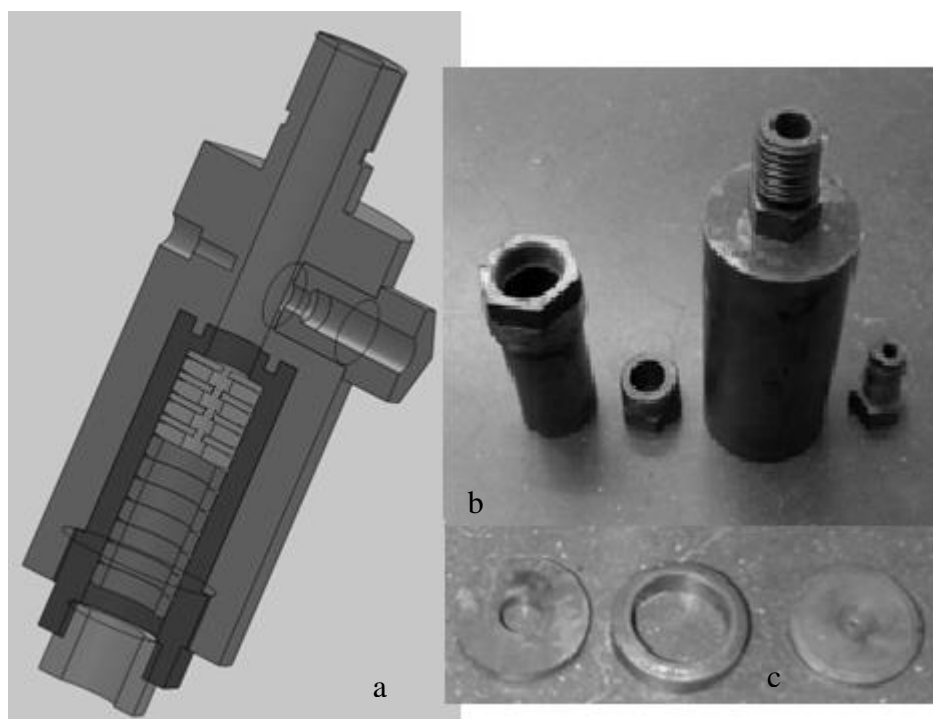


Figura 7- a) Corte 3D do micromisturador, b) carcaça do micromisturador, c) direita- anel Dint=1mm, meio- espaçador, esquerda- anel Dint= 8 mm

Capítulo II

Quando for mencionado o estudo do material recolhido de cada anel, será utilizada a designação de anel, acompanhado pelo número que corresponde à sua posição no sistema. O 1º anel é sempre o anel mais próximo ao medidor de pressão.

O micromisturador é acoplado a um reómetro capilar. O reómetro capilar, representado em esquema na figura 8, tem a função de fundir o material e permitir o controlo das taxas de corte aplicadas no material. Este equipamento está equipado com um sistema de medição de pressão próprio e com um sistema de controlo de temperatura que permite manter a temperatura do fundido constante ao longo do sistema.

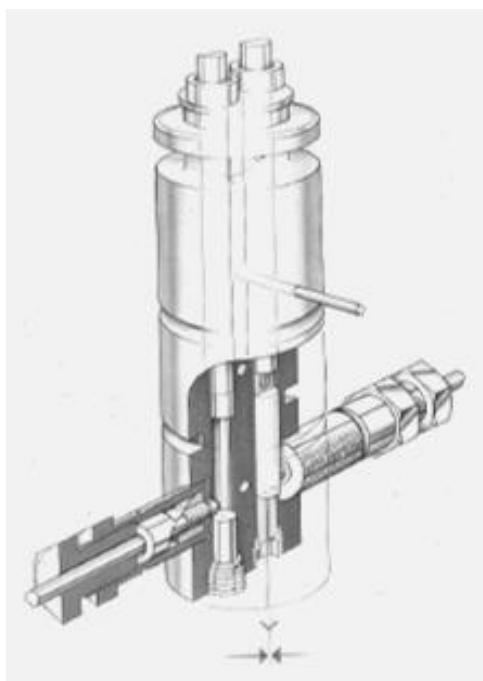


Figura 8- Esquema ilustrativo reómetro capilar

O reómetro utilizado foi o reómetro capilar ROSAND RH10. O reómetro foi aquecido a 200°C, e as resistências associadas ao micromisturador foram mantidas a 200°C com auxílio de um controlador de temperatura OMRON E5CSV. Ao micromisturador ligou-se um transdutor de pressão *Dynisco* PT420-3M-6, utilizado para medir as pressões geradas. Para proceder à leitura das pressões ligou-se o transdutor a um indicador de pressão GEFRAN 4B96. O indicador de pressão permitiu ligar todo este sistema a uma placa de aquisição de dados Hi-speed USB Carrier- NI USB-9162, National Instruments, e a um computador equipado com um *software* que regista a variação da pressão ao longo do tempo. Os equipamentos utilizados são representados da figura 9.

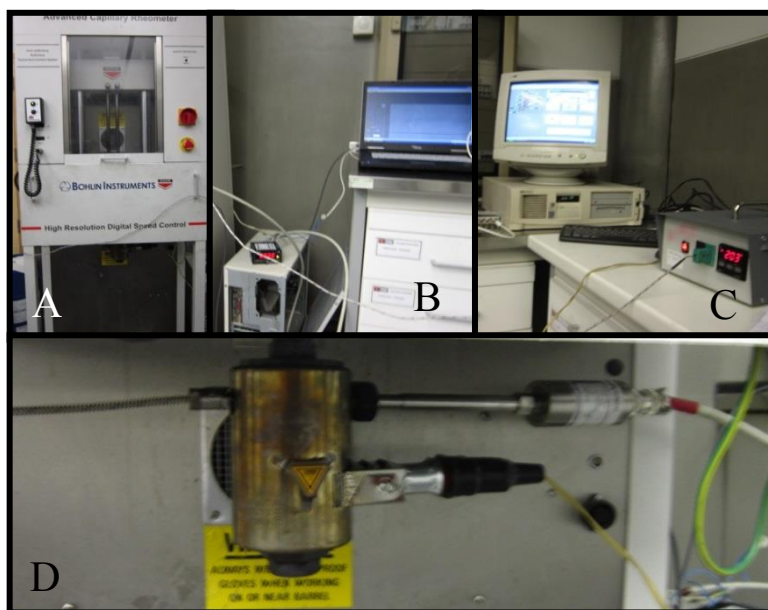


Figura 9-Equipamento a) reômetro Capilar ROSAND RH10, b) placa de aquisição acoplada ao software, C) controlador de temperatura, D) micromisturador equipado com resistência de aquecimento e medidor de pressão

2. Materiais

Os compósitos foram produzidos utilizando polipropileno em pó ICORENE PP CO14RM, nanotubos de carbono de parede múltipla NC7000 da Nanocyl, e grafites exfoliadas nanoplatelets (XGnP da XG Sciences Inc., USA).

Os nanotubos de carbono (CNT) têm uma pureza de 90%, diâmetro de cerca de 9,5 nm e comprimento médio de 1,5 μ m.

Os nanotubos de carbono funcionalizados (FCNT) são CNT que foram funcionalizados segundo uma reação de ciclo adição dipolar 1,3, pela técnica de Novais et al. [1].

As grafites exfoliadas (XG) têm uma pureza de 99,5% com dimensões de 15-20 μ m de comprimento e 15 nm de espessura. A densidade volúmica é de 2,2.

O polipropileno utilizado é um copolímero desenvolvido para o processo de rotomoldagem, com aditivação anti-UV. Este encontra-se na forma de pó. Tem uma densidade de 0,9g/cm³ e índice de fluidez de 13,0 g/10 min (190 °C/2,16 Kg).

3. Procedimento experimental

3.1. Medição das pressões e análise do inchamento

Nesta secção serão descritas as condições experimentais e as técnicas utilizadas para o estudo das pressões geradas durante o processamento do polímero virgem, do compósito de polipropileno com nanotubos de carbono e do compósito de polipropileno com grafites exfoliadas. Também serão descritas as condições usadas para o estudo do inchamento no material recolhido durante o estudo das pressões. A mistura de grafites exfoliadas e dos nanotubos de carbono em polipropileno neste sistema teve o objetivo de tornar o estudo mais completo e permitir assim ter mais dados sobre o efeito de diferentes reforços sobre a geração de pressões dentro do micromisturador. Foi utilizada uma percentagem de 2% em massa de nanotubos de carbono e de grafites exfoliadas. Estes, antes de serem colocados no misturador, foram misturados manualmente com o polímero em pó.

A utilização de um material adicional no estudo das pressões, as grafites exfoliadas, deveu-se a necessidade de entender se diferentes nanoreforços provocam diferentes variações de pressões no micromisturador. Estes dados permitiram validar o sistema de forma mais completa.

O procedimento experimental é o seguinte: o polímero é colocado no reservatório do reómetro capilar a 200°C e mantido a essa temperatura durante 5 minutos para fundir na totalidade. Após este estágio é definida uma velocidade para o pistão e são ativados os sistemas de aquisição dos valores de pressão atingidos ao longo de cada ensaio. Quando a pressão no micromisturador estabilizava, a velocidade era alterada. As velocidades aplicadas foram de 5 a 100 mm/min. O estudo foi realizado para 8 velocidades, e para cada uma foram recolhidas amostras do filamento extrudido. O número de anéis foi alterado após serem realizadas todas as velocidades para cada sistema. Os conjuntos de anéis foram sendo acrescentados tendo sido registadas as pressões para cada combinação como se pode ver na figura 8. Este procedimento foi repetido para o polipropileno com nanotubos de carbono e para o polipropileno com as grafites exfoliadas de forma a estudar as diferenças entre os três materiais. Para cada um dos materiais estudados o processo foi repetido 3 vezes para comprovar a reprodutibilidade dos dados recolhidos. Os dados de pressão recolhidos através do sistema de aquisição

Capítulo II

de dados dão origem a gráficos semelhantes ao apresentado na figura 10. Os gráficos de pressão permitem obter com maior exatidão os valores de pressão aquando da estabilização. Estes gráficos representam a variação da pressão ao longo do tempo e permitem saber o patamar de estabilização da pressão para cada velocidade utilizada.

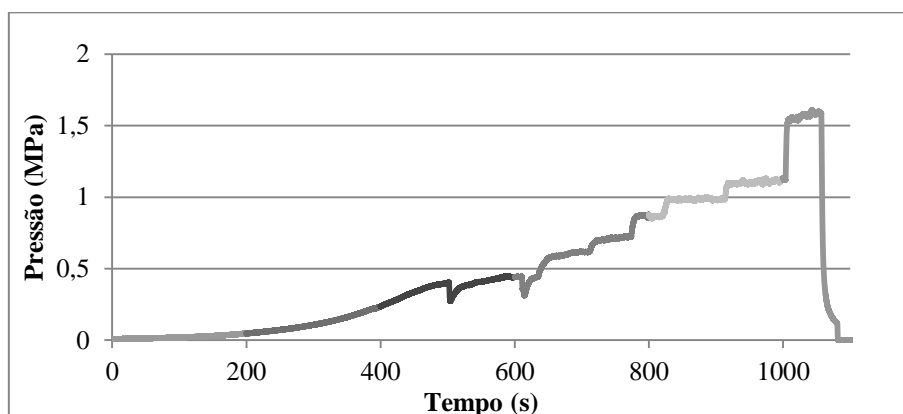


Figura 10- Variação da pressão ao longo do tempo obtida pelo sistema de aquisição

A aquisição dos dados da pressão gerada no sistema permite saber quais as tensões e taxas de corte geradas. Para se proceder a este cálculo foram utilizadas as equações reológicas que relacionam a pressão com a tensão de corte e a velocidade com a taxa de corte. Esta transformação tem o objetivo de aproximar as curvas obtidas para curvas de fluxo. A equação 1 descreve a relação entre a taxa de corte ($\dot{\gamma}$) e a velocidade (v):

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R_c^3} \quad \text{Equação 1}$$

onde R_c é o raio da fieira do micromisturado e Q é o caudal .

A equação 2 mostra a relação entre o caudal e as velocidades utilizadas.

$$Q = V \cdot \pi R_r^2 \quad \text{Equação 2}$$

onde V é a velocidade do pistão e R_r é o raio do reservatório do reómetro.

A relação entre a taxa de corte e a queda de pressão no sistema é dada pela equação 3.

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot R_c}{2L} \quad \text{Equação 3}$$

L é o comprimento do conjunto de anéis colocado, variando de sistema para sistema de anéis [5, 50].

Capítulo II

É necessário fazer-se as correções adequadas para se proceder aos cálculos de forma correta. A primeira correção a ser efetuada é a correção da pressão. Através da correção de Bagley eliminam-se efeitos de entrada nas pressões. Esta correção consiste em calcular o comprimento do capilar necessário para obter um fluxo completamente desenvolvido [5, 50].

Outra correção efetuada é a correção de Rabinowitsch, esta correção é necessária pois o comportamento da generalidade dos polímeros não é newtoniano. A equação 1 tem de ser adaptada para poder descrever assim o comportamento de materiais não newtonianos. A correção efetuada é descrita pela equação 4

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R_c^3} \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde n é o fator de correção. Se fizermos um gráfico de $\ln \frac{\Delta P \cdot R_c}{2L}$ versus $\ln \left(\frac{4Q}{\pi R_c^3} \right)$ obtém-se uma linha reta cujo declive é o fator de correção n [5, 50].

A viscosidade é obtida pela equação 5.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Equação 5}$$

A reometria capilar convencional permite estudar o comportamento reológico dos materiais através de curvas de fluxo. Para a obtenção destas curvas é utilizado um reómetro capilar, que permite aplicar ao material uma gama de taxas de corte e recolher dados da resposta do material a nível de pressões geradas. Utilizando as equações 3, 4 e 5 é possível construir as curvas de fluxo que definem cada material. Cada curva de fluxo dá a variação da viscosidade com a taxa de corte, para um determinado material a uma determinada temperatura. O ensaio de reometria capilar foi realizado aplicando taxas de corte de 80-30000 s⁻¹ a uma temperatura de 200°C.

Os filamentos extrudidos pelo micromisturador foram recolhidos em cada ensaio, tendo sido retirados de forma a sofrerem a menor deformação possível. Após a recolha, foram escolhidos os filamentos mais homogéneos e com ajuda de um paquímetro foram medidos os diâmetros dos filamentos. Cada filamento foi medido em 5 pontos diferentes. A razão entre os diâmetros medidos e o diâmetro da fieira ($D=1\text{mm}$) permite saber qual a razão de inchamento encontrada para cada filamento. Com

os dados recolhidos foram obtidos gráficos da variação da razão de inchamento ao longo dos sistemas estudados, para as velocidades utilizada neste estudo.

3.2. Produção e caracterização dos compósitos

No estudo da evolução da dispersão ao longo dos sistemas de anéis forma utilizadas duas velocidades, 15 e 50 mm/min, e os materiais utilizados foram polipropileno com nanotubos funcionalizados e não funcionalizados. Recolheram-se as amostras dentro dos anéis de maior diâmetro interno (8mm) com o objetivo de se obter informação sobre a evolução da dispersão ao longo do sistema. Foram utilizados 5 sistemas de anéis (sistema 2, 3, 4, 6, 8, representados na figura 11) para produzir as amostras de 2% CNT.

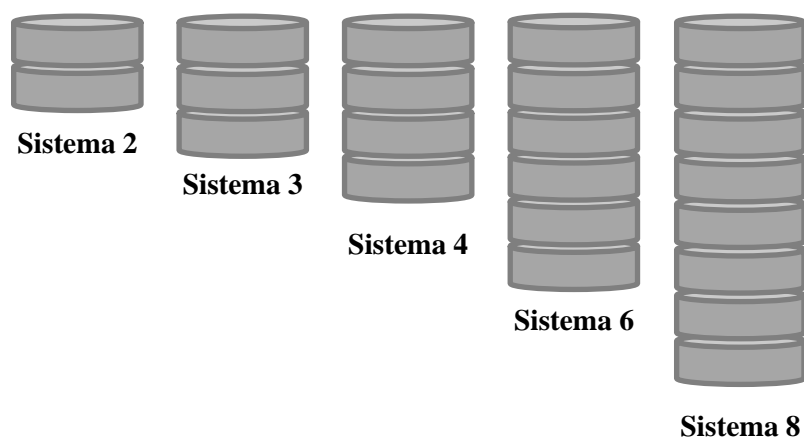


Figura 11- Sistemas de anéis estudados

A pré-mistura do polímero com os nanotubos foi efetuada manualmente em porções suficientes para cada processamento. O material foi colocado no reómetro a 200°C e foi aplicada uma pressão inicial de 0.01MPa durante 3 minutos. Após este estágio foi efetuada uma segunda compressão até 0.03MPa onde o material ficou a estabilizar durante mais 1 minuto. De seguida repetiu-se o procedimento à pressão de 0.05Mpa. O tempo total dos estágios não ultrapassou os 5 minutos. Esta sequência de estágios é ilustrada na figura 12.

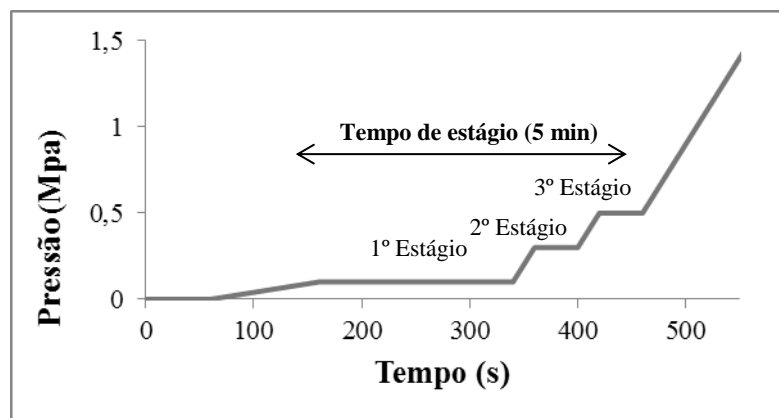


Figura 12- Gráfico ilustrativo dos estágios realizados antes do processamento

Após estagiar, o material foi extrudido até à estabilização da pressão para cada sistema e para cada velocidade. Quando a pressão estabilizou foi desmontado o sistema, retirando os anéis e arrefecendo os mesmos o mais rápido possível, utilizando um banho de água à temperatura ambiente, de forma a manter o estado de dispersão. Após esta fase foram desmontados os anéis e recolhido o material dos cilindros interiores de forma ordenada, permitindo assim saber qual o cilindro que equivale a cada anel dentro do sistema. Esta fase é importante pois é necessário que a ordem seja mantida para que se possa fazer o estudo ao longo do sistema. Estas amostras foram estudadas posteriormente.

Durante a produção dos compósitos foram detetados problemas com a presença de bolhas de ar nas amostras. As bolhas de ar encontradas nas amostras prejudicam as propriedades do compósito, o que levou a que fosse necessário realizar um estudo do sistema de compressão utilizado e das velocidades, visando a redução das bolhas de ar nas amostras. Após terem sido efetuados alguns testes, onde foram alterados os tempos de estágio, as compressões e as velocidades, verificou-se que a solução que permitia obter as amostras com menos bolhas de ar era o ciclo de compressões apresentado anteriormente na figura 12.

A escolha da velocidade de 15 mm/min para a produção dos nanocompósitos de polipropileno com FCNT foi efetuada tendo em conta que é esta velocidade que permitia obter nanocompósitos com menor presença de bolhas de ar.

O processamento dos nanocompósitos de polipropileno com 1% de CNT e FCNT foi efetuado com o sistema 8, a uma velocidade de 15 mm/min, a temperatura de 200°C. A mistura inicial foi efetuada de forma manual, sendo que o material foi

Capítulo II

introduzido no reómetro cumprindo o procedimento de produção dos nanocompósitos descrito anteriormente. Foram analisadas a morfologia e as propriedades elétricas destes nanocompósitos.

Para proceder ao estudo da evolução da morfologia dos compósitos produzidos recorreu-se a microscopia ótica de transmissão. As amostras cilíndricas recolhidas dos anéis de 8 mm de diâmetro foram cortadas com auxílio de um micrótomo de facas de vidro (Leica 1401). Foram cortadas amostras de 7 μm de espessura, que foram colocadas sobre uma lâmina de vidro contendo balsamo do Canadá, e sobre esta preparação foi colocada uma lamela. Esta montagem foi deixada secar durante 24 horas, depois das quais se procedeu à análise das amostras no microscópio ótico.

A análise foi efetuada num microscópio de transmissão (Olympus BH-2), equipado com uma câmara fotográfica (Leica DFC280) e com um *software* de tratamento de imagem. Foram recolhidas imagens de zonas distintas de cada amostra. Em média foram recolhidas 5 imagens usando a objetiva de 10x, e 2 imagens com a objetiva de 2x. O tratamento de imagem foi efetuado no *software* ImageJ onde se analisou o tamanho dos aglomerados. Os dados das diversas imagens foram cruzados de forma estatística de maneira a obter um gráfico de distribuição de áreas de aglomerados. A área analisada foi de 7,78 mm^2 para todas as amostras.

A análise da microestrutura foi realizada ao longo do sistema 6 e 8, permitindo assim estudar a evolução da microestrutura ao longo do micromisturador. De forma a comparar os sistemas estudados foi analisada a microestrutura do 2º e 3º anel.

Os filamentos produzidos nas diversas percentagens de nanotubos de carbono incorporados em polipropileno foram cortados com auxílio do micrótomo de facas de vidro, e colocadas em lamelas de vidro. Estes filamentos foram recolhidos de forma a evitar a deformação por gravidade. A análise da sua morfologia foi realizada da mesma forma que se analisou os cilindros retirados do interior dos anéis.

3.2.1. Medição das propriedades elétricas

Os cilindros retirados do interior dos anéis foram utilizados para realizar estudos das propriedades elétricas do nanocompósito. Para a análise das propriedades elétricas foi medida a constante dielétrica.

As amostras foram preparadas procedendo a um polimento superficial para remover uma camada polimérica superficial que se forma durante o processamento. Após o polimento das amostras, estas foram colocadas numa máscara metálica e com ajuda de um pincel e de laca de prata foram produzidos os elétrodos de prata.

A capacidade de um condensador de placas paralelas é diretamente proporcional à constante dielétrica real, ϵ' , descrita pela equação 6

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon' \frac{A}{d} \quad \text{Equação 6}$$

onde A é a área do eletrodo, d a distância entre os eletródos, ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo, e ϵ' a constante dielétrica real. [52-55]

A constante dielétrica total (ϵ) é uma propriedade do material que depende da frequência e é definida como uma função complexa:

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad \text{Equação 7}$$

onde ϵ'' é a parte imaginária da constante dielétrica. A constante dielétrica imaginária obtém-se por meio do fator de perdas, $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Equação 8}$$

A relação entre a constante dielétrica e a condutividade (σ') é descrita pela equação 9.

$$\sigma' = \epsilon_0 \cdot \omega \cdot \epsilon'' \quad \text{Equação 9}$$

A constante dielétrica das amostras foi medida com o equipamento QuadTech 1920 Precision LRC Meter. As frequências variam entre 20 Hz e 1 MHz à temperatura e pressão ambiente. Na realização das medidas a voltagem aplicada foi de 1 V. Foram medidas em média 3 amostras para cada condição. [52-55]

3.2.2. Análise da interface polipropileno/CNT

O estudo da interação polímero/nanotubos de carbono foi realizado com recurso a microscopia eletrónica de varrimento. As amostras foram preparadas em azoto líquido de forma a conseguir obter uma superfície de rotura frágil sem deformação plástica. Foi utilizado o equipamento NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM); EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD). As imagens foram obtidas numa ampliação de 10 000x e 50 000x.

3.3. TGA dos Nanotubos de carbono

A técnica termogravimétrica (TGA) mede a variação da massa da amostra em função do aumento da temperatura. Os CNTs têm, geralmente, temperaturas de decomposição mais elevadas que o carbono amorfo e que as moléculas adsorvidas ou ligadas à sua superfície. Como tal, esta técnica pode ser utilizada para estimar a pureza dos CNTs e a presença de grupos funcionais ligados a parede dos mesmos, permitindo assim estudar a funcionalização. A termogravimetria é importante para determinar qual a percentagem de massa que corresponde á funcionalização. Um grama de nanotubos de carbono é diferente a 1 grama de nanotubos funcionalizados, visto que parte da massa nos nanotubos funcionalizados corresponde a funcionalização. Este facto é importante para que a formulação das percentagens a introduzir nos nanocompósito sejam bem efetuadas. [51]

A análise termogravimétrica foi efetuada no equipamento TA Q500 da TA *Instruments*. As amostras foram aquecidas de 100 a 800°C, a uma velocidade de 10°C/min sob um fluxo constante de azoto (60ml/min).

Capitulo III. Resultados e discussão

1. Estudo do micromisturador

1.1. Análise das pressões

O estudo da pressão no sistema foi efetuado para três materiais: polipropileno, polipropileno reforçado com nanotubos de carbono e polipropileno reforçado com grafites esfoliadas. A figura 13 representa os gráficos da variação da pressão para os diferentes sistemas utilizados para o estudo do polipropileno. Pode ver-se na figura as variações encontradas para algumas das velocidades utilizadas nesta fase do estudo.

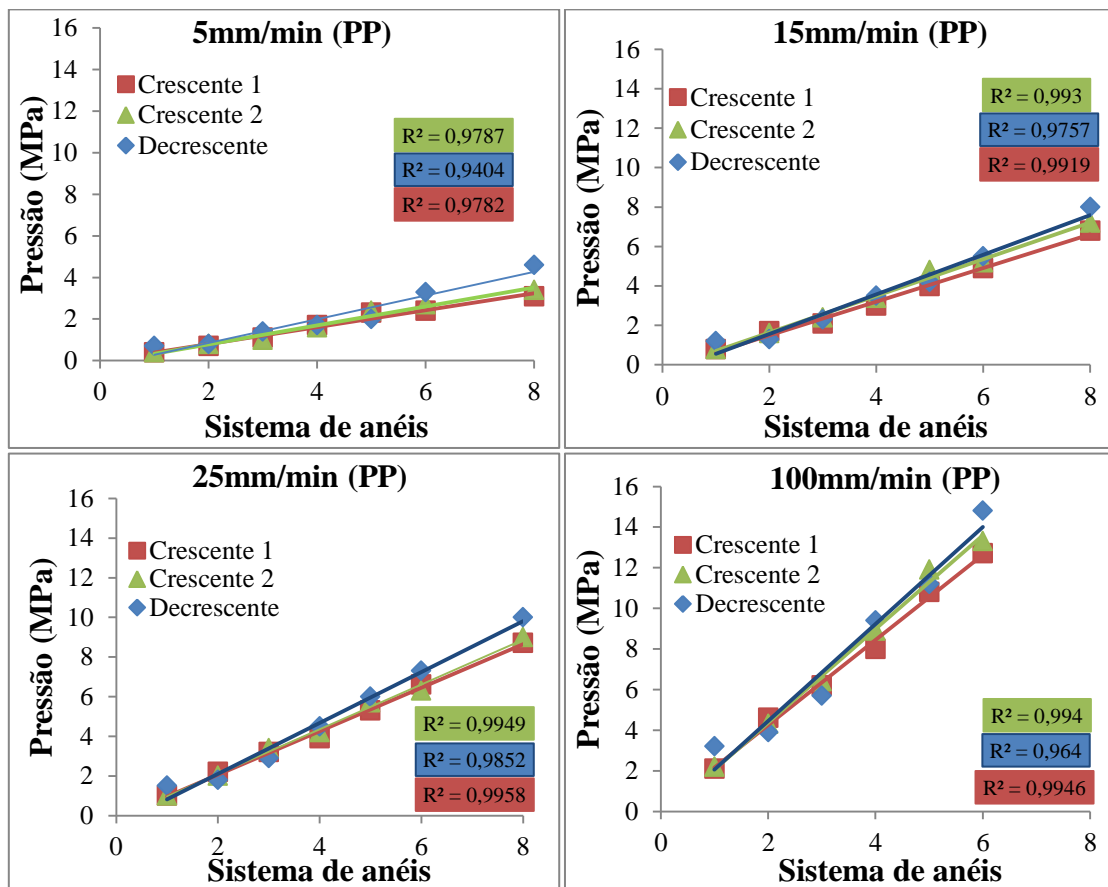


Figura 13- Gráficos da evolução da pressão ao longo dos diversos sistemas de anéis estudados para várias velocidades utilizando polipropileno.

Os dados acima apresentados demonstram que o aumento do número de conjuntos de anéis no micromisturador tem um efeito aditivo nas pressões. Este resultado pode ser verificado pela evolução linear das pressões a medida que se aumenta o número de conjuntos de anéis. A linearidade da variação da pressão é comprovada pelo coeficiente de determinação (R^2) próximo de 1. Os três ensaios realizados permitem verificar a reprodutibilidade do processo, sendo que as variações entre os ensaios efetuados são no máximo de 10% mesmo quando se altera a sequência de

Capítulo III

aplicação das velocidades, iniciando pela velocidade menor até à mais elevada (designada por crescente, na figura 14), ou vice-versa (designada por decrescente).

Os gráficos da figura 14 representam a variação da pressão ao para os vários sistemas de anéis utilizados para o estudo do compósito polipropileno com 2%CNT. Pode ver-se também as variações encontradas para algumas das velocidades utilizadas nesta fase do estudo.

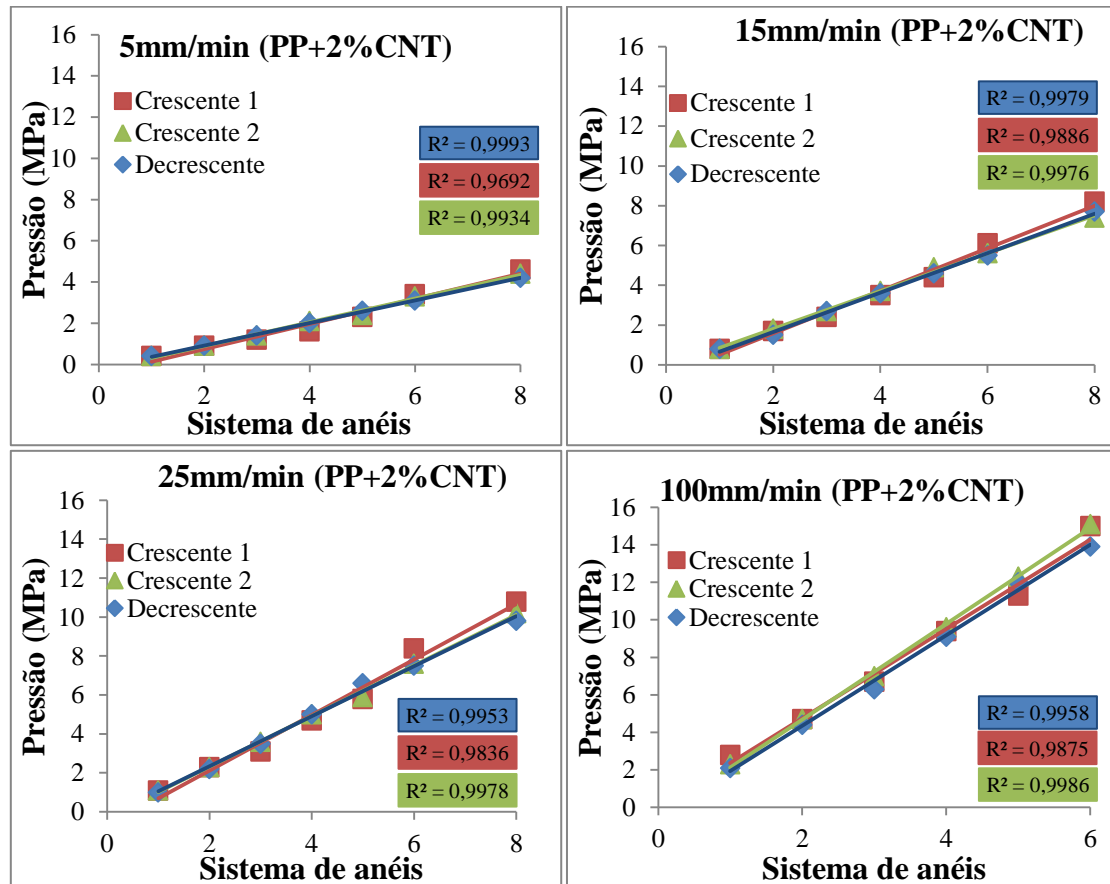


Figura 14- Gráficos da evolução da pressão ao longo dos diversos sistemas de anéis estudados para várias velocidades utilizando polipropileno com 2%CNT.

O micromisturador apresenta uma resposta linear para o polipropileno com 2%CNT, para os vários sistemas de anéis estudados. A linearidade é comprovada pelo coeficiente de determinação (R^2) próximo de 1. O micromisturador mostra que tem um comportamento reprodutível, não existindo grandes variações nos 3 ensaios realizados, continuando a apresentar uma variação máxima de 10%.

Os gráficos da figura 15 representam a variação da pressão para os vários sistemas de anéis utilizados para o estudo do compósito polipropileno com 2%XG. Pode

ver-se também as variações encontradas para algumas das velocidades utilizadas nesta fase do estudo.

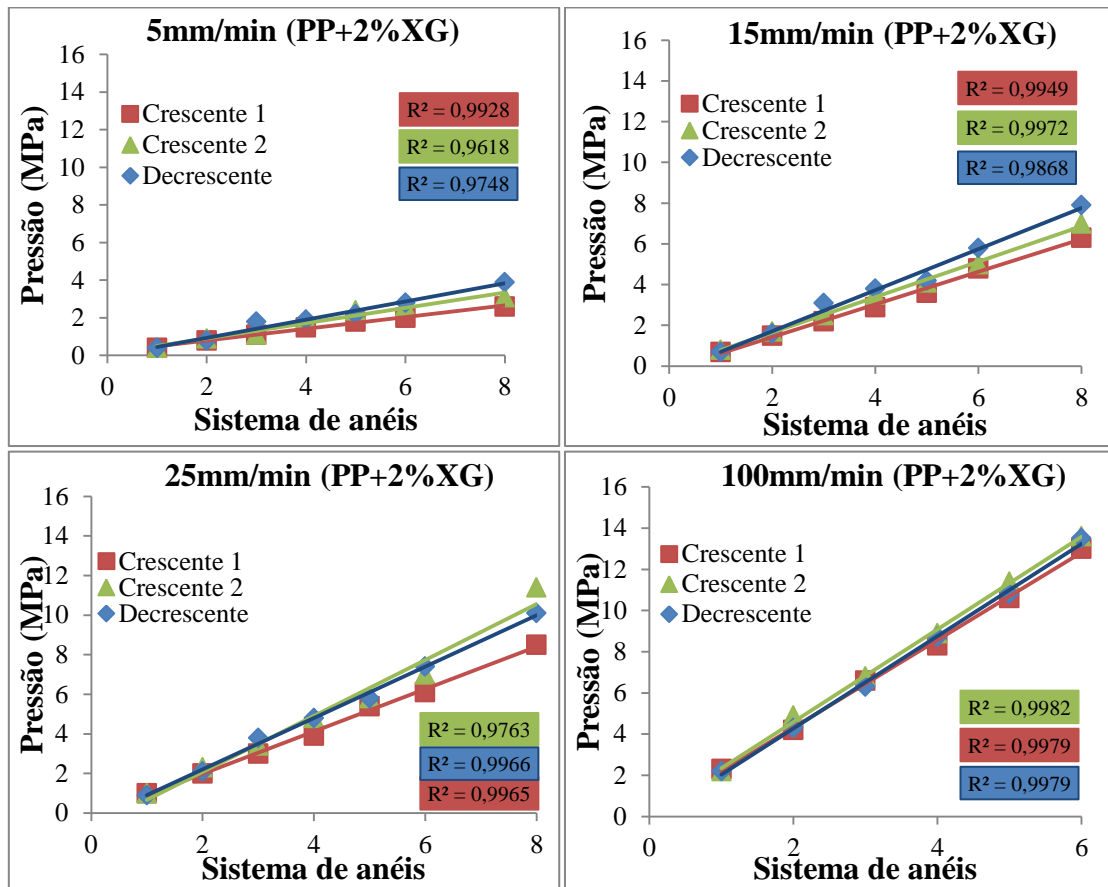


Figura 15- Gráficos da evolução da pressão ao longo dos diversos sistemas de anéis estudados para várias velocidades utilizando polipropileno com 2%XG.

Como já tinha sido observado no nanocompósito de polipropileno com nanotubos de carbono, o nanocompósito de polipropileno com grafites exfoliadas também apresenta uma evolução linear das pressões para os sistemas de anéis. Exibe também uma boa reprodutibilidade dos três ensaios realizados com uma variação máxima de 10%, o que reforça os dados obtidos.

Os gráficos apresentados na figura 16 representam a variação da pressão nos sistemas de anéis para todas as velocidades estudadas. As três retas representam os três materiais estudados, polipropileno, compósito de polipropileno com 2%CNT e o compósito de polipropileno com 2%XG.

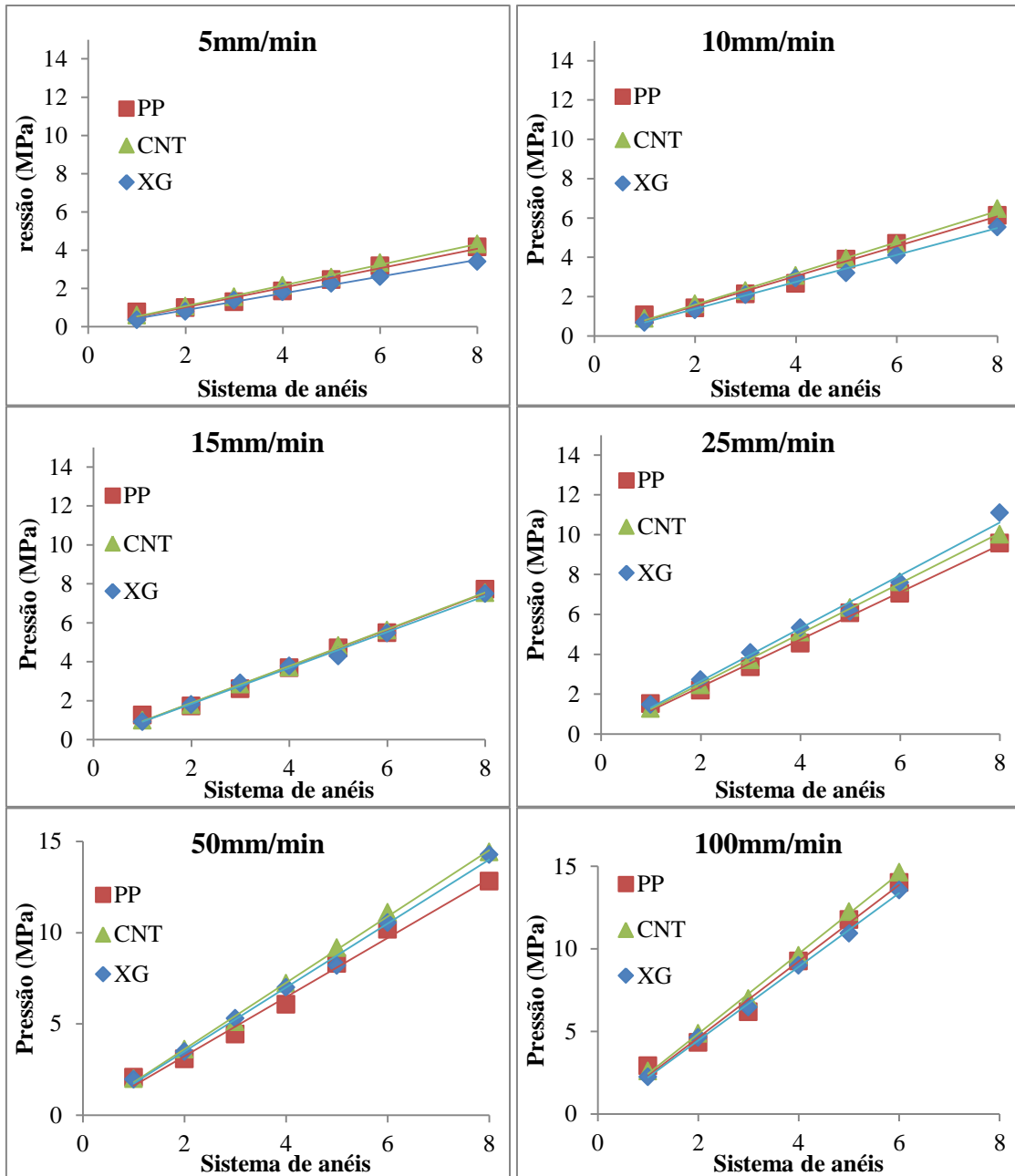


Figura 16- Gráficos da variação da pressão ao longo dos sistemas de anéis, para as diversas velocidades estudadas.

Quando se compara a evolução dos três materiais estudados pode-se constatar que estes apresentam a mesma tendência, e as pressões geradas no sistema são similares. A semelhança entre os três materiais permite verificar que a adição de nanoreforço não altera significativamente as pressões geradas.

A figura 17 apresenta a variação da pressão com as velocidades estudadas para 4 sistemas de anéis, para os três materiais.

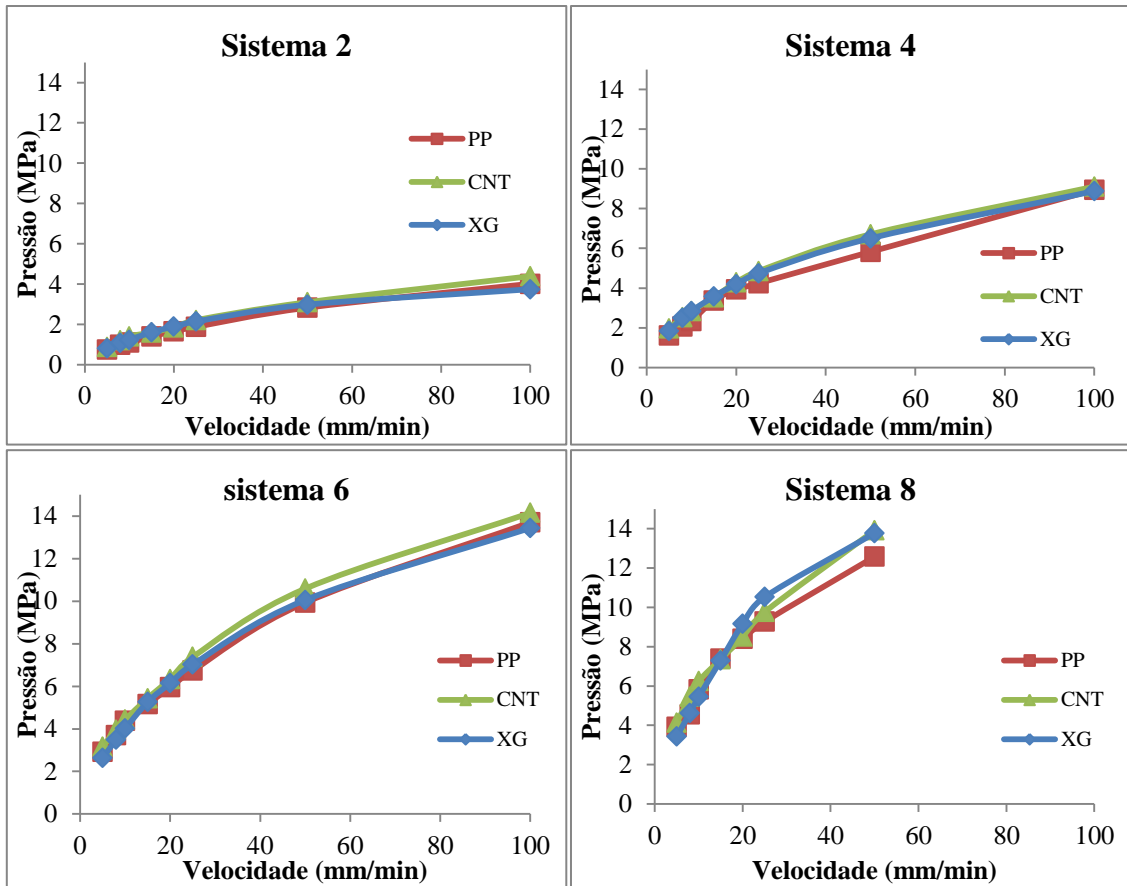


Figura 17- Gráfico da variação da pressão com a velocidade para vários sistemas

Os três materiais continuam a demonstrar uma tendência similar, como já havia sido constatado anteriormente. A evolução encontrada é uma evolução típica de materiais pseudoplásticos, o que era de esperar visto que a matriz é de polipropileno. Verifica-se também que a adição de nanoreforços não modifica o comportamento do material.

Na figura 18 apresenta-se a evolução da viscosidade com a taxa de corte para os diferentes sistemas estudados. Estas curvas são curvas de fluxo e foram obtidas utilizando os dados da pressão recolhidos e as equações 4 e 5.

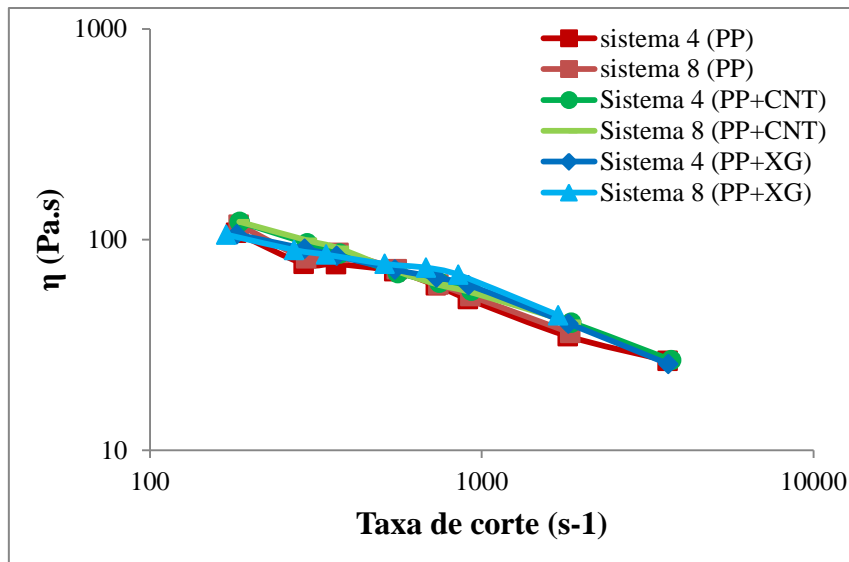


Figura 18- Curvas de fluxo para os sistemas estudados

Os gráficos apresentados na figura 18 representam a evolução da viscosidade com a taxa de corte, para o polipropileno virgem, polipropileno com 2% nanotubos de carbono e para o polipropileno com 2% de grafites exfoliadas. Como se verifica todos os sistemas apresentam a mesma evolução da viscosidade com a taxa de corte, sendo que a adição de nanoreforços não alterou a reologia da matriz de polipropileno.

A reometria capilar convencional permite a obtenção de curvas de fluxo que definem o comportamento reológico de um material a uma determinada temperatura. A comparação entre a curva de fluxo obtida para o polipropileno através dos ensaios de reometria capilar convencional, à mesma temperatura, e a obtida no micromisturador é apresentada na figura 19.

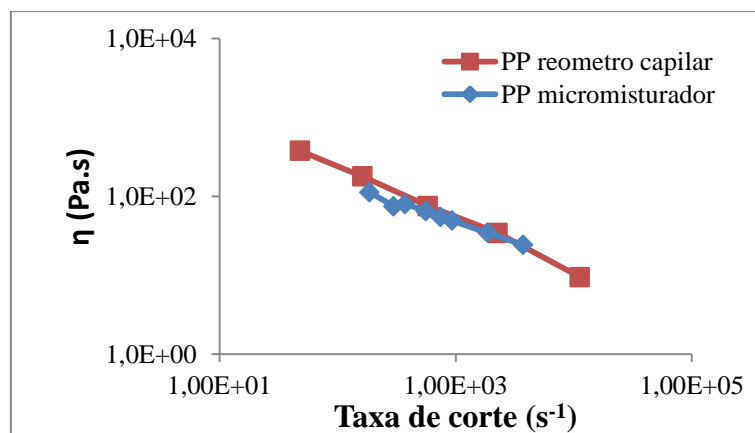


Figura 19- Comparação entre curvas de fluxo obtidas no micromisturador e em reometria capilar

A figura 19, mostra que o polipropileno virgem no micromisturador apresenta uma evolução de viscosidade em relação a taxa de corte semelhante a apresentada pelo mesmo num ensaio de reometria capilar. Este resultado mostra que o procedimento experimental adotado para determinar curvas de fluxo quando se utiliza o micromisturador é válido, uma vez que a curva obtida é coincidente com a de reometria capilar.

1.2. Inchamento do filamento

A figura 20 representa a variação da razão de inchamento do filamento produzido com os diferentes sistemas de anéis, para diferentes velocidades.

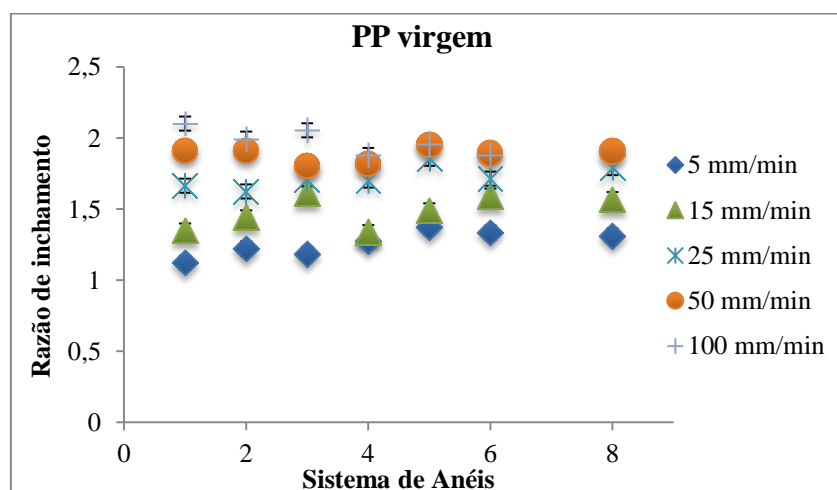


Figura 20- Razão inchamento ao longo dos sistemas, para o PP

Através dos dados acima representados pode observar-se que o inchamento gerado no polímero recolhido aumenta com o aumento da velocidade do ensaio, mas mantem-se contante para cada velocidade, para os vários sistemas de anéis utilizados.

Para o nanocompósito de polipropileno com 2% CNT também foram recolhidos dados relativos ao inchamento medido no polímero recolhido, que são apresentados na figura 21.

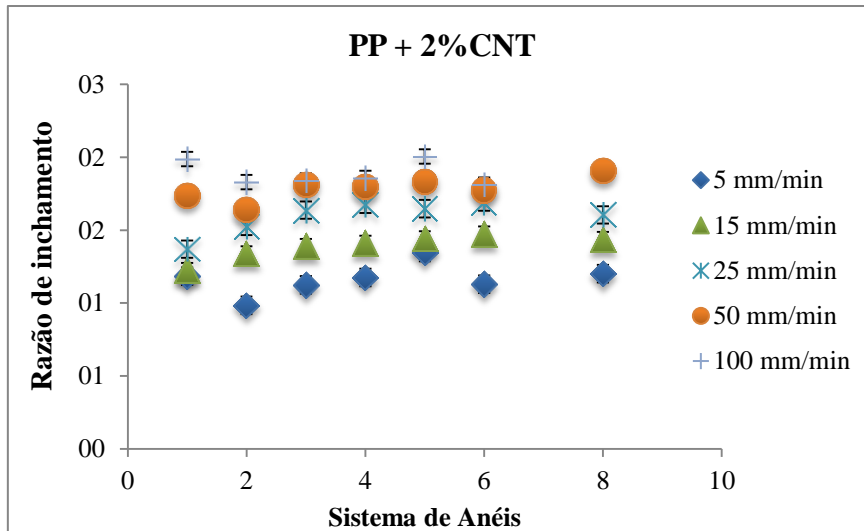


Figura 21- Razão de inchamento ao longo dos sistemas, para o PP com 2% CNT

Como já tinha sido visualizado no polímero virgem, o inchamento para o compósito com nanotubos de carbono aumenta com o aumento da velocidade, mas mantém-se quase constante para os vários sistemas de anéis estudados.

O nanocompósito de polipropileno com grafites esfoliadas (XG) também foi estudado no que diz respeito ao inchamento, para assim ter um conjunto de dados o mais completo possível. Na figura 22, pode ver-se a evolução do inchamento no sistema.

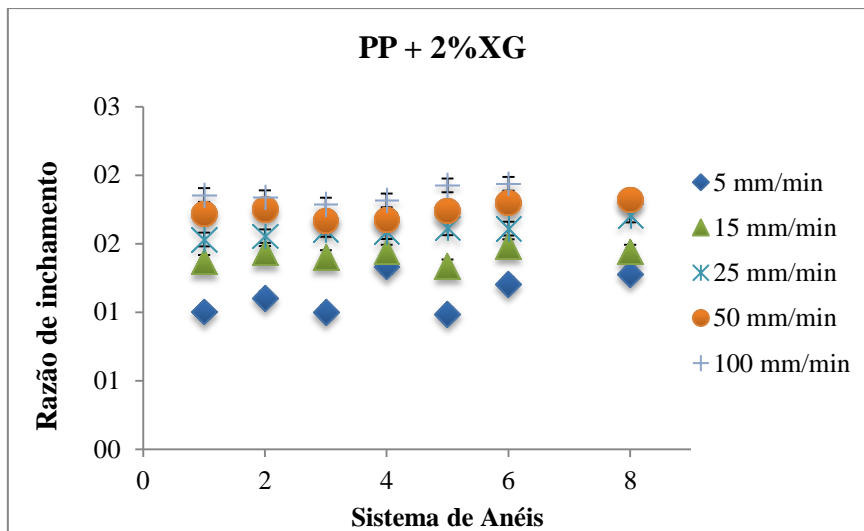


Figura 22- Razão de inchamento ao longo dos sistemas, para o PP com 2% de grafites exfoliadas

O nanocompósito de polipropileno com grafites esfoliadas apresenta uma tendência de aumento do inchamento com o aumento da velocidade, sendo constante ao

longo dos sistemas de anéis como já tinha sido verificados para os restantes materiais estudados

A figura 23 ilustra a variação do inchamento com as taxas de corte aplicadas na produção dos materiais em estudo.

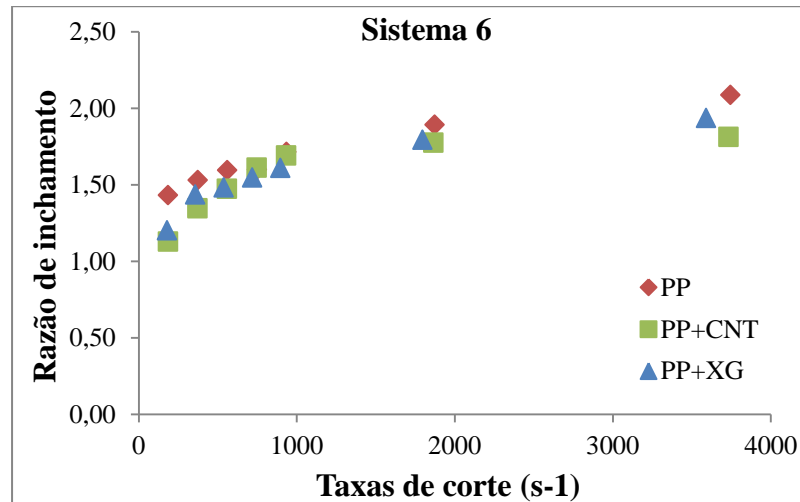


Figura 23- Variação da razão de inchamento ao longo das taxas de corte para os materiais produzidos no sistema 6

Como se pode ver acima o fator de grande influência na razão de inchamento é a taxa de corte. O inchamento é inferior para os nanocompósitos relativamente ao polímero virgem, pois as cargas têm um efeito de redução do inchamento. Estas devem atuar como obstáculos para a relaxação a quando da solidificação reduzindo assim o inchamento. Além deste efeito existe ainda o comportamento dos próprios nanoreforços presentes na mistura que se apresenta com um material rígido que não sofre inchamento. Além disso os 2% de nanoreforço reduz a percentagem de polímero que existe e pode relaxar, em comparação com o polímero virgem.

O inchamento está dependente das taxas de corte aplicadas ao material, e da percentagem de nanoreforço adicionada.

2. Estudo da evolução da dispersão

2.1. Microestrutura dos nanocompósitos

2.1.1. Efeito da velocidade na morfologia

Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados relativos ao estudo da morfologia dos nanocompósitos produzidos. Uma forma possível de avaliar o estado de dispersão dos nanoreforços no nanocompósito consiste em medir as áreas dos aglomerados presentes e analisar as curvas de distribuição do número de aglomerados para as diferentes áreas. Estas curvas permitem observar a evolução do número de aglomerados presentes com determinadas áreas, e como estes evoluem à medida que o compósito passa ao longo da sequência de anéis colocados no dispositivo. A razão de áreas (A_R) descreve a razão entre a área de aglomerados e a área total de compósito analisada, ou seja, a fração de área analisada que corresponde aos aglomerados. [1]

A distribuição das áreas dos aglomerados para um ensaio realizado à velocidade de 50 mm/min, ao longo do sistema 8, para os anéis 2, 4, 6 e 8 é apresentada na figura 24. Na figura 24 B) é representado um esquema ilustrativo para melhor compreensão do sistema analisado. A figura 25 apresenta as imagens de microscopia ótica correspondentes ao estudo ao longo do sistema 8.

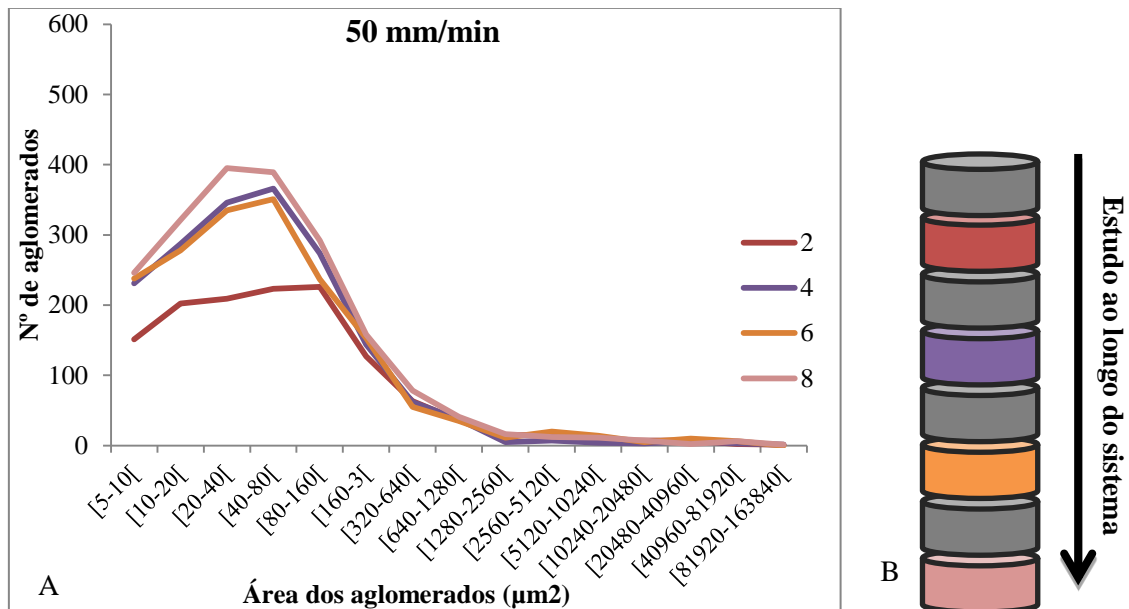


Figura 24- A) Distribuição de áreas dos aglomerados ao longo dos anéis do sistema 8, para o nanocompósito produzido a 50mm/min, B) esquema ilustrativo do sistema em estudo

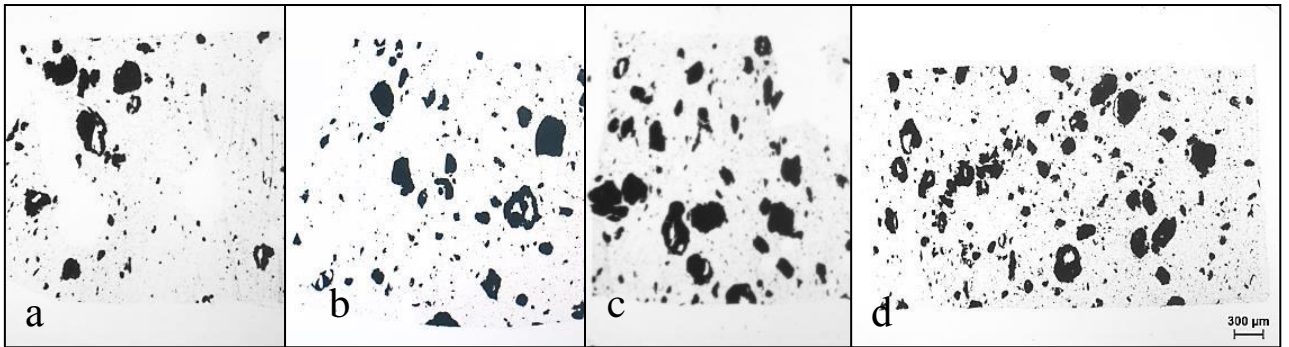


Figura 25- Evolução da microscopia ao longo do sistema, nos anéis a) 2, b) 4, c) 6 e d) 8 das amostras produzidas a 50mm/min

Na análise da distribuição das áreas dos aglomerados, figura 24, encontrados nos nanocompósitos produzidos ao longo do sistema 8 constata-se que a dispersão ocorre logo nos primeiros 2 conjuntos de anéis. O aumento do número de aglomerados a partir do 4º anel pode dever-se a que as zonas da amostras analisadas continham uma concentração de aglomerados mais elevada que outras zonas da amostra. Estas diferenças de concentração de aglomerados ao longo de cada amostra esta relacionada com a má distribuição dos aglomerados. Estes resultados podem ser reforçados através das imagens de microscopia da figura 25.

A figura 26 A) apresenta a evolução da distribuição para as amostras produzidas a 15 mm/min, no sistema 8. Na figura 26 B) é representado um esquema ilustrativo para melhor compreensão do sistema analisado. A evolução da microestrutura apresentada neste sistema pode ser visualizada através das imagens de microscopia ótica apresentadas na figura 27.

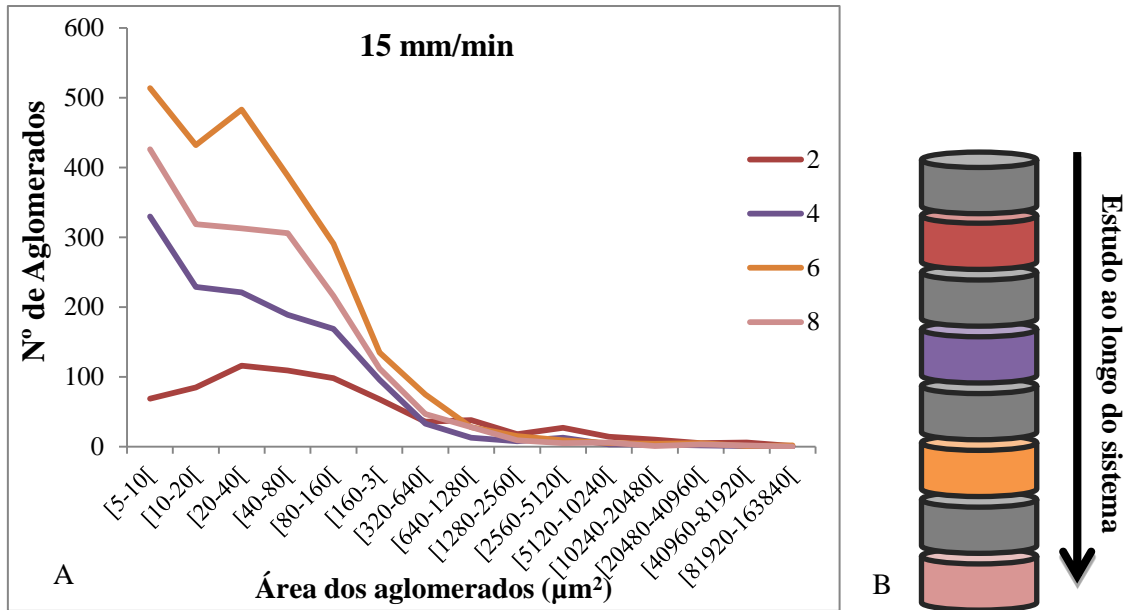


Figura 26- A) Distribuição das áreas dos aglomerados ao longo dos anéis do sistema 8 para o nanocompósito produzido a velocidade de 15 mm/min, B) esquema ilustrativo do sistema em estudo

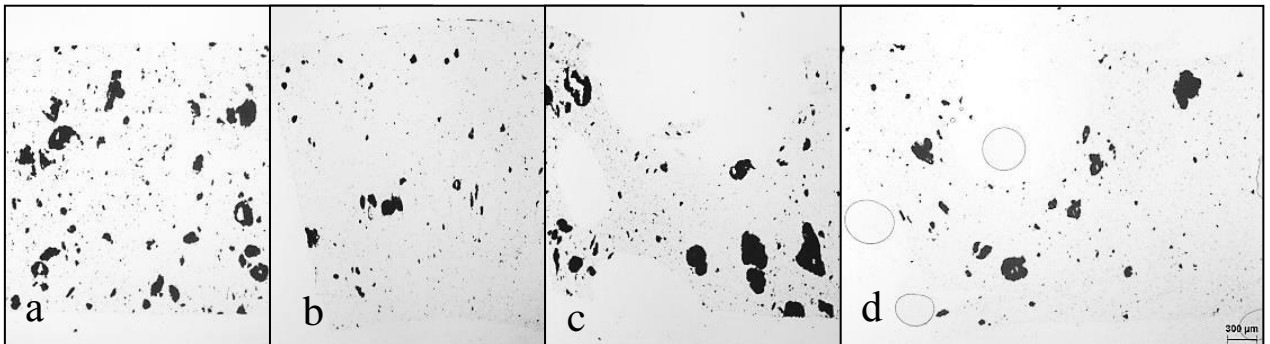


Figura 27- Evolução da microscopia ao longo do sistema, nos anéis a) 2, b) 4, c) 6 e d) 8 das amostras produzidas a 15 mm/min (ampliação 2X2.5)

Na análise das distribuições encontradas na figura 25 pode ver-se que existe uma evolução acentuada ao longo do sistema. Do 2º ao 6º anel existe um aumento do número de aglomerados de pequena dimensão, verificando-se assim uma evolução da dispersão. Do anel 6 ao anel 8 o número de aglomerados sofre uma redução. Este efeito acontece devido aos aglomerados médios e pequenos serem desaglomerados de tal forma que deixam de ser visíveis no anel 8. Este facto é corroborado pelas imagens de microscopia ótica apresentadas na figura 27. O efeito de dispersão aqui visível permite verificar que para velocidade de 15 mm/min existe uma evolução contínua do anel 1 ao 8, sendo muito mais visível que no caso das amostras produzidas a 50 mm/min, já analisadas.

A comparação das distribuições de áreas dos aglomerados para as duas velocidades utilizadas no processamento dos nanocompósitos podem ser observadas na figura 28.

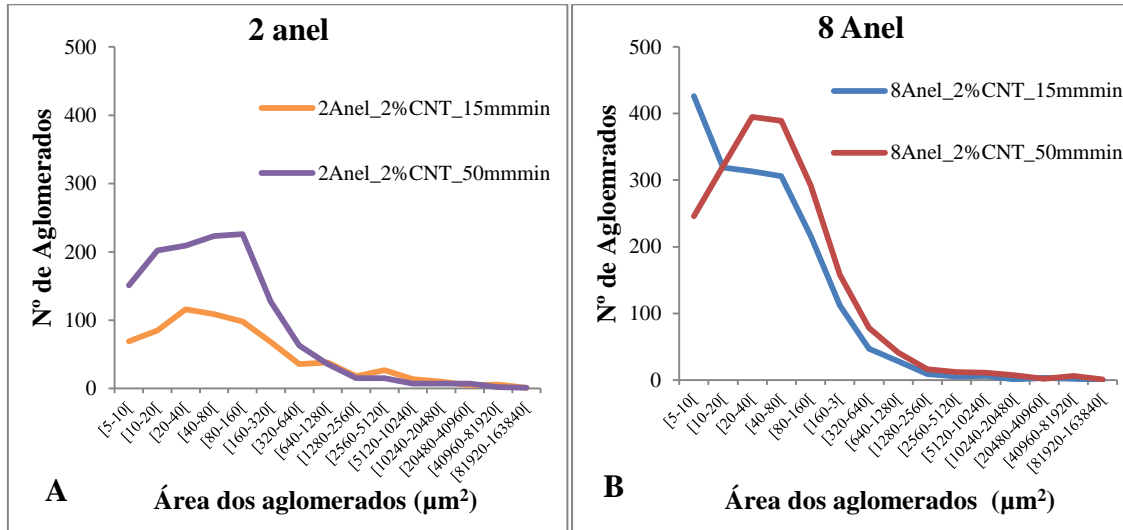


Figura 28- Gráficos comparativos da distribuição dos aglomerados para duas velocidades utilizadas para o A) 2, B) 8 anel do sistema 8

Comparando as curvas de distribuição para as duas velocidades utilizadas pode verificar-se que os nanocompósitos produzidos a 50 mm/min no 2º anel apresentam maior número de aglomerados médios e pequenos que os nanocompósitos produzidos a 15 mm/min. A medida que avançamos no sistema a velocidade 15 mm/min começa a apresentar maior numero de aglomerados pequenos, tendo uma evolução constante. Comparativamente, a 50 mm/min apresenta um numero de aglomerados médios e grandes maior, não se verificando grandes diferenças ao longo dos sistema. Estes resultados são ilustrados na imagem 28 B). Em suma as amostras produzidas a 15 mm/min tem uma desaglomeração mais visível e continua comparativamente a 50 mm/min.

Na figura 29 são apresentadas as distribuições de áreas dos aglomerados para o nanocompósito produzido a 15 e 50 mm/min, no 2º anel dos sistemas 2, 4, 6 e 8.

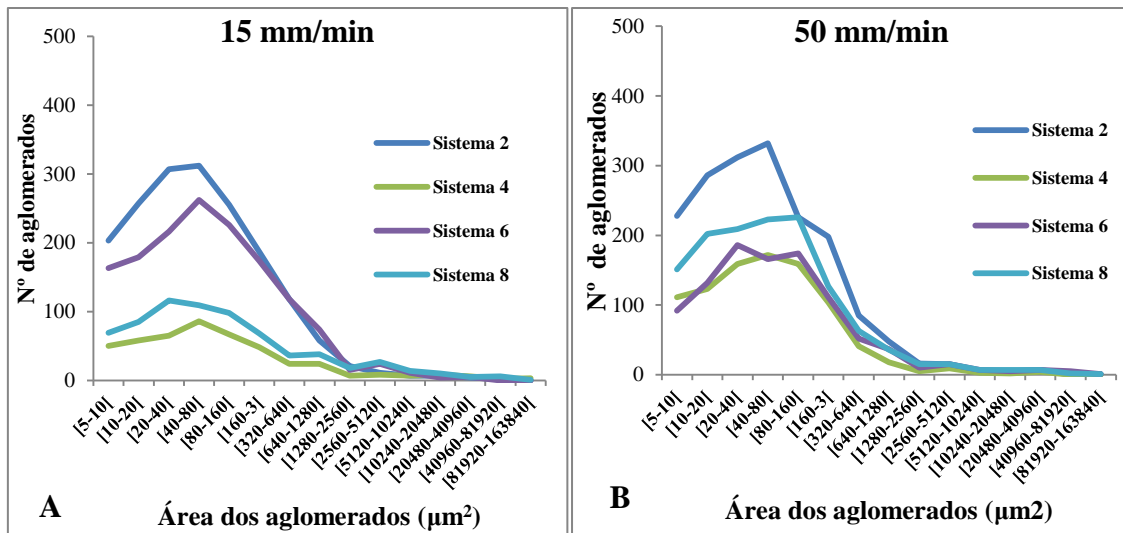


Figura 29-Distribuição de áreas dos aglomerados para o anel 2 nos diversos sistemas estudados a A) 15 mm/min, B) 50 mm/min

Através da análise dos gráficos acima apresentados pode-se verificar que para o mesmo anel dos diferentes sistemas (2º anel) não se encontra semelhanças entre as distribuições. Seria esperado algum tipo de semelhança, para mesma área de análise, pois como já se verificou anteriormente o sistema apresenta uma tendência aditiva, sendo que o aumento do número de anéis não deveria provocar alterações na dispersão de um mesmo anel. O que é verificado é que as diferenças em número de aglomerados encontrados variam muito de sistema para sistema. Este efeito pode ser explicado pela heterogeneidade da amostras, devido a uma má distribuição dos aglomerados. A má distribuição encontrada na generalidade dos anéis estudados pode ser consequência da presença de bolhas de ar dentro do material. Estas podem interferir no efeito do sistema, não permitindo que a distribuição ocorra da forma mais eficiente. As zonas analisadas não representam um todo, sendo que ao longo do volume da amostra o numero de aglomerados tende a variar muito. Por esta razão não se pode garantir que estamos a comparar as zonas equivalentes, o que pode estar na origem destas diferenças de resultados.

A evolução das distribuições de áreas dos aglomerados para o nanocompósito produzido a 15 e 50 mm/min, nos 3º anel dos sistemas 3, 4, 6 e 8 são ilustradas na figura 30.

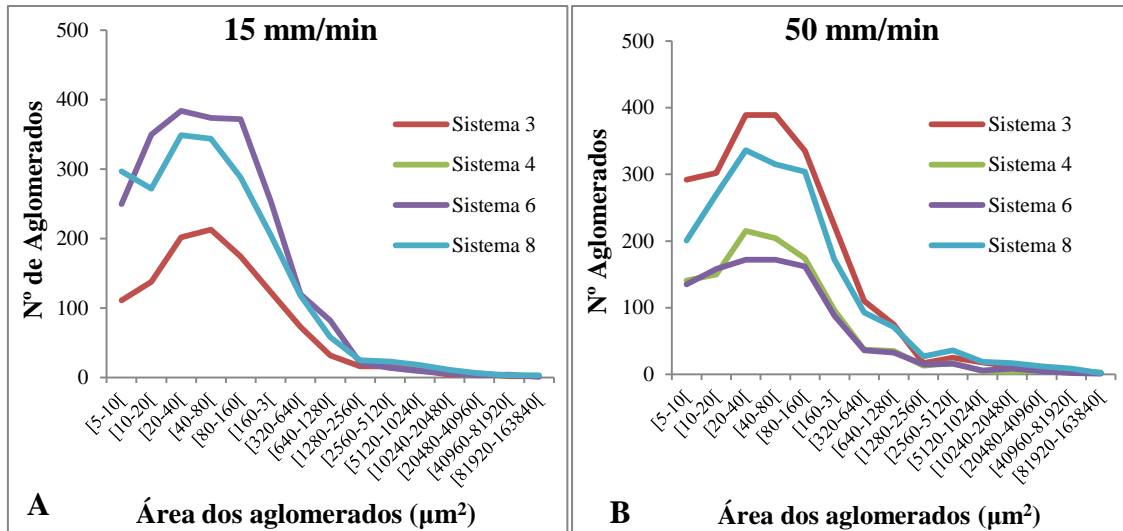


Figura 30- Distribuição de áreas dos aglomerados para o anel 3 nos diversos sistemas estudados a A) 15 mm/min, B) 50 mm/min

Como já tinha sido verificado para o 2º anel, no 3º anel ao longo dos sistemas estudados, existem diferenças significativas no que diz respeito ao número de aglomerados existentes para a mesma área de análise. Este efeito é explicado pela má distribuição dos aglomerados que não permite uma análise comparativa.

Podemos ver a evolução da razão das áreas ao longo dos anéis dos sistemas 6 e 8, para as velocidades de produção de 15 e 50 mm/min na figura 31.

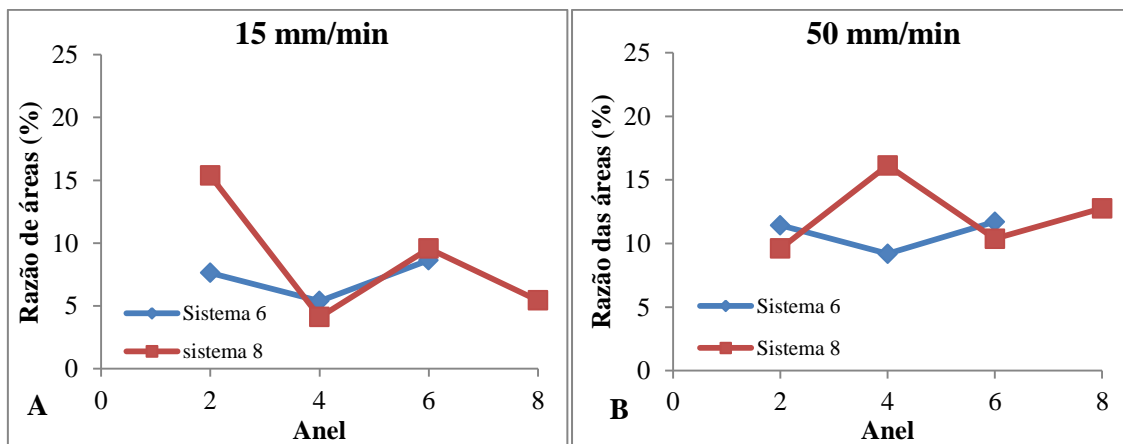


Figura 31- Evolução da razão de áreas ao longo dos anéis para o nanocompósito produzido a A) 15mm/min B) 50mm/min

Analisando a figura 31 pode-se verificar que a razão das áreas para os diversos sistemas não apresenta qualquer tendência. Em geral, a razão das áreas para 50 mm/min é mais elevada que a razão de áreas para 15 mm/min o que indica que 50 mm/min

apresenta maior aglomeração. Visto não termos dados sobre a razão de áreas no sistema 1, é de prever que a grande variação na razão das áreas ocorra logo no primeiro anel.

A figura 32 ilustra a evolução da razão de áreas para o 2º e 3º anel nos diferentes sistemas estudados para os nanocompósitos produzidos a 15 e 50 mm/min.

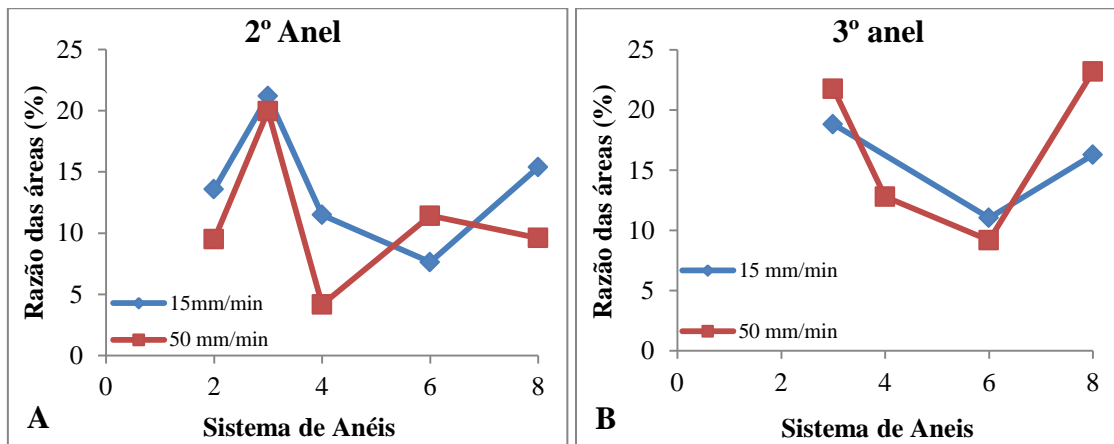


Figura 32- Evolução da razão de áreas comparando os nanocompósitos produzidos a 15 e 50 mm/min para o A) 2 anel, B) 3 anel

A razão das áreas é um parâmetro que ilustra bem as diferenças encontradas nos diversos sistemas, mostrando assim a má distribuição que as amostras apresentam. A figura 32 mostra que tanto para o 2º como para o 3º anel a razão de áreas apresenta muitas variações. O mesmo acontece quando o estudo tem em conta as velocidades de processamento.

2.1.2. Efeito da funcionalização na microestrutura

Neste ponto a análise incidirá sobre os nanocompósitos produzidos com 2% de nanotubos funcionalizados. Com o objetivo de compreender a interação dos nanotubos com a matriz, e de que forma a funcionalização influencia a dispersão dos nanotubos de carbono foram produzidas amostras com 2% de nanotubos funcionalizados. Devido à reduzida quantidade de nanotubos funcionalizados existentes foram limitados os sistemas de anéis testados, bem como as velocidades utilizadas. Foram utilizados os sistemas 4, 6 e 8 e a velocidade de 15 mm/min.

A figura 33 apresenta a distribuição de áreas ao longo do sistema 8, para o nanocompósito produzido com 2%FCNT a 15 mm/min. As imagens da figura 34 são representativas da evolução da microestrutura deste mesmo compósito.

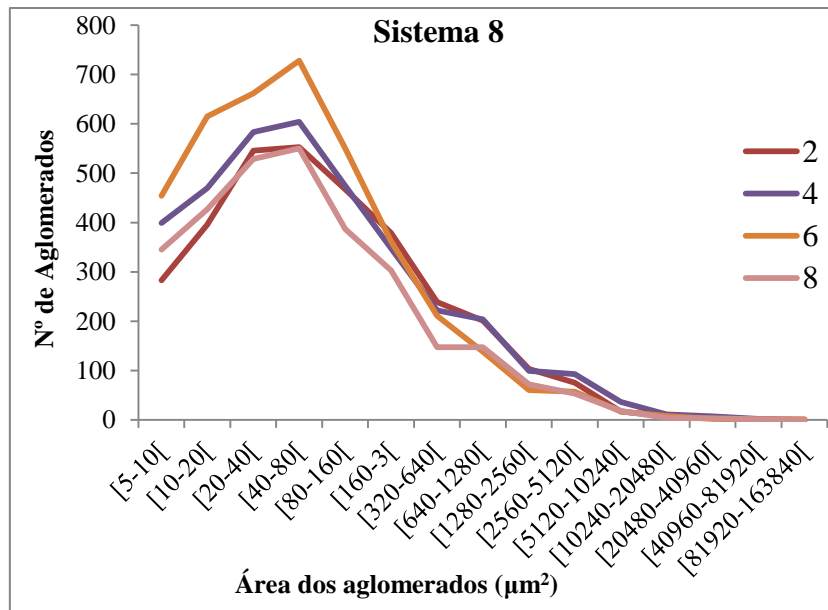


Figura 33- Distribuição das áreas dos aglomerados ao longo dos anéis do sistema 8 para o nanocompósito produzido com 2%FCNTa velocidade de 15 mm/min

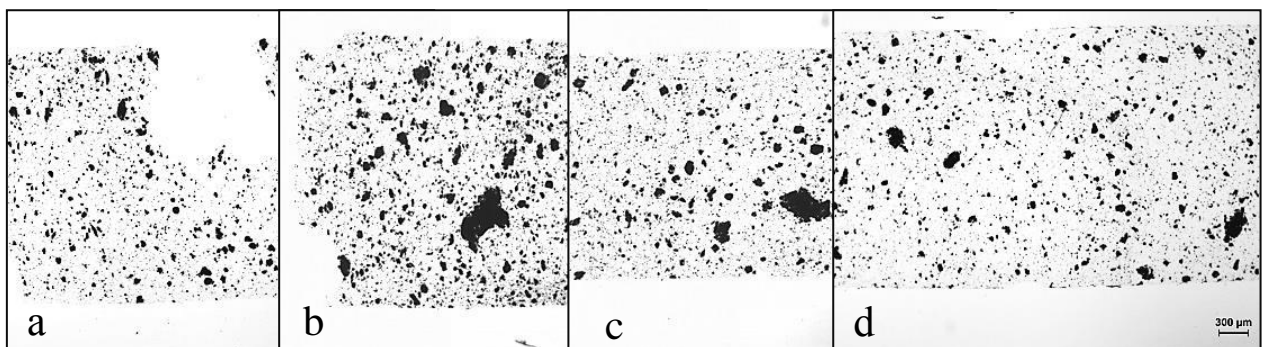


Figura 34- Evolução da microestrutura ao longo do sistema 8, para o anel a) 2, b) 4, c) 6, d) 8

Ao longo do sistema 8 verifica-se que o anel que apresenta maior número de aglomerados é o 6º anel. O anel 4 apresenta uma distribuição mais larga, e como se pode ver pela imagem de microscopia apresentada acima, figura 40 b), este apresenta uma grande variedade de tamanhos nos aglomerados. O 8º anel apresenta menos aglomerados visíveis, e estes apresentam menores dimensões. Verifica-se que ao longo do sistema ocorreu uma evolução positiva da desaglomeração, existindo uma melhoria da dispersão.

A figura 35 representa um esquema ilustrativo do sistema estudado na figura 36. A figura 36 mostra a distribuição para o 4º anel dos sistemas estudados para 2%FCNT.

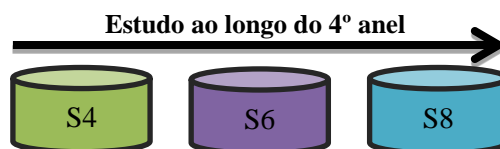


Figura 35- Esquema dos sistemas em estudo

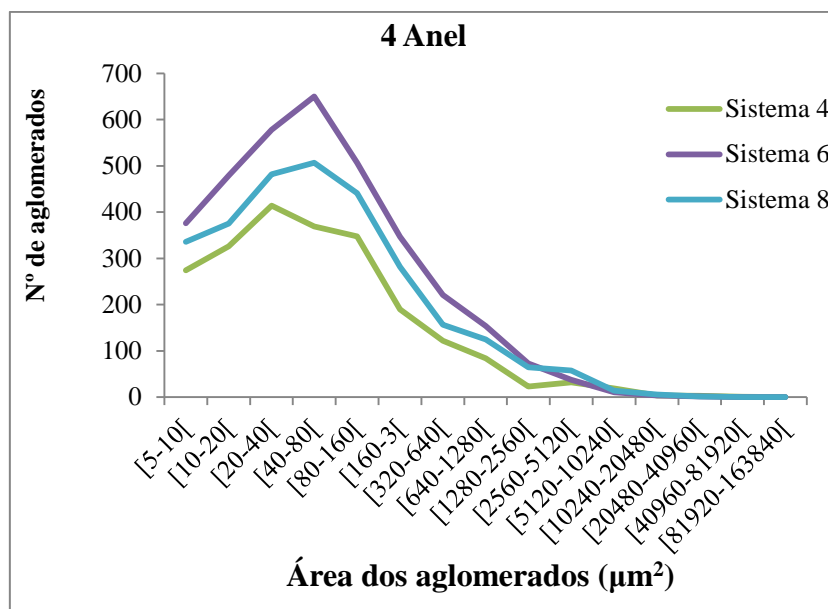


Figura 36- Evolução da distribuição das áreas dos aglomerados ao longo do 4º anel dos sistemas estudados para o nanocompósito produzido com 2%FCNT a 15 mm/min

Para os nanocompósitos produzidos com 2%FCNT a 15 m/min podemos ver o mesmo efeito encontrado para 2%CNT quando analisamos o 2º ou 3º anel, ao longo dos sistemas estudados. Não existem semelhanças entre os sistemas, sendo que estas diferenças só podem ser explicadas por uma má distribuição dos aglomerados na amostra que gera heterogeneidade de resultados.

A comparação entre o efeito micromisturador sobre os nanocompósitos CNT e FCNT produzidos a 15 mm/min é efetuada na figura 37, onde são comparados o 2º e 8º anel do sistema 8.

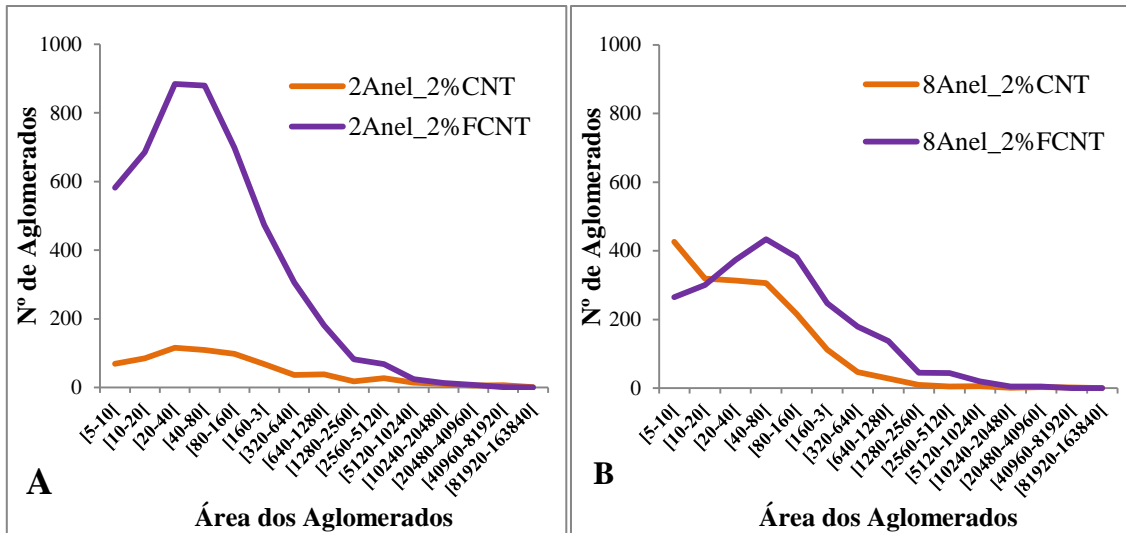


Figura 37- Curvas comparativas da distribuição de áreas para os nanocompósitos produzidos com 2% de CNT e FCNT para o A) 2º, B) 8º anel do sistema 8

Comparando os nanocompósitos produzidos com CNT e FCNT, podemos ver que os nanocompósitos produzidos com CNT apresentam um menor número de aglomerados tanto para o 2º como para o 8º anel. Para os nanocompósitos produzidos com FCNT temos uma distribuição mais larga de aglomerados, e em grande número. O nível de dispersão dos nanotubos funcionalizados é menor, apresentando um maior número de aglomerados, e estes tendem a ter maior dimensão. No 8º anel é bem visível que os nanocompósitos produzidos com CNT têm mais aglomerados pequenos em comparação com os FCNT. Estas diferenças encontradas podem estar relacionadas com o efeito da funcionalização. O objetivo da funcionalização é melhorar a interface matriz/reforço, mas este efeito pode ter alterado a forma de como as tensões internas são geradas no sistema. A melhoria da interface pode ter levado a variação da viscosidade o que pode ter gerado estas diferenças na dispersão. Estas variações de viscosidade causadas por nanoreforços já foram estudadas por Martins et al. [56]. No caso dos nanotubos funcionalizados a variação da viscosidade pode levar a que o tipo de desaglomeração mais presente seja a erosão, que ocorre ao longo do tempo, mas não permite uma desaglomeração tão extensa num curto intervalo de tempo.

A figura 38 representa as imagens obtidas por microscopia ótica de transmissão para os compósitos produzidos com 2% CNT e 2% FCNT a 15 mm/min no sistema 8.

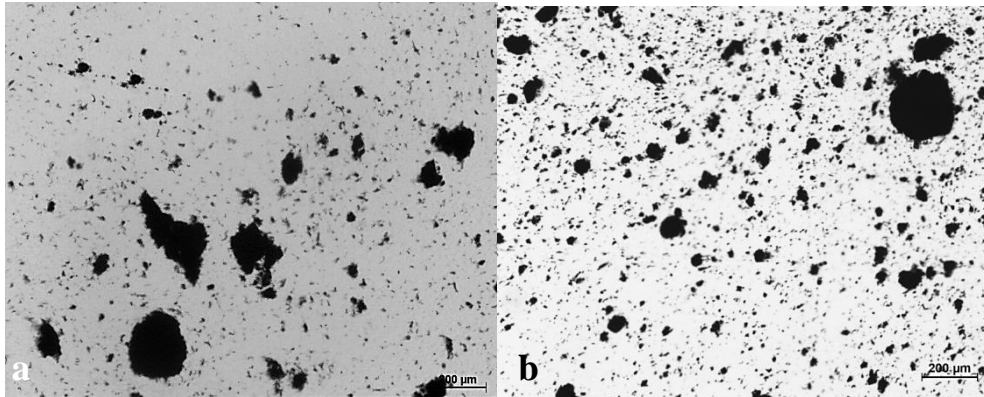


Figura 38- Imagens de microscopia ótica de nanocompósitos produzidos no sistema 8 a 15 mm/min com a) 2% CNT, b) 2% FCNT

As imagens acima apresentadas permitem verificar que para os aglomerados presentes nos nanocompósitos com 2% FCNT são mais arredondados enquanto os aglomerados dos nanocompósitos com 2% CNT apresentam uma geometria mais irregular. Na imagem 38 a) é visível a rutura dos aglomerados devido a sua geometria irregular. Já para os aglomerados com 2% FCNT estes deveriam estar a sofrer mais desaglomerados pela erosão, sendo que a geometria circular é mais característica deste tipo de desaglomeração. Estes dados permitem reforçar os resultados encontrados na distribuição, sendo que a dispersão para os CNT é mais rápida e eficiente, enquanto que para os FCNT é mais gradual. Este efeito vem contrariar o estudo efetuado por Potschke et al [2]. Esta verificou que a melhor interação polímero/reforço melhorava a dispersão, pois a melhor interação diminui a tensão necessária para a rutura dos aglomerados.

A comparação entre os nanotubos funcionalizados e não funcionalizados para a percentagem 1% é efetuada na figura 39, para o 2º e 8º anel do sistema 8.

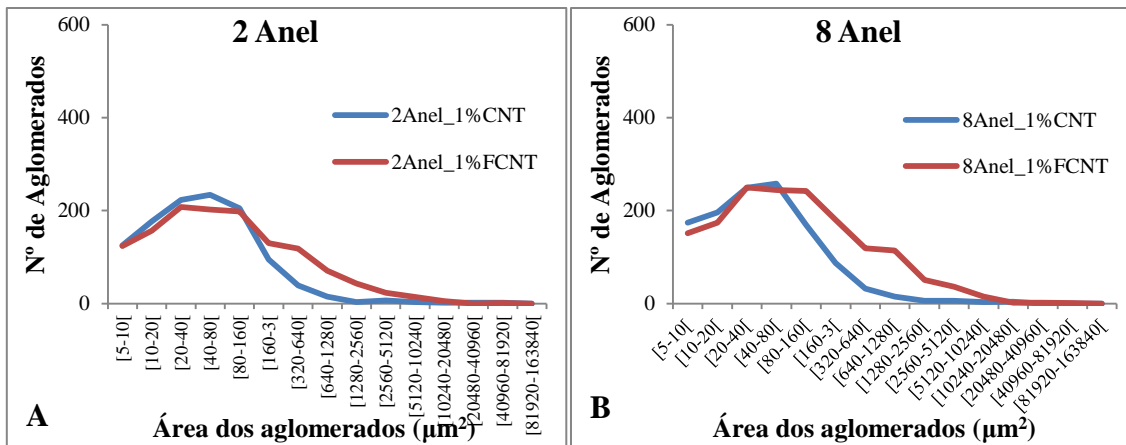


Figura 39- Gráficos comparativos da distribuição dos aglomerados para 1%CNT e 1%FCNT no A) 2, B) 8

Como foi verificado para os nanocompósitos com 2% de CNT e FCNT, os nanocompósitos com 1% CNT apresentam em geral um menor número de aglomerados. Os nanocompósitos com 1%FCNT apresentam maior numero de aglomerados de grandes dimensões, sendo que a desaglomeração para estes nanocompósitos é dificultada pela boa interação com o polímero.

2.1.3. Efeito da percentagem de nanotubos de carbono na microestrutura

A figura 40 representa a distribuição de áreas para o nanocompósito produzido a 15 mm/min, com 1%CNT, no sistema 8. A figura 41 representa as imagens de microestrutura obtida por microscopia ótica para o sistema estudado.

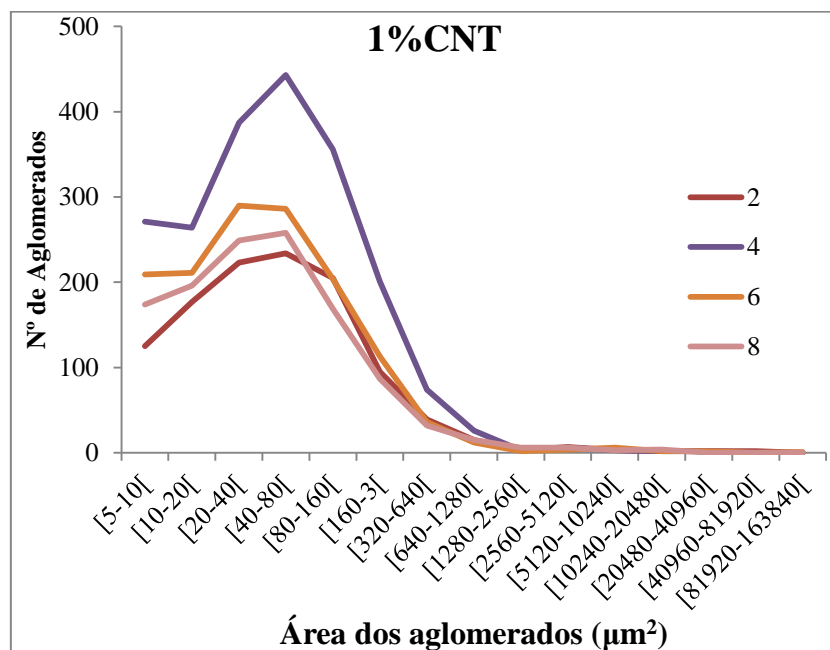


Figura 40- Distribuição de áreas dos aglomerados ao longo dos anéis do sistema 8, para o nanocompósito produzido com 1%CNT a 15mm/min

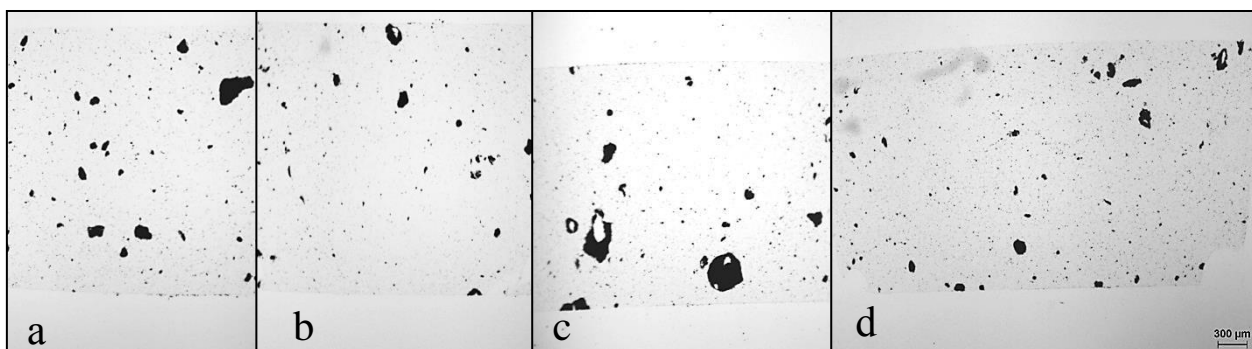


Figura 41- Evolução da microestrutura ao longo do sistema 8, para oanel a) 2, b) 4, c) 6, d) 8

Comparando os resultados apresentados pela distribuição da figura 40 com as imagens de microscopia ótica da figura 41 pode-se verificar que existe uma evolução bastante significativa na dispersão dos aglomerados ao longo do sistema. Essa evolução inicialmente é visível pelo aumento do número de aglomerados até ao 4ºanel. Depois do 4ºanel o número de aglomerados sofre uma redução até ao 8ºanel. O efeito de redução dos aglomerados pode ser consequência de níveis elevados de desaglomeração que gerou aglomerados tão pequenos que deixam de estar no limite de detecção da microscopia ótica.

A distribuição de áreas dos aglomerados presentes nos nanocompósitos produzidos a 15 mm/min, com 1%FCNT ao longo do sistema 8 podem ser visualizadas na figura 42. As imagens de microscopia ótica de transmissão apresentadas na figura 43 são representativas do sistema estudado.

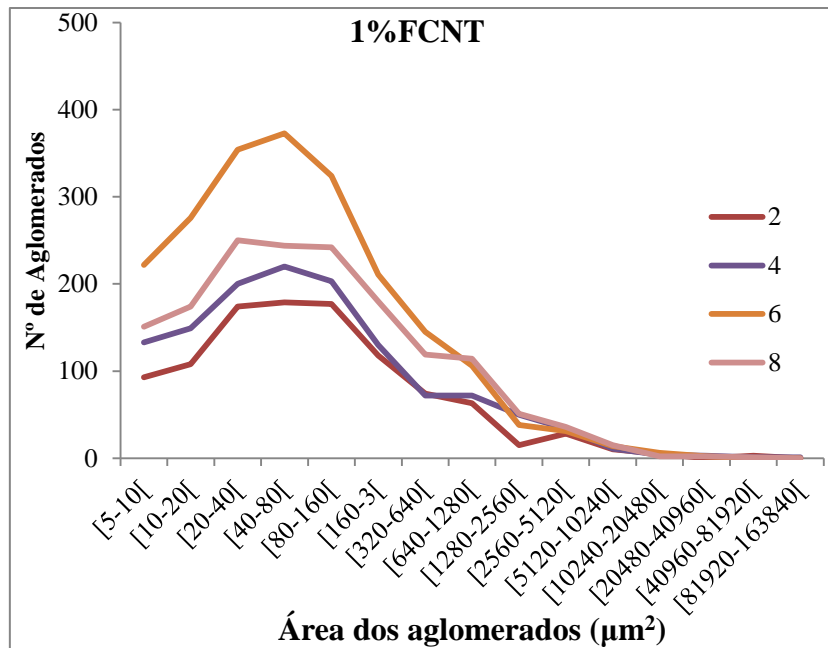


Figura 42-Curva distributiva de áreas dos aglomerados ao longo dos anéis do sistema 8, para o nanocompósito produzido com 1%FCNT a 15mm/min

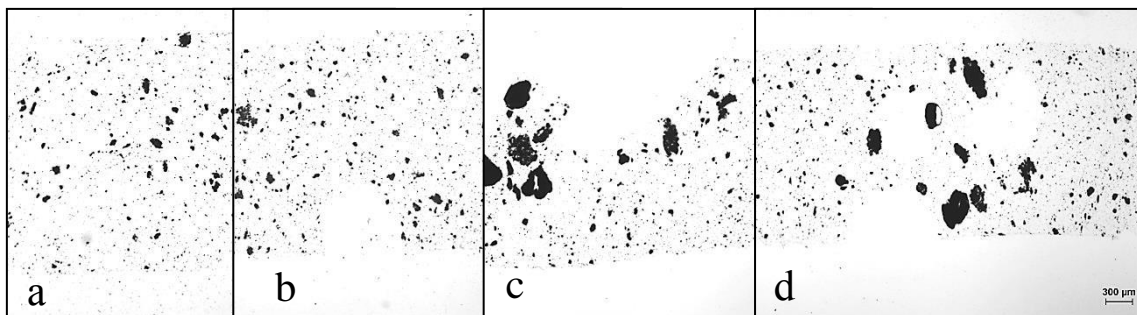


Figura 43- Evolução da microestrutura ao longo do sistema 8, para o anel a) 2, b) 4, c) 6, d) 8

Nos nanocompósitos produzidos com 1% de FCNT pode-se verificar que ao longo do sistema 8, a evolução é mais gradual, e a desaglomeração é mais lenta. As imagens de microscopia juntamente com as distribuições permitem ver esse efeito. Isto pode ocorrer devido a interação matriz/reforço, que como já foi explicado no capítulo anterior, não permite que as tensões aplicadas sobre os aglomerados sejam tão elevadas, reduzindo a rutura dos mesmos.

A comparação entre as percentagens de 1 e 2% de CNT é realizada na imagem 44, para o 2º e 8º anel do sistema 8.

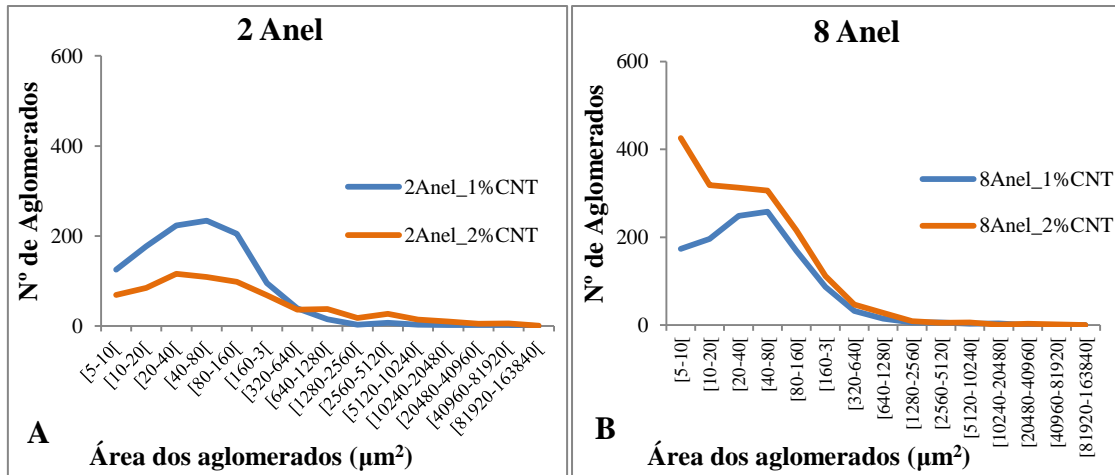


Figura 44- Gráficos comparativos da distribuição dos aglomerados para sistema 8, nos anéis A) 2 com 1% de CNT e 2% CNT, B) 8 com 1% CNT e 2% CNT

Na comparação realizada entre as percentagens de 1 e 2% de CNT constata-se que a percentagem de 2% tem maior número de aglomerados. Este efeito não é visível no 2º anel, sendo que 1% CNT apresenta maior número de aglomerados. Este resultado pode ser explicado pela má distribuição encontrada nos nanocompósitos. A heterogeneidade das amostras, causada pela má distribuição dos aglomerados introduz algum erro na análise.

A comparação entre as percentagens de 1 e 2% de FCNT é realizada na imagem 45, para o 2º e 8º anel do sistema 8.

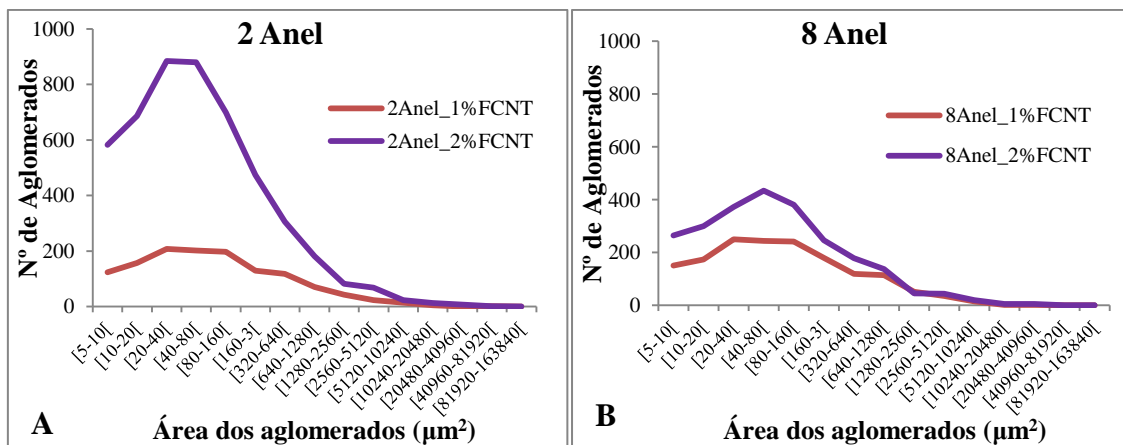


Figura 45- Gráficos comparativos da distribuição dos aglomerados para o anel A) 2 com 1% de FCNT e 2% FCNT, B) 8 com 1% FCNT e 2% FCNT

Quando se comparam as percentagens de 1 e 2% FCNT, verifica-se que desde o início ao fim do sistema a percentagem de 2% apresenta um maior número de aglomerados. Isto é um resultado claro, pois 2% de nanotubos de carbono é uma

quantidade de nanotubos maior, logo irá gerar maior quantidade de aglomerados, sejam estes grandes ou pequenos.

2.1.4. Microestrutura do filamento

A figura 46 representa a distribuição de áreas dos aglomerados medida nos filamentos produzidos com 2% CNT a 50 mm/min nos sistemas 4, 6 e 8. As imagens da microscopia ótica dos filamentos produzidos nos diversos sistemas são apresentados na figura 47.

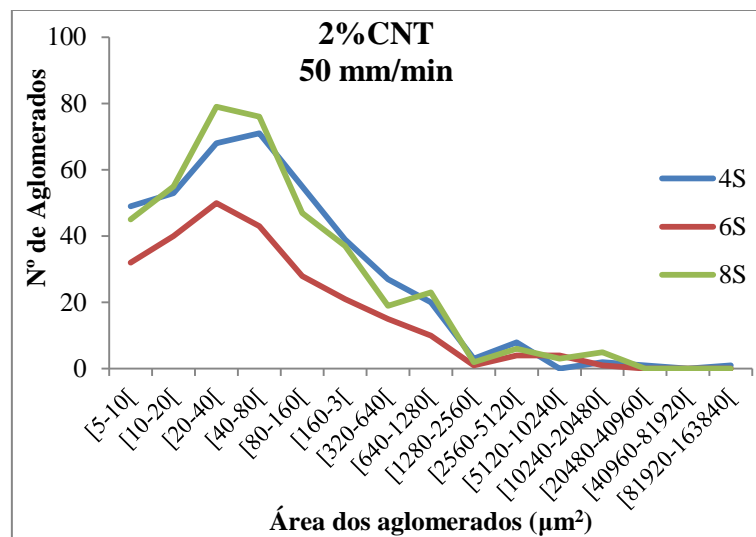


Figura 46- Distribuição de áreas dos aglomerados para os filamentos produzidos com 2% CNT nos sistemas 4, 6 e 8

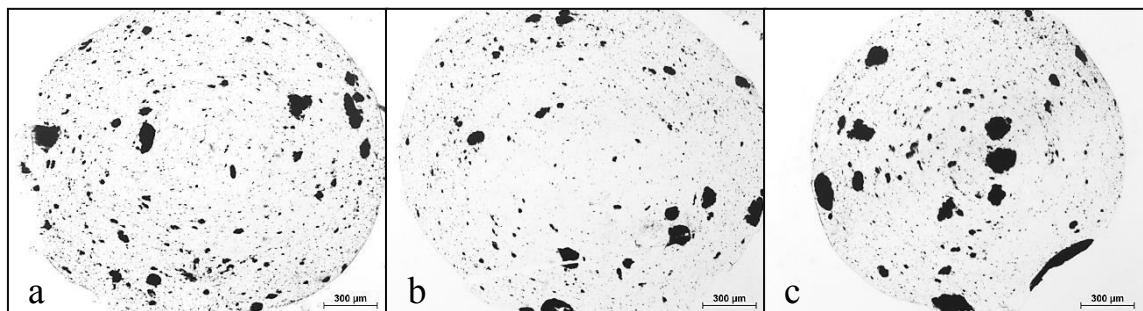


Figura 47- Diferentes microestruturas dos filamentos com 2% CNT produzidos a 50 mm/min pelo sistema a) 4, b) 6, c) 8

Como podemos ver pela análise das imagens de microscopia ótica e das distribuições de áreas dos aglomerados, entre os filamentos produzidos a 15 mm/min o que apresenta maior dispersão é o filamento produzido no sistema 6. O filamento produzido no sistema 4 apresenta o menor número de aglomerados, mas contém muitos aglomerados de grande dimensão. O filamento produzido pelo sistema 8 apresenta um grande número de aglomerados grandes, apresentando uma pior dispersão.

Capítulo III

A figura 48 representa a distribuição de áreas dos aglomerados dos filamentos produzidos com 2% CNT a 15 mm/min no sistema 4, 6 e 8. As imagens da microscopia ótica dos filamentos produzidos nos diversos sistemas estão apresentados na figura 49.

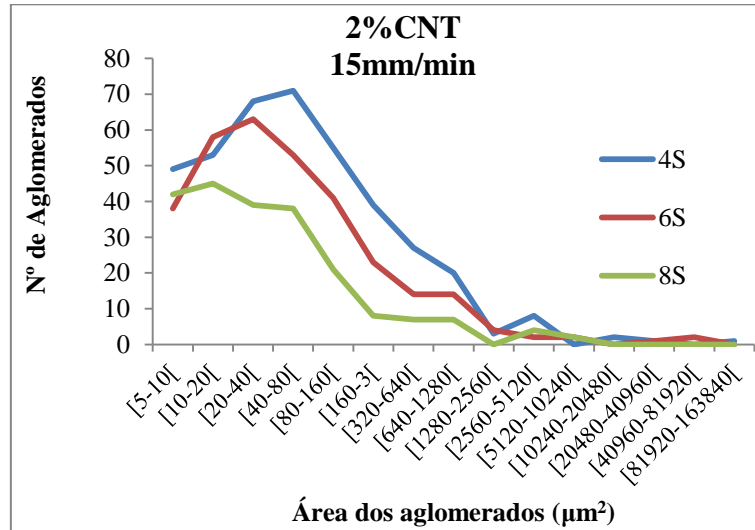


Figura 48-Distribuição de áreas dos aglomerados para os filamentos produzidos com 2% CNT a 15 mm/min no sistema 4, 6 e 8

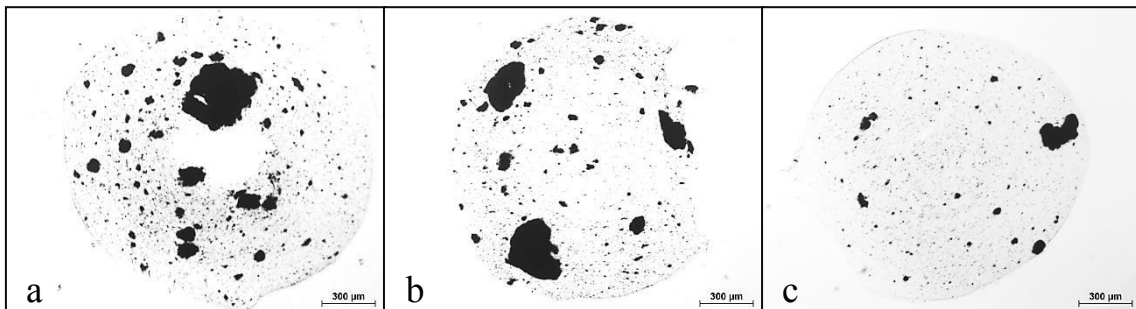


Figura 49-Diferentes microestruturas dos filamentos com 2% CNT produzidos a 15 mm/min pelo sistema a) 4, b) 6, c) 8

Analisando os resultados acima apresentados pode-se concluir que dos filamentos produzidos a 50 mm/min, o que apresenta maior dispersão é o filamento produzido no sistema 8. O filamento produzido no sistema 4 apresenta um elevado número de aglomerados grandes. O filamento produzido no sistema 6 apresenta uma maior desaglomeração que o sistema 4. Estes resultados comprovam que ao aumento do número de anéis permite um aumento da desaglomeração. Os filamentos apresentam porosidade interna.

A distribuição de áreas dos aglomerados dos filamentos produzidos com 2% FCNT a 15 mm/min no sistema 4, 6 e 8 são apresentadas na figura 50. As imagens da

microscopia ótica dos filamentos produzidos nos diversos sistemas estão representados na figura 51.

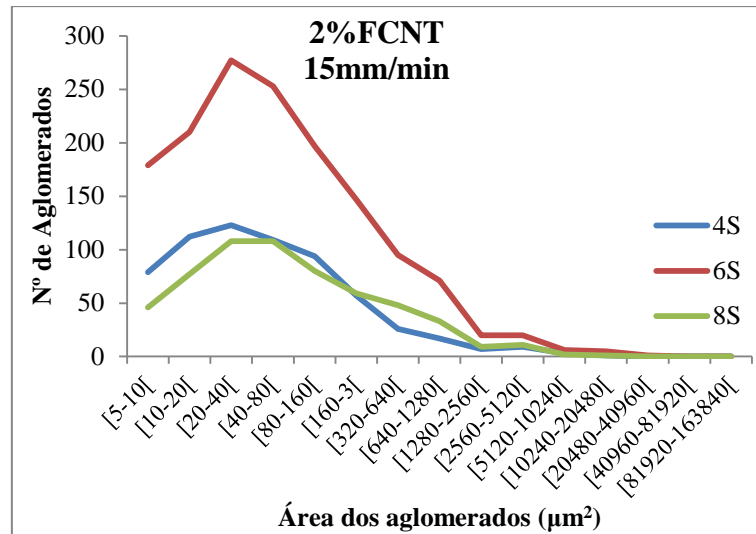


Figura 50- Distribuição de áreas dos aglomerados para os filamentos produzidos com 2%FCNT a 15mm/min no sistema 4, 6 e 8

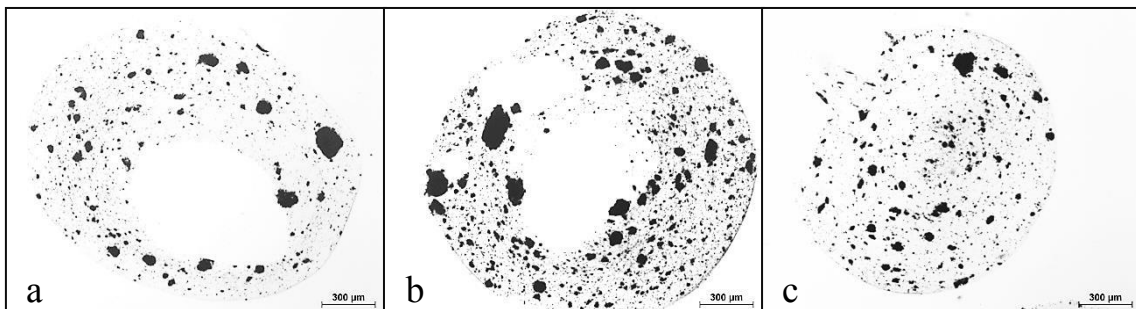


Figura 51- Diferentes microestruturas dos filamentos com 2%FCNT produzidos a 15mm/min pelo sistema a) 4, b) 6, c) 8

Com recurso aos resultados acima apresentados pode-se concluir que os filamentos com 2%FCNT produzidos a 15 mm/min apresentam uma elevada porosidade interna. O filamento que apresenta a melhor dispersão é o filamento produzido no sistema 8. Estes resultados comprovam que o aumento do número de anéis no sistema melhora a dispersão em modo geral.

A Comparação da distribuição de áreas dos aglomerados para os filamentos produzidos com 1% CNT e FCNT é apresentada na figura 52. As imagens de microscopia apresentadas na figura 53, são dos filamentos produzidos com 1%CNT e 1%FCNT.

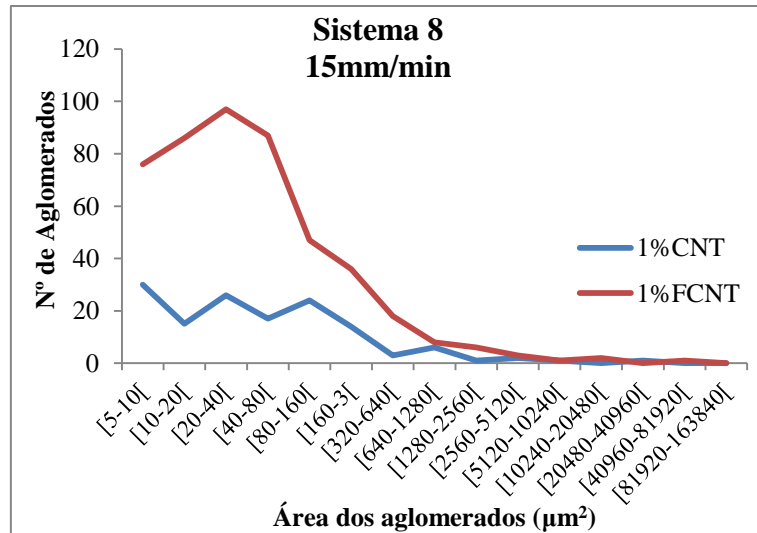


Figura 52- Distribuição das áreas dos aglomerados para os nanocompósitos produzidos com 1% CNT e 1%FCNT

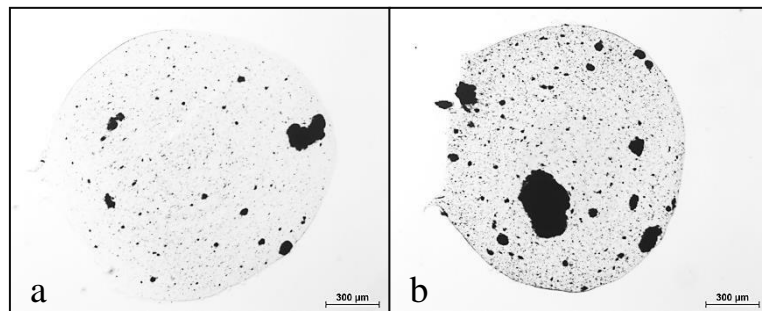


Figura 53- Microestruturas obtida por microscopia ótica dos filamentos produzidos a 15mm/min com a) 1%de CNT e b) 1%FCNT

Com recurso aos dados acima apresentados verifica-se que filamento produzido com 1% de CNT apresenta uma maior dispersão que o filamento produzido com 1%FCNT. Os dois filamentos apresentavam porosidade interna.

A figura 54 apresenta a comparação entre os diversos filamentos produzidos no sistema 8 a 15 mm/min.

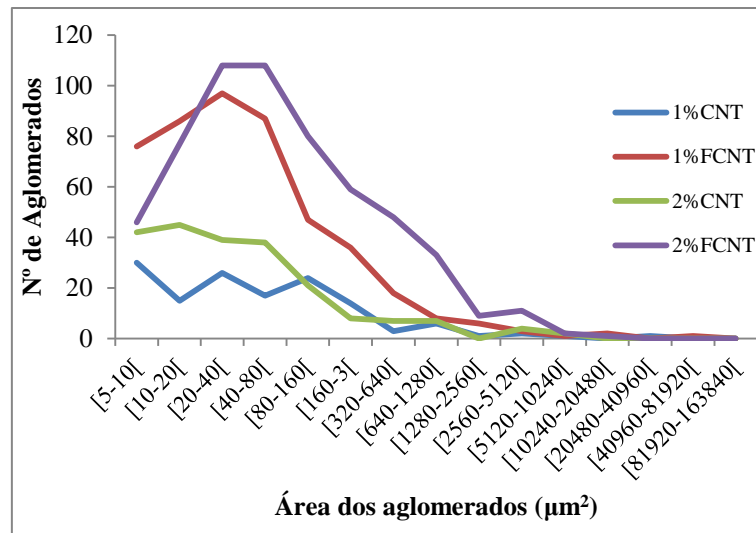


Figura 54- Distribuição de áreas dos aglomerados para os filamentos produzidos no sistema 8 a 15 mm/min

Os dados acima apresentados permitem verificar que os nanotubos funcionalizados apresentam sempre maior número de aglomerados. A funcionalização dificulta a dispersão dos nanotubos de carbono, devido a redução das tensões geradas entre os nanotubos e o polímero, reduzindo a desaglomeração por rotura.

2.2. Estudo das propriedades elétricas

2.2.1. Efeito da velocidade na condutividade elétrica

A variação da condutividade elétrica com a frequência para os nanocompósitos produzido com 2% CNT a velocidade de 50 mm/min ao longo do sistema 8 é ilustrado na figura 55. É também apresentada a variação da condutividade para o polipropileno.

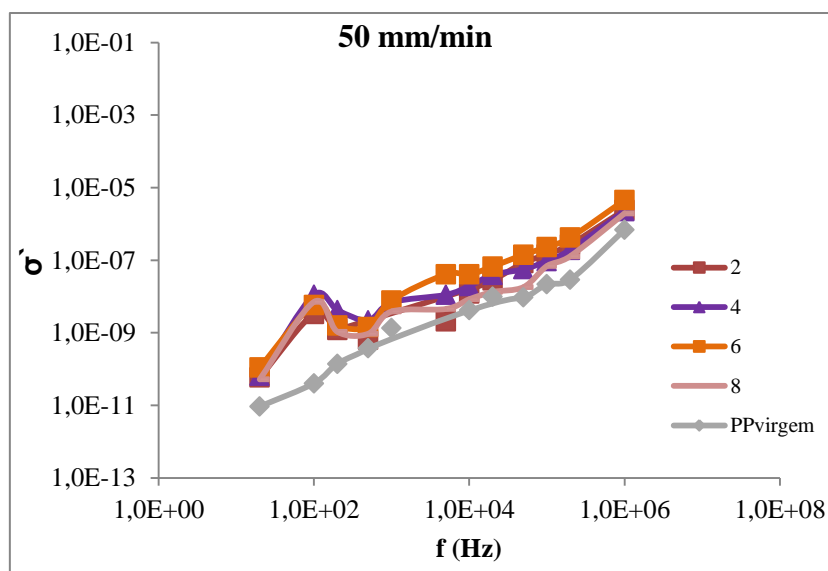


Figura 55- Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de CNT a 50 mm/min ao longo do sistema 8

Como pode ver-se na figura 55 os nanocompósitos produzidos a 50 mm/min apresentam um ligeiro aumento na condução elétrica comparativamente ao polipropileno virgem. Este aumento é pouco significativo se tivermos em conta a condutividade elétrica dos nanotubos de carbono e a percentagem usada, sendo que existem inúmeros estudos que já obtiveram boas propriedades nestas condições. [38] Estes resultados podem ser explicados pela má distribuição dos nanotubos de carbono, e pela presença das bolhas de ar dentro das amostras. A presença de bolhas de ar nas amostras atua como barreira à percolação, além de atuar como uma zona isolante dentro do material. A generalidade das amostras produzidas continham bolhas, e estas podem ser a grande causa das baixas propriedades elétricas. Outra causa provável é a má distribuição que não permite que a percolação ocorra em toda a amostra. Como os elétrodos são colocados apenas numa zona da amostra, pode-se estar a analisar uma zona com menor número de aglomerados, apresentando assim propriedades elétricas baixas.

A figura 56 representa a variação da condutividade elétrica com a frequência para as amostras produzidas ao longo do sistema 8, a 15 mm/min com 2 % CNT.

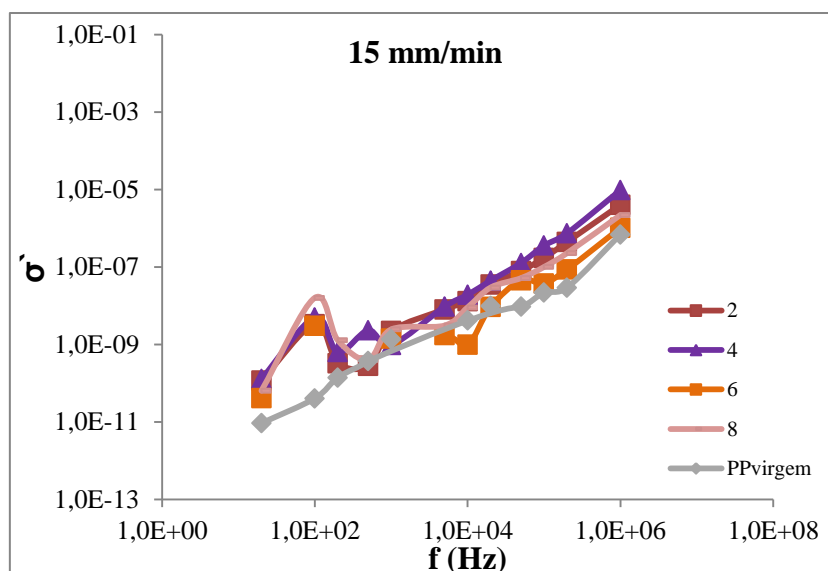


Figura 56- Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de CNT a 15 mm/min ao longo do sistema 8

Da mesma forma que já tinha sido visualizado nas amostras produzidas a 50mm/min, as amostras produzidas a 15 mm/min sofrem um ligeiro aumento das propriedades elétricas. Este aumento não é significativo e permite dizer que não temos variação significativa das propriedades em relação ao polipropileno. As causas para estes resultados já foram mencionados anteriormente, sendo que estas amostras apresentam muitas bolhas de ar e uma má distribuição de aglomerados.

A figura 57 representa a variação da condutividade elétrica com a frequência para os nanocompósitos com 2% CNT produzidos a 50 mm/min no anel 2 dos diversos sistemas estudados.

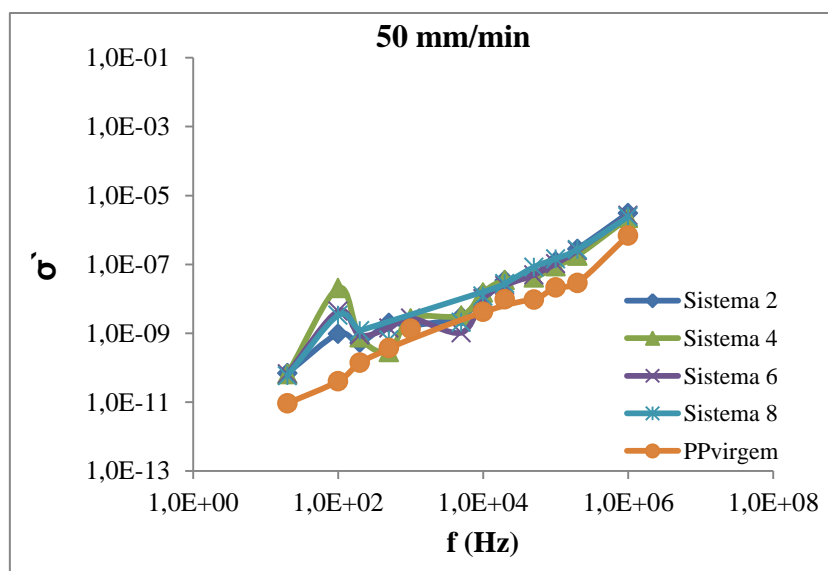


Figura 57- Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de CNT a 50 mm/min ao longo dos sistemas estudados para o 2º anel

Ao longo dos diversos sistemas os nanocompósitos produzidos no 2º anel apresentam, como se pode ver pela figura 57, uma condutividade elétrica semelhante entre si, e muito próxima da condutividade do polipropileno. Estes resultados são influenciados pelas mesmas causas já mencionadas que não permitem grandes propriedades elétricas.

A variação da condutividade elétrica com a frequência é apresentada para o 2º anel, dos diversos sistemas estudados para o nanocompósito produzido a 15 mm/min na figura 58.

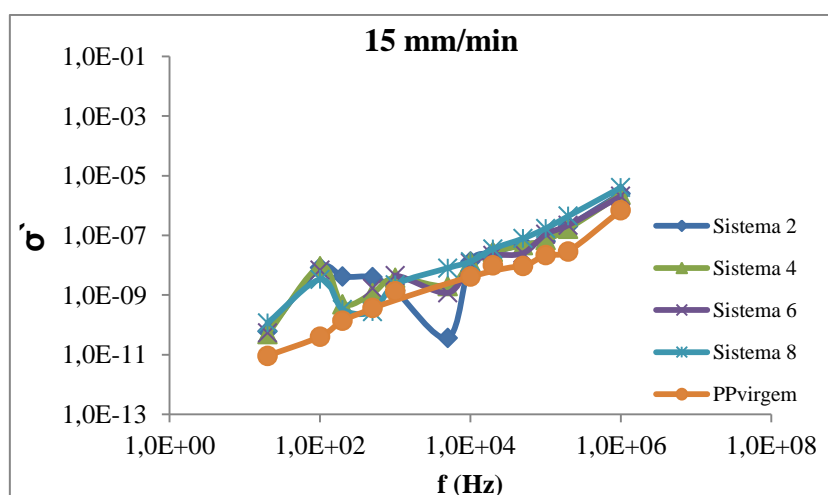


Figura 58-Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de CNT a 15 mm/min ao longo dos sistemas estudados para o 2º anel

A análise das propriedades elétricas dos nanocompósitos produzidos no 2º anel a 15 mm/min nos diversos sistemas mantém a mesma tendência apresentada para os estudos efetuados anteriormente.

Na figura 60 está representada a variação da condutividade com a frequência para o 3º anel de todos os sistemas estudados, nos nanocompósitos produzidos a 50 mm/min. A figura 59 é uma ilustração esquemática dos sistemas estudados e pretende ajudar a entender a análise efetuada.

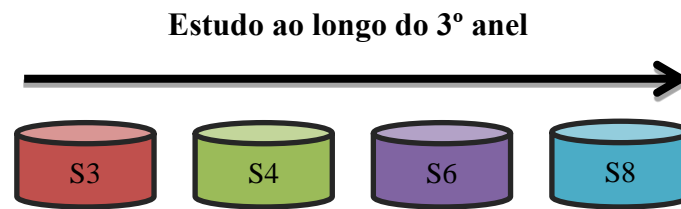


Figura 59- Esquema ilustrativo do sistema em estudo

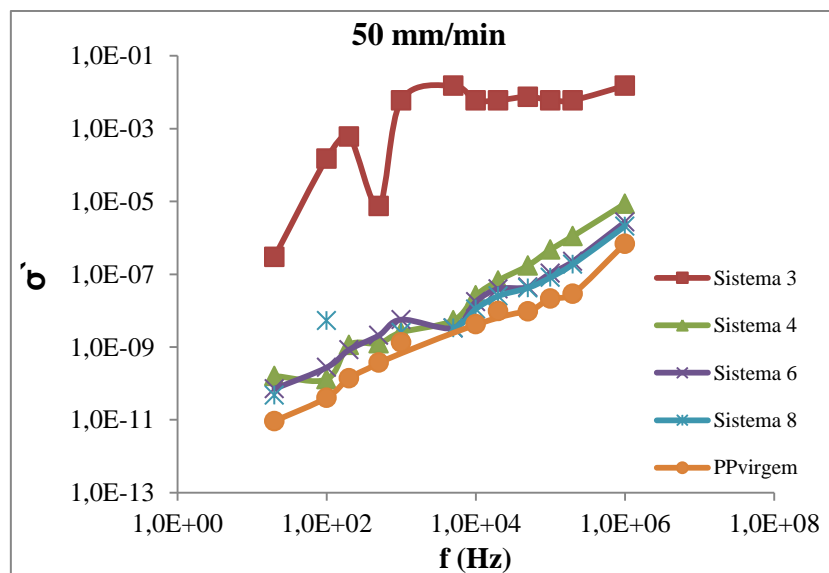


Figura 60- Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de CNT a 50 mm/min ao longo dos sistemas estudados para o 3º anel

Na análise do 3º anel para os nanocompósitos produzido a 50 mm/min, é de destacar o sistema 3, que apresenta uma variação mais significativa, sendo que os restantes sistemas mantêm os valores de condutividade próxima dos valores encontrados para o polipropileno. O 3º anel do sistema 3 pode apresentar este aumento de propriedades devido ao ensaio elétrico ter sido efetuado numa zona da amostra contendo menos bolhas, ou com um número de aglomerados mais elevados.

Na figura 61 está representada a variação da condutividade com a frequência para o 3º anel de todos os sistemas estudados, nos nanocompósitos produzidos a 15 mm/min.

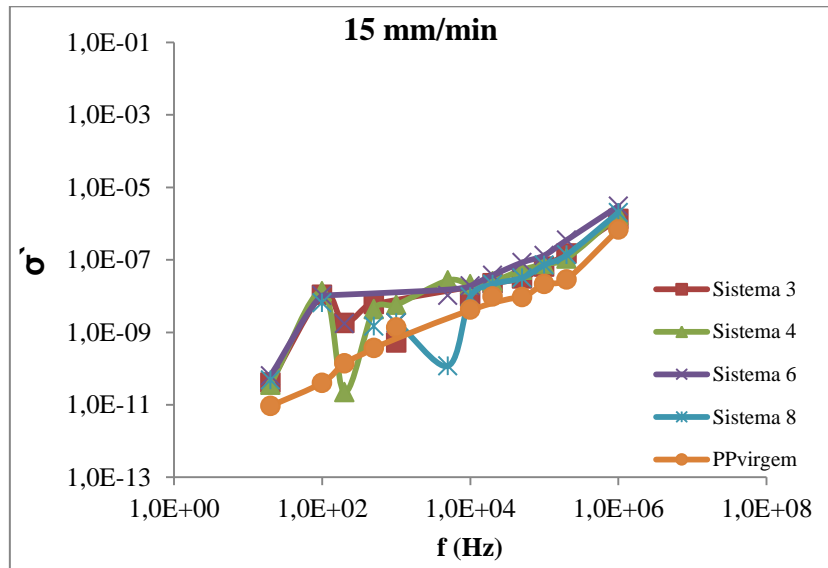


Figura 61- Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de CNT a 15 mm/min ao longo dos sistemas estudados para o 3 anel

Para os nanocompósitos produzidos a 15 mm/min, a tendência da condutividade elétrica ao longo do sistema apresenta-se semelhante aos sistemas já estudados, sendo que a condutividade dos compósitos é próxima da condutividade da matriz de polipropileno.

2.2.2. Efeito da funcionalização na condutividade elétrica

A variação da condutividade ao longo da frequência para os compósitos produzidos com 2%FCNT no sistema 8 a 15 mm/min é apresentado na figura 62.

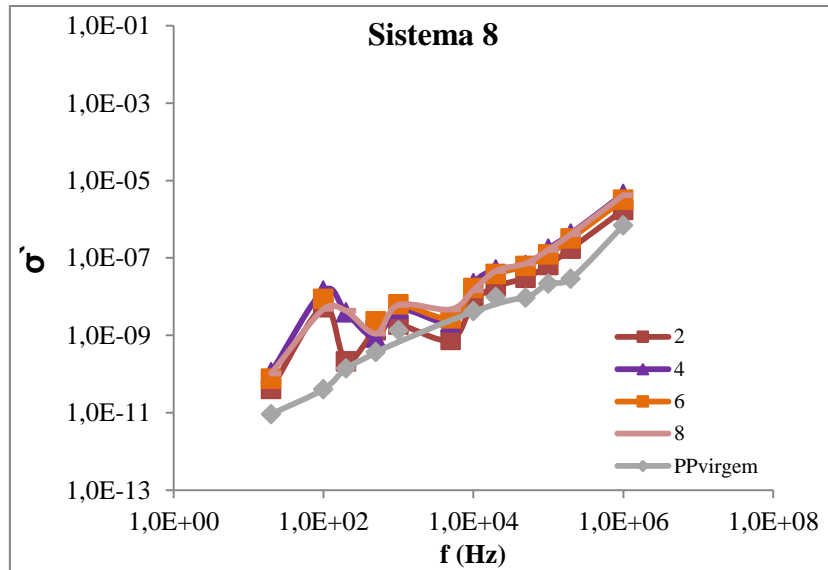


Figura 62- Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de FCNT a 15 mm/min ao longo do sistema 8

Quando estudamos a condutividade elétrica dos nanocompósitos com 2% de nanotubos funcionalizados é esperado que as suas propriedades possam apresentar diferenças significativas em relação ao polímero. Esse facto não é visível nos nanocompósitos produzidos, sendo que como podemos ver na figura 62, as propriedades do nanocompósito e do polipropileno são muito semelhantes. Como aconteceu na produção dos nanocompósitos com nanotubos de carbono sem funcionalização, para os nanocompósitos com nanotubos funcionalizados também foram encontradas bolhas de ar que vêm influenciar negativamente as propriedades. As amostras com nanotubos funcionalizados não apresentam uma distribuição tão má quanto as produzidas com nanotubos não funcionalizadas, mas a presença de bolhas provoca uma influência muito negativa tanto na dispersão como nas propriedades elétricas.

A condutividade elétrica apresentada pelos nanocompósitos recolhidos no 4º anel dos sistemas estudados a 15mm/min são apresentadas na figura 63.

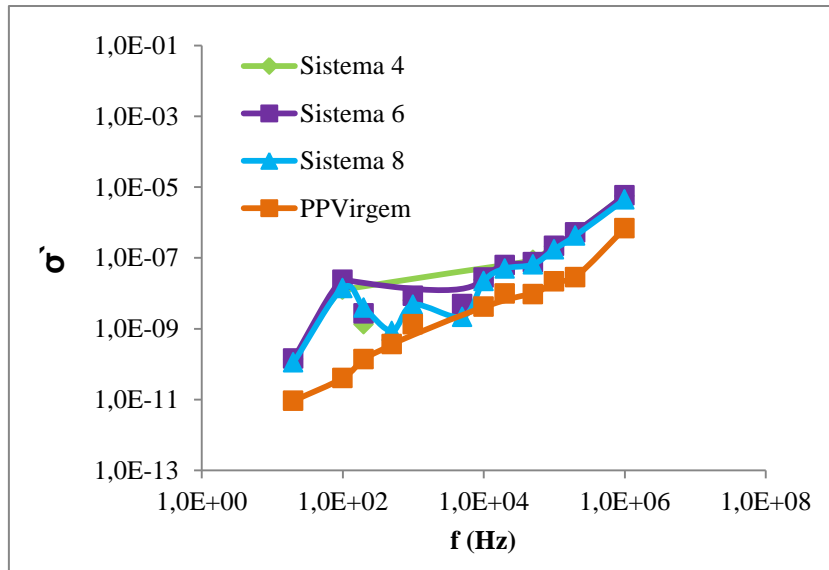


Figura 63- Variação da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de FCNT a 15 mm/min ao longo dos sistemas estudados para o 4 anel

Os dados apresentados acima voltam a mostrar que a influência das bolhas de ar presentes nas amostras é muito acentuada e que as propriedades do nanocompósito não se conseguem distanciar das propriedades elétricas do polímero que lhe serve como matriz.

2.2.3. Efeito da percentagem de nanotubos de carbono na condutividade elétrica

A figura 64 representa a variação da condutividade com a frequência para os nanocompósito produzidos com 1% CNT, a 15 mm/min, ao longo do sistema 8.

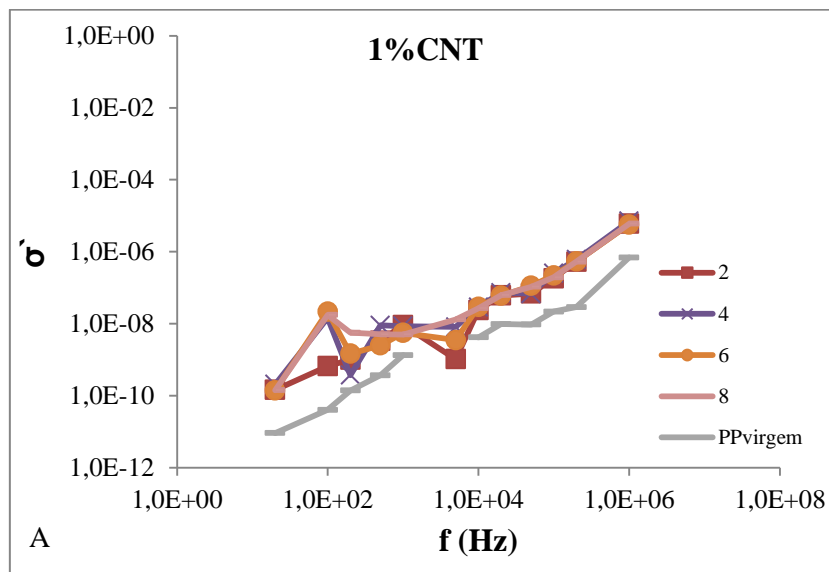


Figura 64- Evolução da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 1% CNT a 15 mm/min ao longo do sistema 8

Na análise da evolução da condutividade elétrica com a frequência pode constatar-se que para 1%CNT o aumento da condutividade elétrica é da mesma ordem de grandeza que o aumento encontrado para 2%CNT no capítulo anterior. Este aumento não é muito considerável. Estas amostras apresentam, tal como já foi verificado nos casos anteriores, muitas bolhas de ar, que continuam a ser uma influência muito negativa nas propriedades finais do nanocompósito.

A figura 65 representa a variação da condutividade elétrica com a frequência para os nanocompósito produzidos com 1%FCNT, a 15 mm/min, ao longo do sistema 8.

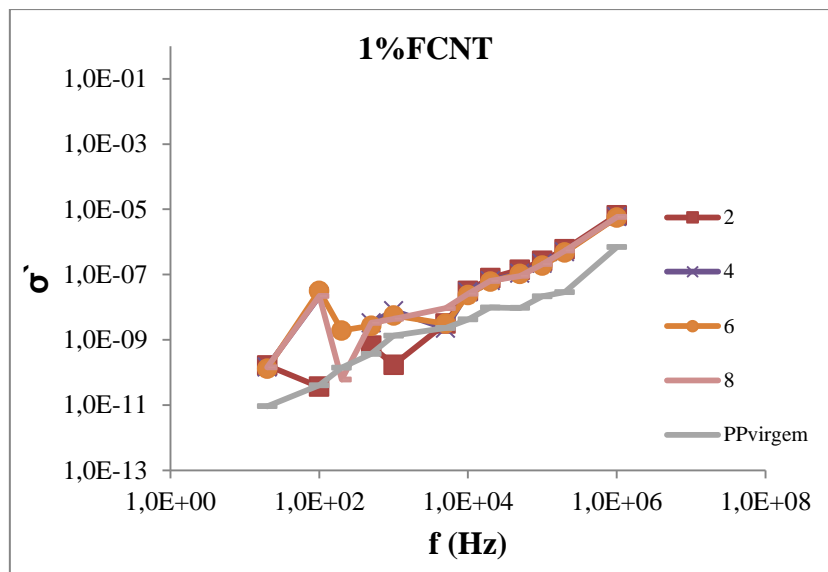


Figura 65- A) Evolução da condutividade elétrica com a frequência para o nanocompósito produzido com 1%FCNT a 15 mm/min ao longo do sistema 8

No estudo dos nanocompósitos com 1%FCNT mantém-se a tendência generalizada, sendo que estes nanocompósitos apresentam um aumento da condutividade elétrica em relação a matriz de polipropileno, mas este é pouco significativo. Novamente as amostras apresentam porosidade e uma fraca distribuição, o que pode explicar estes resultados.

A comparação das propriedades elétricas de todos os compósitos produzidos a 15 mm/min no sistema 8 é apresentada na figura 66.

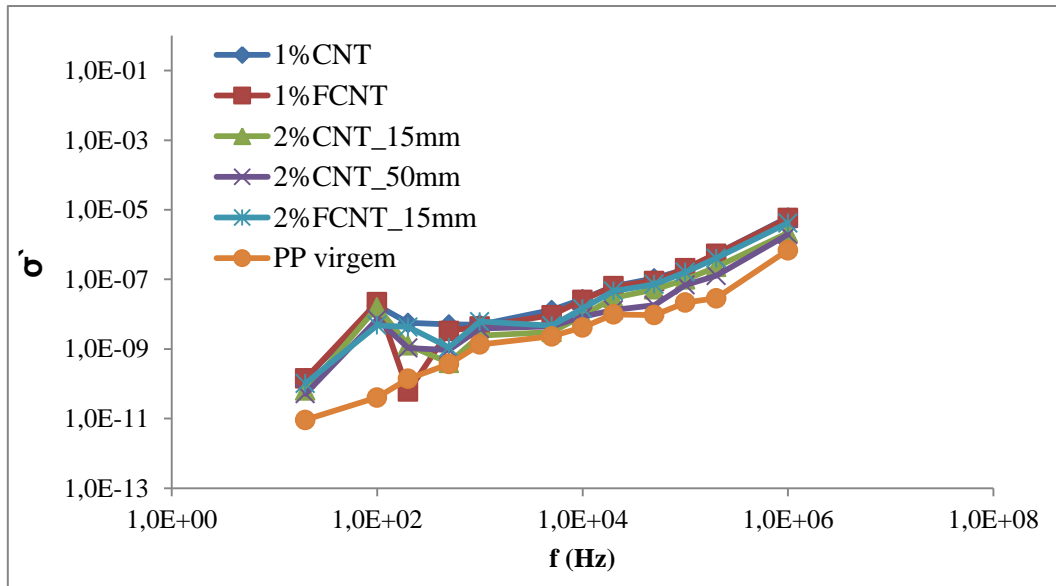


Figura 66- Evolução da condutividade elétrica com a frequência para os diversos nanocompósitos produzidos no sistema 8 a 15 mm/min

Comparando todas as condições produzidas no sistema 8 pode-se verificar que os diferentes nanocompósitos apresentam a mesma variação da condutividade com a frequência. A condutividade elétrica dos compósitos tem um pequeno aumento em relação ao polímero, mas não é uma diferença substancial. Estes resultados devem ser provocados pelas bolhas de ar presentes em todos os nanocompósitos produzidos e também pela fraca distribuição dos aglomerados encontrada.

2.3. Interação polímero/nanotubos de carbono

A figura 67 é uma imagem obtida por SEM com ampliação de 10 000 x do nanocompósito produzido no anel 8 do sistema 8, com 2% CNT a uma velocidade de 15 mm/min.

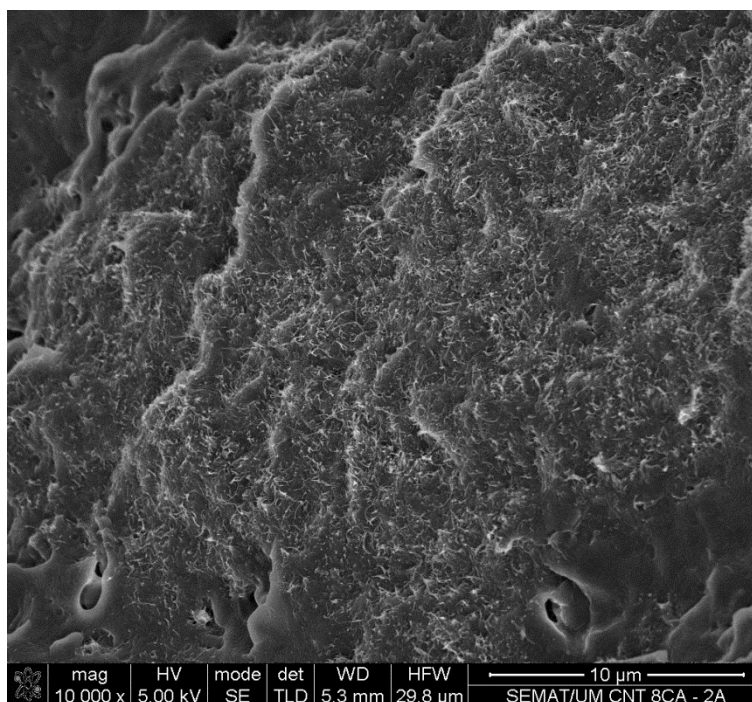


Figura 67- Imagem obtida por SEM do nanocompósito produzido no 8 anel do sistema 8, com 2% CNT a 15 mm/min porque não coloca as 2 imagens, a duas ampliações diferentes, lado a lado?

Na imagens de SEM apresentada na figura acima podemos ver um aglomerado de nanotubos de carbono e a sua interação com a matriz. Podemos verificar a presença do efeito “pull-out” a quando da fratura criogénica da amostra para análise em SEM. Este efeito ocorre devido a má interação entre a matriz e os nanotubos de carbono. Ao quebrarmos a amostra os nanotubos por não terem uma boa interface são arrancados da matriz ficando com o aspeto de filamentos soltos, como se pode verificar na imagem da figura 61. Na imagem pode ver-se também microporosidade, na forma de bolhas que estão distribuídas ao longo da amostra.

A figura 68 é uma imagem obtida por SEM com ampliação de 10 000 x do nanocompósito produzido no anel 8 do sistema 8, com 2% FCNT a uma velocidade de 15 mm/min.

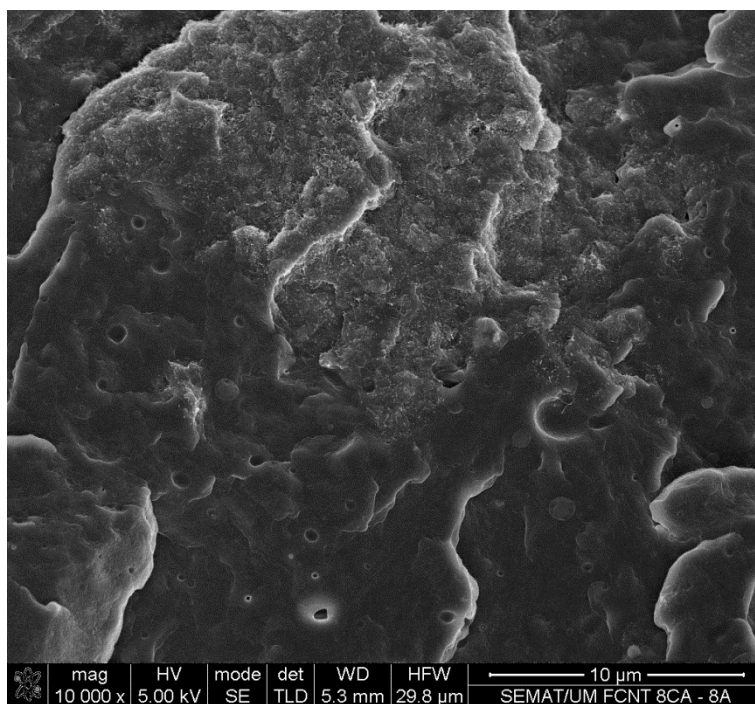


Figura 68- Imagem obtida por SEM do nanocompósito produzido no 8 anel do sistema 8, com 2%FCNT a 15 mm/min

A imagem de SEM do nanocompósito com 2% de FCNT apresenta diferenças significativas quando comparada com a imagem do nanocompósito produzido com 2% CNT. A redução do efeito “pull-out” é bastante evidente nesta amostra. Esta redução vem comprovar que a funcionalização melhorou a interação entre os nanotubos e a matriz de polipropileno. Assim sendo o objetivo da funcionalização foi atingido. Estas amostras continuam a apresentar microporosidade, como acontecia nos compósitos com CNT.

A figura 69 é constituída por 2 imagens de SEM de ampliação 50 000 x, dos nanocompósitos com 2% de CNT e FCNT. Esta imagem permite verificar com mais detalhe as diferenças entre os nanotubos funcionalizados e não funcionalizados, sendo esta uma parte importante do estudo.

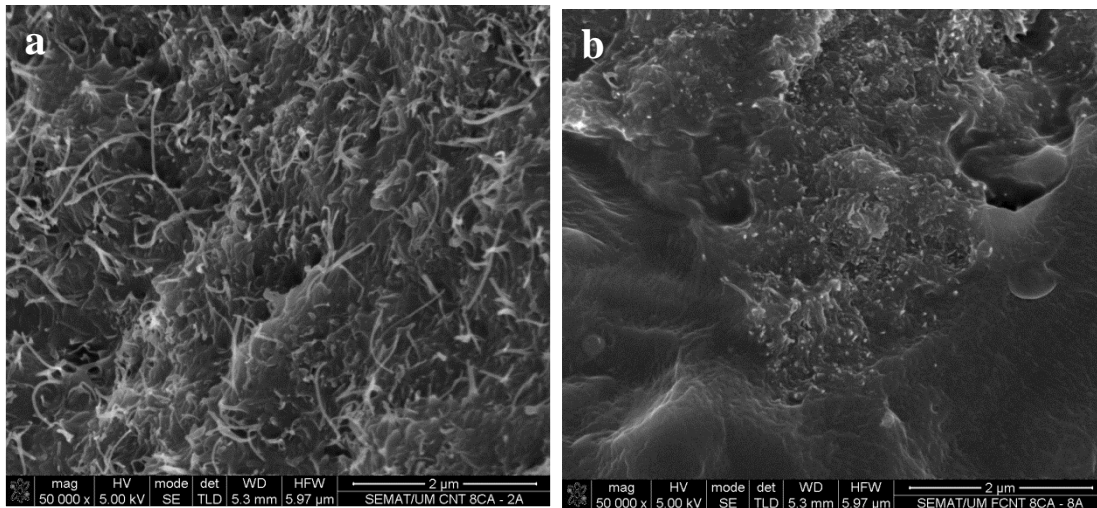


Figura 69- Imagem obtida por SEM de um aglomerado de nanotubos de carbono nos compósitos produzidos a 15mm/min com a) 2%CNT, b) 2%FCNT

Como se pode verificar com mais detalhe, a imagem de a) apresenta um nível de “pull-out” muito elevado, comparativamente a imagem b). A interação da matriz com os aglomerados também é maior na imagem b), sendo que os aglomerados apresentam-se mais embebidos pelo polímero.

A figura 70 apresenta as imagens de SEM obtidas para o filamento produzido no sistema 8 com 2% de CNT para a ampliação de 10 000x e 50 000x.

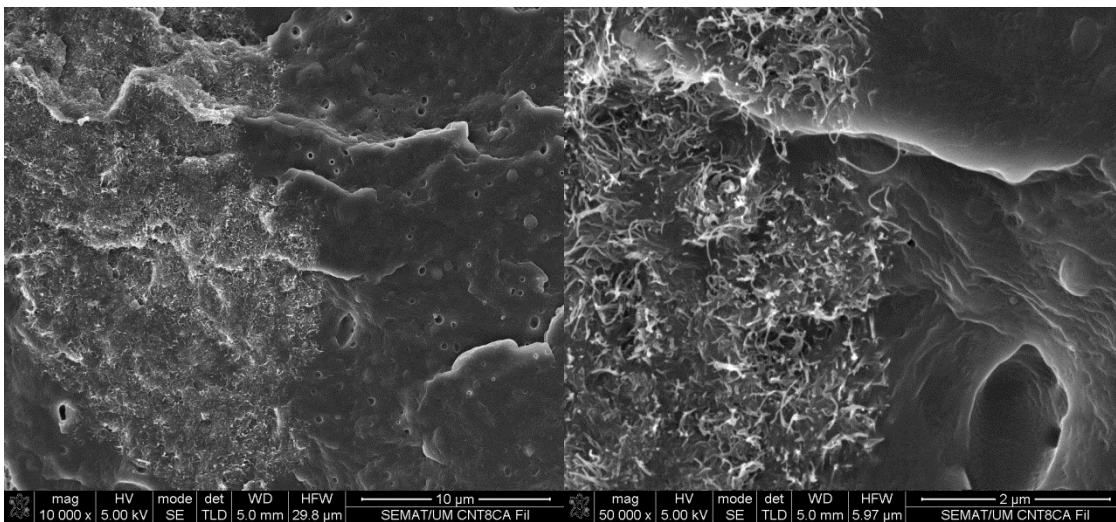


Figura 70- Imagem obtida por SEM da interface polipropileno /nanotubos de carbono para o filamento com 2% CNT a) 10 000x, b) 50 000x

Através da análise das imagens de SEM para o filamento produzido com 2%CNT no sistema 8, é visível a ocorrência do efeito “pull-out”. Este efeito de arranque dos nanotubos da matriz ocorre devido a fraca interface entre os nanotubos e a matriz. É visível a presença de microporosidades no filamento.

A figura 71 apresenta as imagens de SEM obtidas para o filamento produzido no sistema 8 com 2% de FCNT para a ampliação de 10 000x e 50 000x.

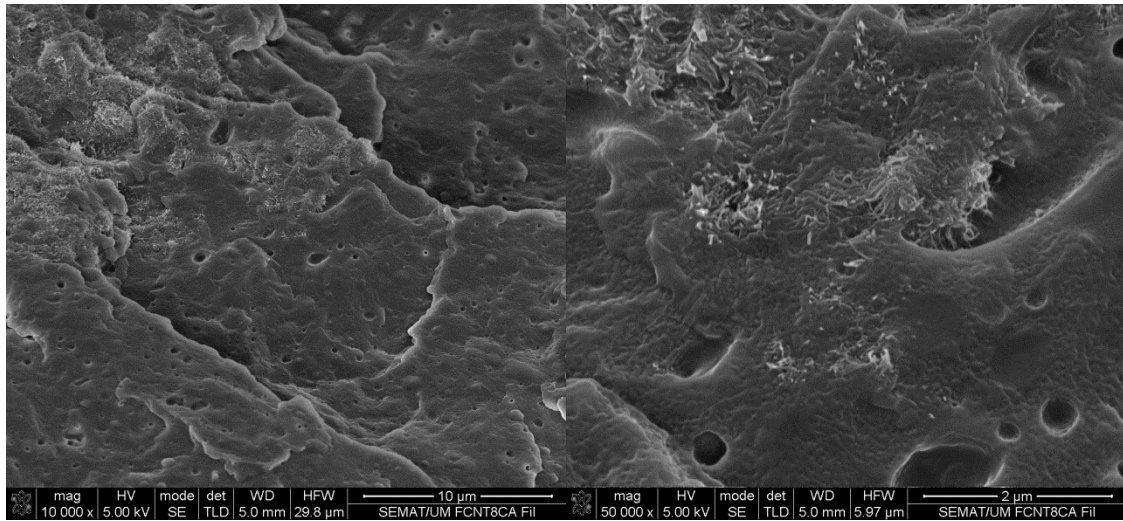


Figura 71- Imagem obtida por SEM da interface polipropileno /nanotubos de carbono para o filamento com 2% FCNT a) 10 000x, b) 50 000x

Analisando as imagens de SEM para o filamento produzido com 2%FCNT no sistema 8, é visível ver a redução acentuada do efeito “pull-out”. Este efeito é reduzido pela funcionalização que melhora a interação entre a matriz e os nanotubos, levando a que quando se dá a rotura do nanocompósito o nanotubo quebre em vez de ser arrancado. Os nanocompósitos com nanotubos funcionalizados apresentam maior quantidade de porosidade tanto macro como microscópica.

3. TGA dos nanotubos de carbono

A figura 72 representa o TGA dos nanotubos de carbono funcionalizados e não funcionalizados. A curva a tracejado representa a derivada da massa, e permite determinar a temperatura a qual ocorre a maior perda de massa.

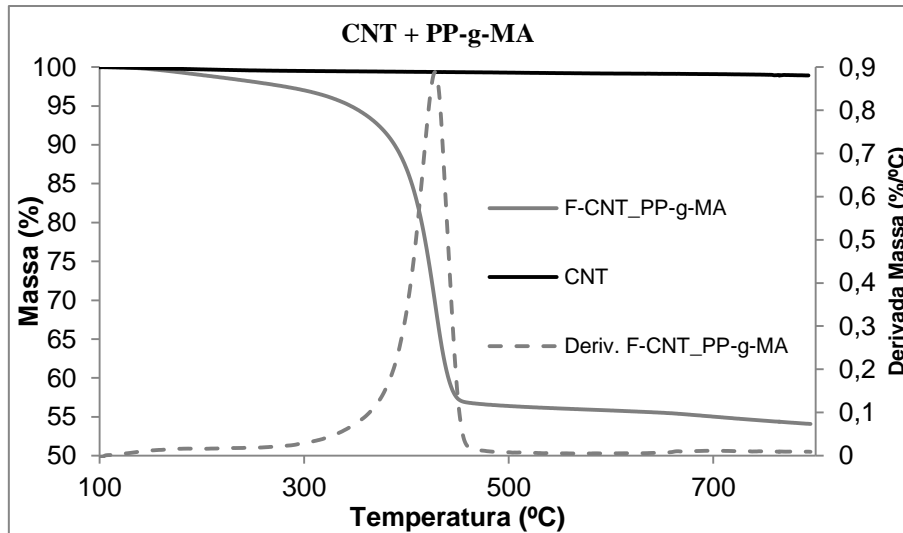


Figura 72- TGA dos nanotubos de carbono funcionalizados e não funcionalizados.

Como podemos ver nas curvas de TGA acima apresentadas os nanotubos não funcionalizados apresentam uma perda de massa muito baixa, o que nos permite dizer que as impurezas neles contidos são residuais. Para os nanotubos de carbono funcionalizados podemos verificar que abaixo de 200° C quase não ocorre perda de massa. Qualquer perda de massa abaixo desta temperatura está relacionada com resíduos de solventes utilizados no processo de funcionalização ou com impurezas adsorvidas à superfície dos CNT. O pico da derivada da massa permite saber a que temperatura se dá a maior perda de massa, ou seja em que temperatura é máxima a velocidade de degradação dos grupos ligados à superfície dos nanotubos de carbono. O pico para os CNT funcionalizados ocorre a aproximadamente 400°C. Esta perda de massa está relacionada com a quebra de ligações covalentes dos grupos funcionais que estão ligados à parede dos nanotubos de carbono. A perda de massa total obtida é de 46%. Em 1 grama de nanotubos de carbono funcionalizados 0,54g equivale aos nanotubos de carbono.

Capitulo IV- Conclusões

Conclusões

O estudo da pressão gerada no micromisturador permitiu concluir que o aumento do número de anéis no micromisturador tem um efeito aditivo na geração de pressões. O micromisturador apresenta uma tendência linear de aumento da pressão para os vários sistemas de anéis estudados. Outra conclusão obtida através da medição das pressões é que a adição de nanoreforços à matriz de polipropileno não alterou a geração pressões. A adição de nanoreforços não altera o comportamento reológico da matriz. As taxas de corte obtidas no sistema são semelhantes as obtidas em processos de extrusão. A reometria capilar permitiu mostrar que o procedimento experimental adotado para determinar curvas de fluxo quando se utiliza o micromisturador é válido, uma vez que a curva obtida é coincidente com a de reometria capilar.

O estudo do inchamento do filamento extrudido no micromisturador permitiu concluir que o inchamento está unicamente dependente da velocidade do pistão, e não depende do número de anéis colocados no sistema misturador. Outra conclusão retirada deste estudo é que os nanoreforços adicionados no polipropileno reduzem o inchamento.

A análise termogravimétrica permitiu concluir que os nanotubos de carbono têm um grau de pureza elevado, e que os nanotubos de carbono funcionalizados com polímero têm uma perda de massa de 46%, sendo que 0,54% corresponde a massa de nanotubos.

Durante o trabalho observou-se que o material distribuído ao longo do misturador continha sempre bolhas de ar retido, o que pode afetar as propriedades elétricas e a morfologia.

Os nanocompósitos produzidos a 50 mm/min apresentam piores níveis de dispersão/desaglomeração dos nanotubos. Para os nanocompósitos produzidos a 15 mm/min a desaglomeração foi mais efetiva e permitiu obter estados de dispersão maiores.

Observa-se uma variação no número de aglomerados em cada amostra que depende não só da dispersão como da má distribuição dos aglomerados no nanocompósito produzido. Os nanocompósitos apresentam uma fraca distribuição dos nanoreforços, sendo que a distribuição foi certamente influenciada pela presença de bolhas de ar no sistema.

Conclusões

No estudo do nanocompósito recolhido dos anéis 2 e 3 foram verificadas diferenças que estão ligadas a má distribuição dos aglomerados e a heterogeneidade dentro das amostras.

O estudo da dispersão com nanotubos de carbono funcionalizados permitiu concluir que os nanocompósitos produzidos têm uma distribuição de áreas de aglomerados mais larga, sendo que estes nanocompósitos apresentam maior número de aglomerados grandes. Este efeito pode ser causado pela melhoria na interação polipropileno/ nanotubos de carbono, podendo reduzir o nível de tensão que induz a rotura dos aglomerados de nanotubos de carbono. A dispersão é menos efetiva nestes nanocompósitos.

O estudo dos nanocompósitos com percentagens de 1% para os nanotubos de carbono funcionalizados e não funcionalizados levou à conclusão que a tendência do sistema é semelhante para percentagens diferentes de reforço. A distribuição de áreas de aglomerados apresenta evolução semelhante à observada nos compósitos com 2% de nanotubos, com um menor número de aglomerados para 1% de nanotubos.

O estudo da condutividade dos nanocompósitos produzidos permitiu concluir que a condutividade medida para os nanocompósitos produzidos com 2% de nanotubos de carbono é muito próxima a condutividade da matriz. Estes resultados são consequência da fraca distribuição encontrada nas amostras, mas sobretudo devido à presença das bolhas de ar no nanocompósito. Os nanocompósitos produzidos com 2% de nanotubos de carbono funcionalizados também apresentam valores de condutividade próximos da condutividade da matriz de polipropileno. A condutividade destes nanocompósitos depende muito do estado das amostras e da distribuição dos aglomerados e do ar nas mesmas. A condutividade não apresenta variações ao longo do sistema.

Concluiu-se que as propriedades elétricas dos nanocompósitos com 1% de nanotubos de carbono funcionalizados e não funcionalizados apresentam valores próximos ao do polipropileno e ao dos nanocompósitos com 2% de nanotubos de carbono. Em geral todos os compósitos produzidos apresentam condutividades próximas à da matriz, sendo que não houve grandes alterações desta propriedade com a introdução do reforço.

Conclusões

A análise da interação matriz/reforço, permitiu concluir que os nanotubos de carbono não funcionalizados não apresentam boa interação com a matriz de polipropileno. Quando os nanotubos são funcionalizados verifica-se uma melhoria acentuada nessa interação, e esse efeito é visível pela redução do efeito “pull-out”.

O estudo do filamento produzido no processo permitiu concluir que os filamentos também apresentam porosidade interna devido ao ar presente no sistema. O filamento que apresentou melhor dispersão foi o produzido no sistema 8 com nanotubos não funcionalizados. Os nanotubos funcionalizados apresentam maior aglomeração nos filamentos, e maior quantidade de poros ao longo do fio. As imagens de SEM para o filamento vêm reforçar as conclusões retiradas para os nanocompósitos recolhidos do interior dos anéis. A observação de SEM permitiu observar uma melhoria da interação entre a matriz de polipropileno e os nanotubos de carbono funcionalizados com polipropileno.

Referências Bibliográficas

Referencia Bibliográfica

Referência Bibliográfica

- [1] R. M. T. Novais, “Functionalized Carbon Nanotubes for Polymer Based Nanocomposites,” Dissertação de doutoramento, Universidade do Minho, 2012.
- [2] I. Alig, P. Pötschke, D. Lellinger, T. Skipa, S. Pegel, G. R. Kasaliwal, and T. Villmow, “Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts,” *Polymer*, vol. 53, no. 1, pp. 4–28, Jan. 2012.
- [3] A. Nigrawal and N. Chand, “Electrical and Thermal Investigations on Exfoliated Graphite filled Epoxy Gradient Composites,” *Malaysian Polymer Journal*, vol. 5, no. 2, pp. 130–139, 2010.
- [4] J.-W. Housmans, M. Gahleitner, G. W. M. Peters, and H. E. H. Meijer, “Structure–property relations in molded, nucleated isotactic polypropylene,” *Polymer*, vol. 50, no. 10, pp. 2304–2319, May 2009.
- [5] C. L. Rohn, *Analytical Polymer rheology, structures-processing-property relationships*. Munich Vienna: Hanser Publishers, 1995.
- [6] T. McNally, P. Pötschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S. E. J. Bell, G. P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, and J. P. Quinn, “Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites,” *Polymer*, vol. 46, no. 19, pp. 8222–8232, Sep. 2005.
- [7] A. Gödel, A. Marmur, G. R. Kasaliwal, P. Pötschke, and G. Heinrich, “Shape-Dependent Localization of Carbon Nanotubes and Carbon Black in an Immiscible Polymer Blend during Melt Mixing,” *Macromolecules*, vol. 44, no. 15, pp. 6094–6102, Aug. 2011.
- [8] P. J. F. Harris, “Carbon nanotube composites,” *International Materials Reviews*, vol. 49, no. 1, pp. 31–43, Feb. 2004.
- [9] P. Filipe, “Estudo das Propriedades Mecânicas, Eléctricas e Térmicas do Compósito Poli(Fluoreto de vinilideno)/Nanotubos de Carbono,” Universidade do minho, 2009.
- [10] S. BAL and S. S. SAMAL, “Carbon nanotube reinforced polymer composites—A state of the art,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 30, no. 4, Oct. 1995.
- [11] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke, “Carbon nanotube-filled polycarbonate composites produced by melt mixing and their use in blends with polyethylene,” *Carbon*, vol. 42, no. 5–6, pp. 965–969, Jan. 2004.
- [12] G. Pandey and E. T. Thostenson, “Carbon Nanotube-Based Multifunctional Polymer Nanocomposites,” *Polymer Reviews*, vol. 52, no. 3–4, pp. 355–416, Jul. 2012.

Referências bibliográficas

- [13] K. R. S. and B. M. H. Sarah E. O'Donnell, "Potential Impact of Carbon Nanotube Reinforced Polymer Composite on Commercial Aircraft Performance and Economics," West Virginia, 2000.
- [14] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke, "Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion," *European Polymer Journal*, vol. 40, no. 1, pp. 137–148, Jan. 2004.
- [15] M.-K. Seo and S.-J. Park, "Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites," *Chemical Physics Letters*, vol. 395, no. 1–3, pp. 44–48, Sep. 2004.
- [16] D. J. Dijkstra, M. Cirstea, and N. Nakamura, "The orientational behavior of multiwall carbon nanotubes in polycarbonate in simple shear flow," *Rheologica Acta*, vol. 49, no. 7, pp. 769–780, May 2010.
- [17] E. L. Camponeschi, "DISPERSION AND ALIGNMENT OF CARBON NANOTUBES IN POLYMER BASED COMPOSITES," Georgia Institute of Technology, 2007.
- [18] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [19] J. L. R. Bárbara C. F. Bonalume, Guilherme W. Lebrão, "FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES FOR NANOCOMPOSITES," in *16th International Conference on Composite Structures*, 2011, pp. 1–4.
- [20] D. Bikiaris, "Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites," *Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 2884–2946, Apr. 2010.
- [21] I. N. Mazov, I. a. Ilinykh, V. L. Kuznetsov, a. a. Stepashkin, K. S. Ergin, D. S. Muratov, V. V. Tcherdyntsev, D. V. Kuznetsov, and J.-P. Issi, "Thermal conductivity of polypropylene-based composites with multiwall carbon nanotubes with different diameter and morphology," *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 8–10, Nov. 2012.
- [22] R. L. Lavall, J. A. De Sales, R. S. Borges, H. D. R. Calado, J. C. Machado, D. Windmüller, and G. G. Silva, "NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANA TERMOPLÁSTICA E NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS PARA DISSIPACÃO ELETROSTÁTICA," *Química Nova*, vol. 33, no. 1, pp. 133–140, 2010.
- [23] D.-H. Xu, Z.-G. Wang, and J. F. Douglas, "Influence of Carbon Nanotube Aspect Ratio on Normal Stress Differences in Isotactic Polypropylene Nanocomposite Melts," *Macromolecules*, vol. 41, no. 3, pp. 815–825, Feb. 2008.
- [25] P. B. Tambe, A. R. Bhattacharyya, and A. R. Kulkarni, "The influence of melt-mixing process conditions on electrical conductivity of polypropylene/multiwall carbon nanotubes composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 127, no. 2, pp. 1017–1026, Jan. 2013.

Referência Bibliográfica

- [25] P. Liu, “Modifications of carbon nanotubes with polymers,” *European Polymer Journal*, vol. 41, no. 11, pp. 2693–2703, Nov. 2005.
- [26] M. C. Paiva, B. Zhou, K. a. S. Fernando, Y. Lin, J. M. Kennedy, and Y.-P. Sun, “Mechanical and morphological characterization of polymer–carbon nanocomposites from functionalized carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 42, no. 14, pp. 2849–2854, Jan. 2004.
- [27] P.-A. Song, H.-T. Yang, S.-Y. Fu, Q. Wu, J.-W. Ye, F.-Z. Lu, and Y.-M. Jin, “Effect of Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Polypropylene/Wood Flour Composites: Reinforcement Mechanism,” *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 50, no. 5, pp. 907–921, May 2011.
- [28] R. M. Novais, J. a. Covas, and M. C. Paiva, “The effect of flow type and chemical functionalization on the dispersion of carbon nanofiber agglomerates in polypropylene,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, no. 6, pp. 833–841, Jun. 2012.
- [29] S. Bose, R. a. Khare, and P. Moldenaers, “Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review,” *Polymer*, vol. 51, no. 5, pp. 975–993, Mar. 2010.
- [30] J. P. M. Feitosa, “Funcionalização Covalente e não Covalente de Nanotubos de Carbono,” Universidade Federal do Ceará, 2009.
- [31] R. M. Novais, F. Simon, M. C. Paiva, and J. a. Covas, “The influence of carbon nanotube functionalization route on the efficiency of dispersion in polypropylene by twin-screw extrusion,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, no. 12, pp. 2189–2198, Dec. 2012.
- [32] G. R. Kasaliwal, A. Gödel, P. Pötschke, and G. Heinrich, “Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion,” *Polymer*, vol. 52, no. 4, pp. 1027–1036, Feb. 2011.
- [33] E. Logakis, C. Pandis, a. Kyritsis, P. Pissis, M. Mičušík, M. Omastová, and J. Pionteck, “Indirect methods for the determination of optimal processing conditions in conductive polypropylene/carbon nanotubes composites,” *Chemical Physics Letters*, vol. 498, no. 1–3, pp. 125–128, Sep. 2010.
- [34] S. H. Lee, M. W. Kim, S. H. Kim, and J. R. Youn, “Rheological and electrical properties of polypropylene/MWCNT composites prepared with MWCNT masterbatch chips,” *European Polymer Journal*, vol. 44, no. 6, pp. 1620–1630, Jun. 2008.
- [35] V. Mittal, *Polymer Nanotube Nanocomposites, synthesis, properties, and applications*, 1 edition. Salem: Scrivener Publishing, 2010.

Referências bibliográficas

- [36] E. M. Giroto and I. A. Santos, “MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA DC EM SÓLIDOS: COMO EFETUÁ-LAS CORRETAMENTE,” *Química Nova*, vol. 25, no. 4, pp. 639–647, 2002.
- [37] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, I. Alig, S. M. Dudkin, and A. Leonhardt, “Dispersion of Carbon Nanotubes into Thermoplastic Polymers using Melt Mixing,” *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures*, pp. 478–483, 2004.
- [38] S. Pegel, P. Pötschke, G. Petzold, I. Alig, S. M. Dudkin, and D. Lellinger, “Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts,” *Polymer*, vol. 49, no. 4, pp. 974–984, Feb. 2008.
- [39] S. Abbasi, P. J. Carreau, and A. Derdouri, “Flow induced orientation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate nanocomposites: Rheology, conductivity and mechanical properties,” *Polymer*, vol. 51, no. 4, pp. 922–935, Feb. 2010.
- [40] S.-H. Liao, C.-C. Weng, C.-Y. Yen, M.-C. Hsiao, C.-C. M. Ma, M.-C. Tsai, A. Su, M.-Y. Yen, Y.-F. Lin, and P.-L. Liu, “Preparation and properties of functionalized multiwalled carbon nanotubes/polypropylene nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 1, pp. 263–270, Jan. 2010.
- [41] G. R. Kasaliwal, S. Pegel, A. Gödel, P. Pötschke, and G. Heinrich, “Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate,” *Polymer*, vol. 51, no. 12, pp. 2708–2720, May 2010.
- [42] A. Domingues, N., Covas, J. A., Gaspar, “Modelação da Mistura de Polímeros em Extrusoras Monofuso,” Universidade do Minho, 2004.
- [43] C. I. Ferreira, “NANOCOMPÓSITOS PP/ GRAFITE: OBTENÇÃO E PROPRIEDADES,” UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2008.
- [44] J. R. Potts, S. Murali, Y. Zhu, X. Zhao, and R. S. Ruoff, “Microwave-Exfoliated Graphite Oxide/Polycarbonate Composites,” *Macromolecules*, vol. 44, no. 16, pp. 6488–6495, Aug. 2011.
- [45] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. T. Drzal, “Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets,” *Carbon*, vol. 45, no. 7, pp. 1446–1452, Jun. 2007.
- [46] G. Pandey and E. T. Thostenson, “Carbon Nanotube-Based Multifunctional Polymer Nanocomposites,” *Polymer Reviews*, vol. 52, no. 3–4, pp. 355–416, Jul. 2012.

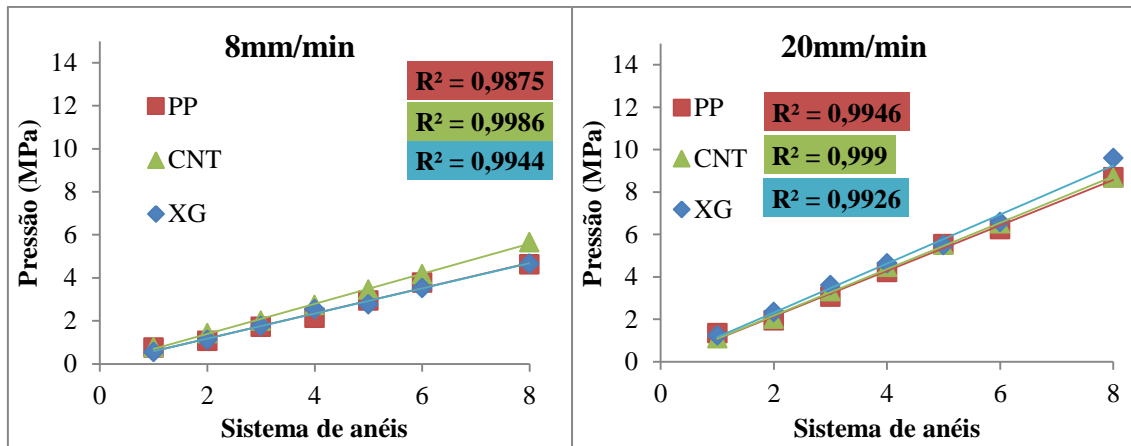
Referência Bibliográfica

- [47] R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, and T. Rantell, "Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 287, no. 6, p. 395, Jun. 2002.
- [48] C.-C. Teng, C.-C. M. Ma, Y.-W. Huang, S.-M. Yuen, C.-C. Weng, C.-H. Chen, and S.-F. Su, "Effect of MWCNT content on rheological and dynamic mechanical properties of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, no. 12, pp. 1869–1875, Dec. 2008.
- [49] S. C. Schulz, J. Schlutter, S. T. Buschhorn, K. Schulte, and W. Bauhofer, "Rheological Properties and Irreversible Dispersion Changes in Carbon Nanotube / Epoxy Systems," *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, pp. 849–855, 2012.
- [50] R. K. Gupta and A. Kumar, *Polymer and composite rheology*, Second edi., no. I. New York: , 200AD.
- [51] K. a Wepasnick, B. a Smith, J. L. Bitter, and D. Howard Fairbrother, "Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces.," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 396, no. 3, pp. 1003–14, Feb. 2010.
- [52] S. O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices*, Third. Mc Graw Hill, 2006, pp. 773–847.
- [53] P. Jorge and M. Cardoso, "A study of the electrical properties of carbon nanofiber polymer composites," Universidade do Minho, 2012.
- [54] P. Cardoso, D. Klosterman, J. a. Covas, F. W. J. van Hattum, and S. Lanceros-Mendez, "Quantitative evaluation of the dispersion achievable using different preparation methods and DC electrical conductivity of vapor grown carbon nanofiber/epoxy composites," *Polymer Testing*, vol. 31, no. 5, pp. 697–704, Aug. 2012.
- [55] P. Cardoso, J. Silva, D. Klosterman, J. a. Covas, F. W. J. van Hattum, R. Simoes, and S. Lanceros-Mendez, "The role of disorder on the AC and DC electrical conductivity of vapour grown carbon nanofibre/epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 2, pp. 243–247, Jan. 2012.
- [56] J. A. Martins, V. S. Cruz, and M. C. Paiva , "Flow Activation Volume in Composites of Polystyrene and Multiwall Carbon Nanotubes with and without Functionalization" *Macromolecules*, vol. 44, pp. 9804–9813, Novembro 2011

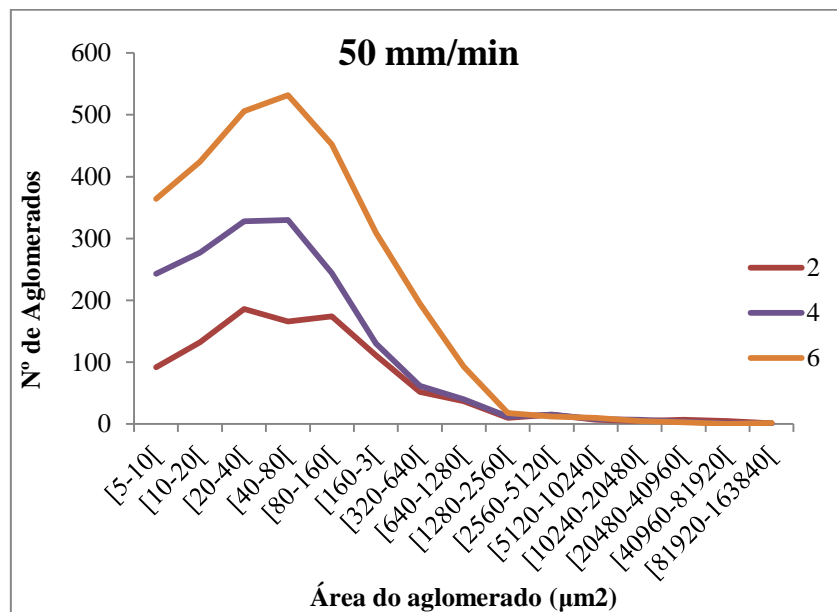
Anexo A

Dados de estudos complementares

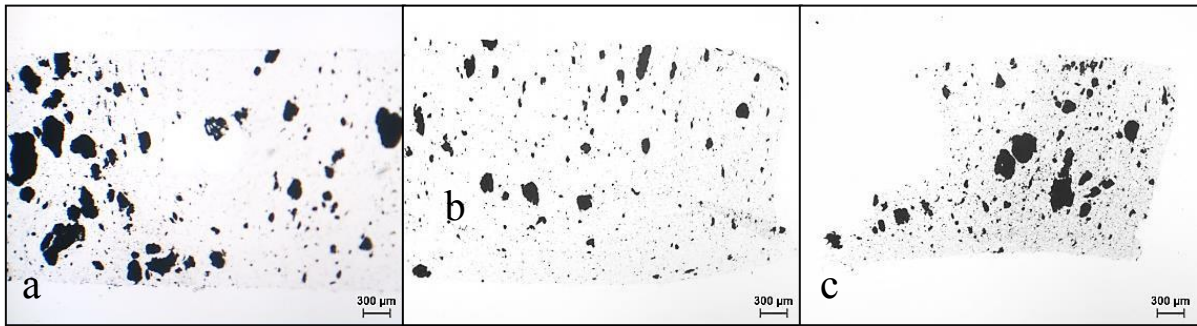
Gráficos da variação da pressão ao longo dos sistemas de anéis, para as diversas velocidades estudadas.



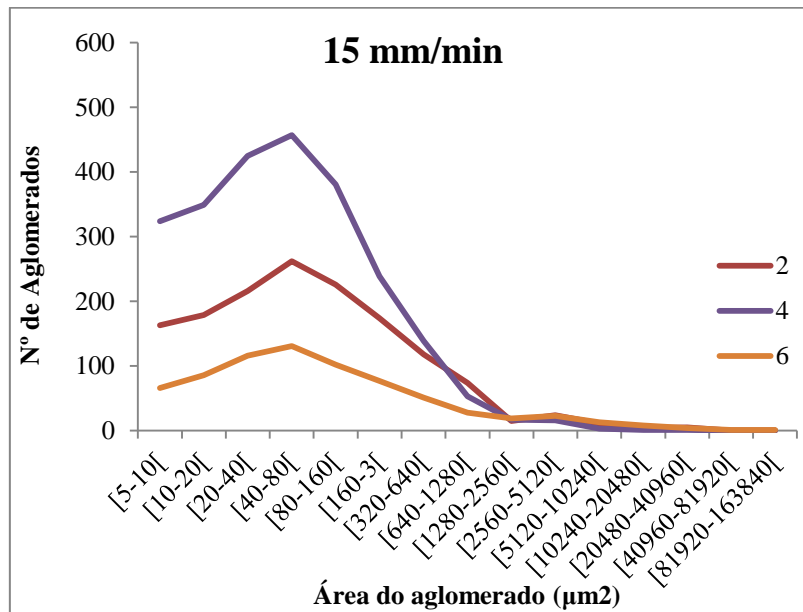
Distribuição de áreas dos aglomerados ao longo dos anéis do sistema 6, para o nanocompósito produzido a 50mm/min



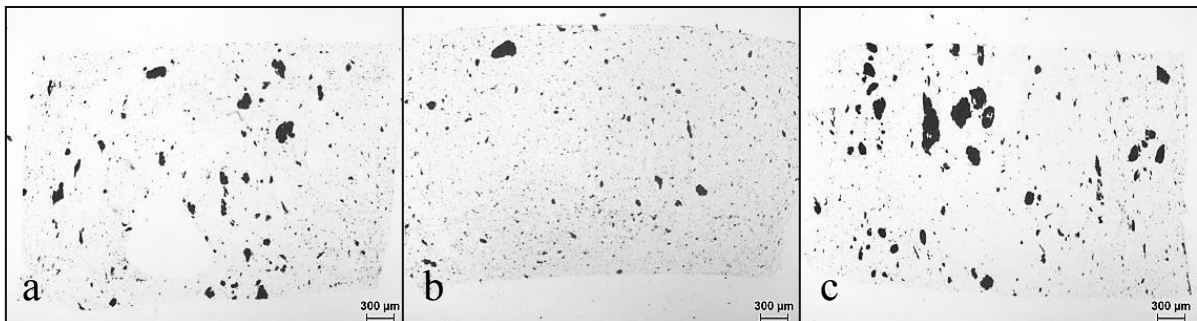
Evolução da microscopia ao longo do sistema, nos anéis a) 2, b) 4, c) 6 das amostras produzidas a 50 mm/min



Distribuição de áreas dos aglomerados ao longo dos anéis do sistema 6, para o nanocompósito produzido a 15mm/min

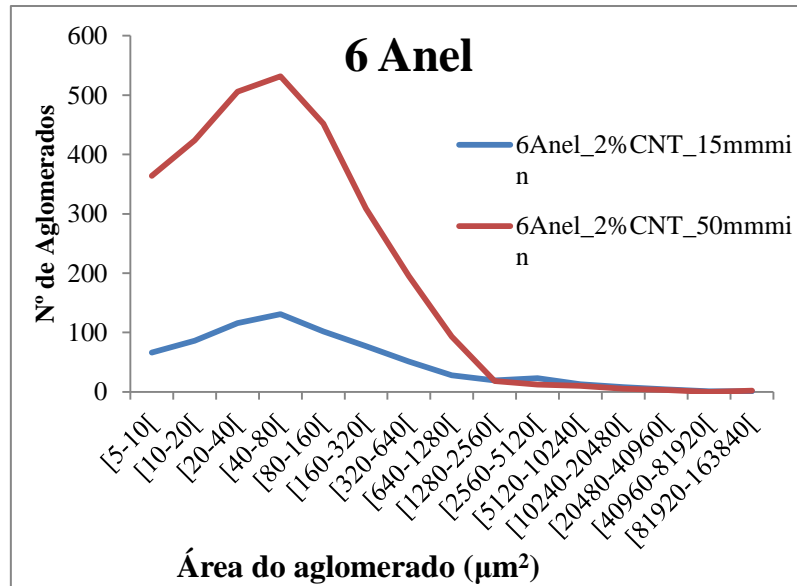


Evolução da microscopia ao longo do sistema, nos anéis a) 2, b) 4, c) 6 das amostras produzidas a 15 mm/min

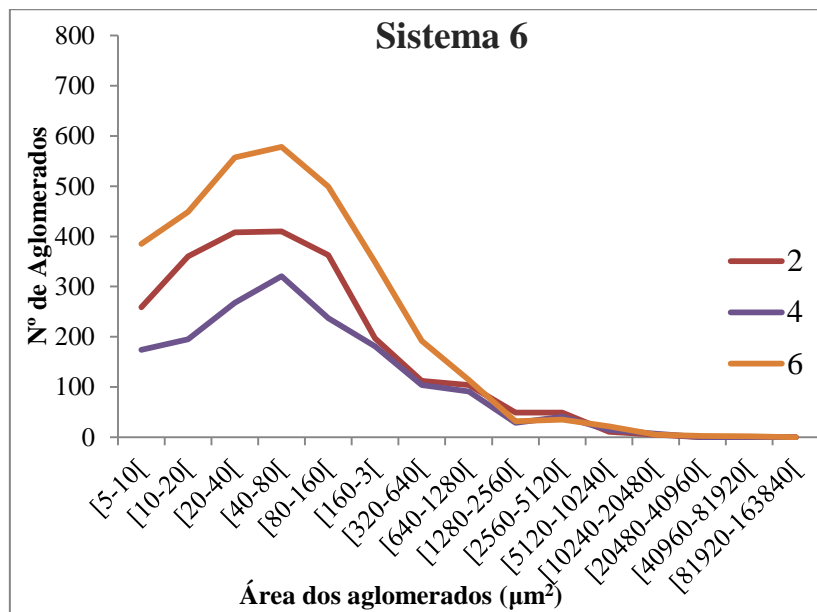


Comparação da distribuição de áreas dos aglomerados para o anel 6 dos nanocompósitos produzidos a 15 e 50mm/min.

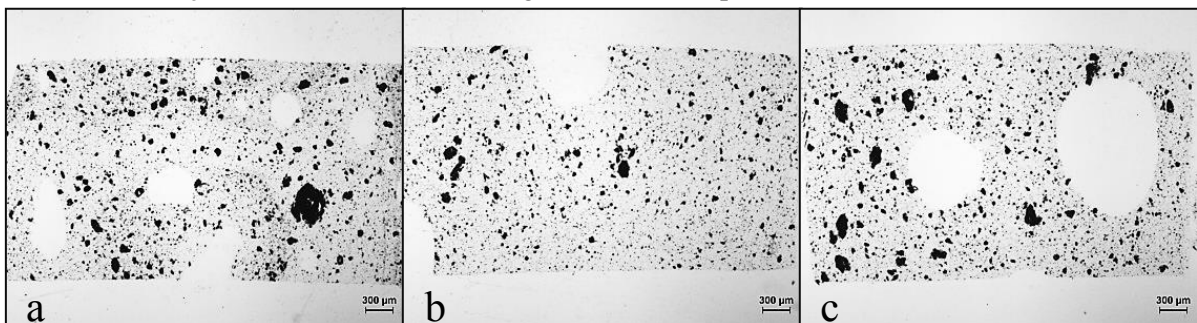
Preparação de filamentos compostos com nanopartículas de carbono



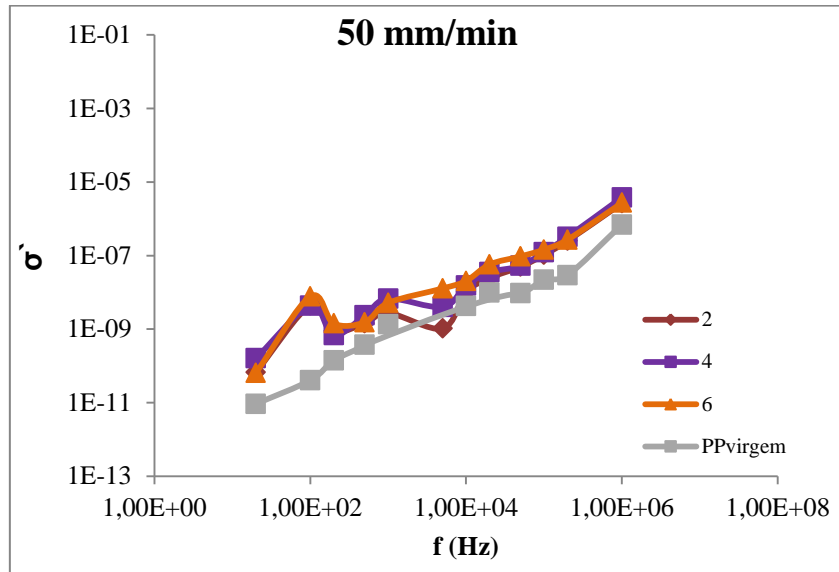
Distribuição das áreas dos aglomerados ao longo dos anéis do sistema 6 para o nanocompósito produzido com 2%FCNTa velocidade de 15 mm/min



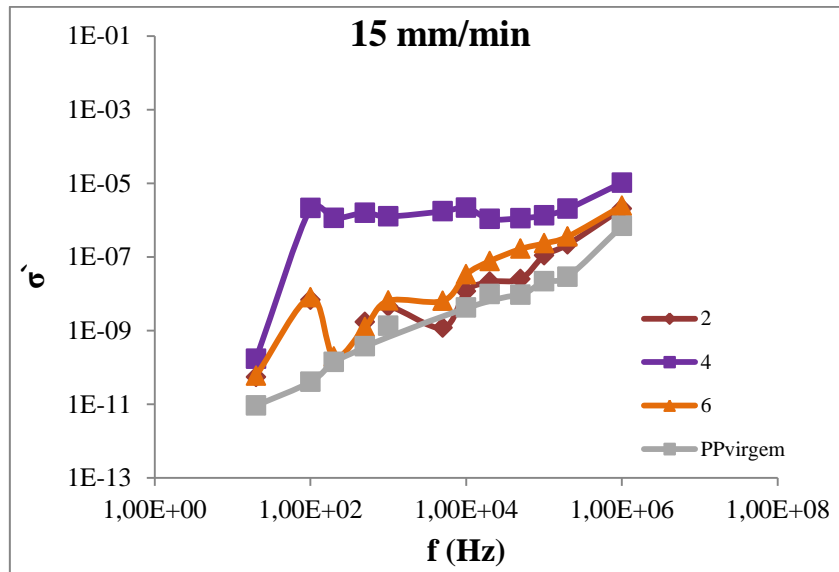
Evolução da microestrutura ao longo do sistema 6, para o anel a) 2, b) 4, c) 6



Varição da condutividade com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de CNT a 50 mm/min ao longo do sistema 6



Varição da condutividade com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de CNT a 15 mm/min ao longo do sistema 6



Preparação de filamentos compósitos com nanopartículas de carbono

Varição da condutividade com a frequência para o nanocompósito produzido com 2% de FCNT a 15 mm/min ao longo do sistema 6

