

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Helena Patrícia Lima Martins

**Filamentos condutores baseados em
compósitos com nanopartículas de carbono**

Dissertação de Mestrado

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

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

Outubro de 2017

DECLARAÇÃO

Nome: Helena Patrícia Lima Martins

Endereço eletrónico: Telefone:

Bilhete de Identidade/Cartão do Cidadão:

Título da dissertação: Filamentos condutores baseados em compósitos com nanopartículas de carbono

Orientadores:

Professora Doutora Maria Conceição Paiva

Professor Doutor José António Covas

Ano de conclusão: 2017

Designação do Mestrado:

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

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

Universidade do Minho, ____/____/_____

Assinatura:

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação só foi possível realizar com o apoio e ajuda de algumas pessoas. Assim, gostaria de expressar o meu agradecimento e reconhecimento especial a todos que contribuíram, de alguma forma, para a concretização deste trabalho e me ajudaram a ultrapassar as dificuldades.

Aos meus orientadores, Professora Doutora Maria Conceição Paiva e Professor Doutor José António Covas, por me proporcionarem a realização deste projeto de investigação. Agradeço a disponibilidade, aconselhamento e acompanhamento incondicional prestado ao longo de todo o projeto.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Polímeros, em especial ao Sr. João Paulo pelo tempo que dispensou no auxílio do processamento, ao Sr. Mateus e ao Sr. Manuel pela ajuda prestada na utilização dos equipamentos dos laboratórios. Ao Engenheiro Maurício por toda a disponibilidade na explicação do funcionamento de algumas técnicas laboratoriais.

Aos meus pais e irmãs, pela presença, paciência e incentivo que demonstraram ao longo do meu percurso académico. Sempre que precisei estiveram presentes para me darem a força necessária para continuar.

Aos meus amigos, que me acompanharam ao longo destes cinco anos e que levo para a vida, obrigada por estarem sempre comigo nos bons e maus momentos fazendo com que fossem os melhores anos que poderia ter. Sem vocês não teria sido a mesma coisa.

Por fim, agradeço à minha tia Fantina, pelo apoio e ajuda fundamental ao longo destes anos.

A todos um sincero e grande OBRIGADA!

RESUMO

O objetivo principal do presente trabalho é estudar o efeito das condições pós-extrusão nas propriedades finais de filamentos produzidos a partir de nanocompósitos de matriz termoplástica PEEK reforçada com nanotubos de carbono e grafite exfoliada.

Inicialmente, preparou-se o nanocompósito de matriz polimérica PEEK, reforçado com 4% em massa de nanotubos de carbono (CNT) e 3% em massa de grafite exfoliada (GnP), utilizando uma extrusora duplo-fuso co-rotativa. O nanocompósito foi granulado em linha.

Numa fase seguinte, foram produzidos filamentos de PEEK e de nanocompósito (PEEK + 4wt% CNT + 3wt% GnP) utilizando uma linha de extrusão de monofilamentos. As condições pós-extrusão, razão de estiramento e a temperatura da estufa de estiramento, foram variadas de forma a sujeitar os filamentos a diferentes níveis de estiramento.

Os filamentos obtidos foram posteriormente caracterizados em termos de diâmetro, condutividade elétrica, comportamento mecânico à tração e propriedades térmicas. Por fim, sujeitou-se uma amostra de nanocompósito a um ensaio de relaxação térmica de modo a analisar o seu efeito nas propriedades finais.

Os resultados permitem concluir que os filamentos apresentaram boas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas.

No caso dos filamentos nanocompósitos, quando se aumenta a razão de estiramento diminui o diâmetro e a condutividade elétrica, mas mantém-se o comportamento semicondutor, e aumenta o módulo de Young. A gama de temperaturas utilizada na estufa de estiramento não influenciou significativamente as propriedades elétricas, térmicas e mecânicas.

O ensaio de relaxação térmica não influenciou as propriedades térmicas e elétricas da amostra do nanocompósito.

Palavras-Chave: Nanocompósitos, Filamentos condutores, PEEK, Nanotubos de Carbono, Grafite Exfoliada, Condutividade elétrica.

ABSTRACT

The main objective of the present work is to study the effect of post extrusion conditions on the final properties of filaments produced from PEEK thermoplastic matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and exfoliated graphite.

This work begun with the preparation of the PEEK polymer matrix nanocomposite by reinforce it with 4 wt% of carbon nanotubes (CNT) and 3 wt% of exfoliated graphite through a co-rotating double-screw extruder. The nanocomposite was granulated in line.

In a following step, PEEK and nanocomposite filaments (PEEK + 4wt% CNT + 3wt% GnP) were produced using a monofilament extrusion line. The post extrusion conditions, draw ratio and temperature of the drawing greenhouse were varied to subject the filaments to different drawing levels.

The obtained filaments were later characterized in terms of diameter, electrical conductivity, mechanical behavior to traction and thermal properties. Lastly, a sample of nanocomposite was subjected to a thermal relaxation test to analyze the effect on its final properties.

The obtained results allow to conclude that the filaments in study have good electrical, thermal and mechanical properties.

In the case of the nanocomposite filaments, it was observed that as the draw ratio is increased, the diameter and electrical conductivity decreases, the semiconductor behavior remains, and the Young's modulus increases. The range of temperatures used in the stretching oven didn't significantly influenced the electrical, thermal and mechanical properties.

The thermal relaxation test did not influence the thermal and electrical properties of the nanocomposite sample.

Keywords: Nanocomposites, Conductive Filaments, PEEK, Carbon Nanotubes, Exfoliated Graphite, Electrical conductivity.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice.....	ix
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xi
Índice de Figuras.....	xiii
Índice de Tabelas.....	xv
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
1. Enquadramento.....	3
2. Objetivos e planeamento do trabalho.....	4
3. Organização da dissertação.....	4
CAPÍTULO II – FUNDAMENTOS SOBRE MATERIAIS E PROCESSO.....	7
1. Poli (éter-éter-cetona).....	9
2. Nanopartículas de carbono.....	10
2.1. Nanotubos de carbono.....	11
2.2. Grafite Exfoliada.....	14
3. Compósitos polímero / nanopartículas de carbono.....	15
CAPÍTULO III – PARTE EXPERIMENTAL.....	19
1. Materiais.....	21
2. Processamento.....	22
2.1. Preparação do nanocompósito.....	22
2.2. Produção dos filamentos.....	25
3. Caracterização dos filamentos.....	28
3.1. Caracterização dimensional.....	28
3.2. Caracterização elétrica.....	28
3.3. Caracterização térmica.....	29
3.4. Caracterização mecânica.....	30
3.5. Relaxação térmica.....	30

CAPÍTULO IV – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	33
1. Caracterização dimensional.....	35
2. Propriedades elétricas.....	38
3. Calorimetria diferencial de varrimento	40
4. Propriedades mecânicas	43
5. Estabilidade térmica dos filamentos.....	47
5.1. Caracterização dimensional.....	47
5.2. Propriedades elétricas	49
5.3. Propriedades térmicas.....	50
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	53
Referências Bibliográficas	57
Anexos	63

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

PEEK- Poli (éter-éter-cetona)

CNT- Nanotubos de Carbono

MWCNT- Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla

SWCNT- Nanotubos de Carbono de Parede Simples

GnP- Grafite exfoliada

wt%- Percentagem em massa

R- Resistência (Ω)

ρ - Resistividade volumétrica ($\Omega.m$)

σ - Condutividade elétrica (S/m)

A- Área (mm^2)

d- Distância entre elétrodos (mm)

T1- Temperatura da estufa de estiramento ($^{\circ}C$)

T2- Temperatura da estufa de estabilização ($^{\circ}C$)

V1- Velocidade do primeiro conjunto de rolos de puxo (m/min)

V2- Velocidade do segundo conjunto de rolos de puxo (m/min)

V3- Velocidade do terceiro conjunto de rolos de puxo (m/min)

Re- Razão de estiramento ($V2/V1$)

DSC- Calorimetria Diferencial de Varrimento

Xc- Grau de cristalinidade (%)

Tf- Temperatura de fusão ($^{\circ}C$)

Tg- Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}C$)

Tc- Temperatura de cristalização ($^{\circ}C$)

ΔH_f - Entalpia de fusão (J/g)

ΔH_{f_0} - Entalpia de fusão da amostra 100% cristalina (J/g)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do PEEK.	9
Figura 2. Grafeno e as suas estruturas: fulereno (esquerda), nanotubos de carbono (centro) e grafite (direita).	10
Figura 3. Estrutura dos SWCNT e MWCNT, respetivamente.	11
Figura 4. Formas de enrolar a folha de grafeno.	12
Figura 5. Estrutura da grafite.	14
Figura 6. Propriedades elétricas e mecânicas de compósitos PEEK/MWCNT [44].	17
Figura 7. Extrusora duplo-fuso co-rotativa modular Coperion ZSK 26.	23
Figura 8. Configuração dos parafusos.	23
Figura 9. Nanocompósito obtido	24
Figura 10. Linha de extrusão de monofilamentos.	25
Figura 11. Posição dos elétrodos na amostra.	28
Figura 12. Filamentos de PEEK.	35
Figura 13. Filamentos de nanocompósito.	35
Figura 14. Variação do diâmetro dos filamentos com Re e T1.	36
Figura 15. Efeito da Re e de T1 no diâmetro do nanocompósito.	37
Figura 16. Variação da condutividade elétrica com Re e T1.	39
Figura 17. Curvas de DSC obtidas para os filamentos de PEEK	40
Figura 18. Curvas de DSC obtidas para os filamentos de nanocompósito	42
Figura 19. Gráficos tensão-deformação do PEEK e nanocompósito, para as respetivas condições de processamento.	44
Figura 20. Efeito de Re e T1 no módulo de Young do PEEK e do nanocompósito	45
Figura 21. Efeito de Re e T1 na tensão de cedência do PEEK e do nanocompósito, respetivamente.	46
Figura 22. Efeito de Re e T1 na tensão de rotura do PEEK e do nanocompósito, respetivamente.	46
Figura 23. Contração do material sujeito a relaxação térmica a diferentes temperaturas e tempos de permanência na estufa	48
Figura 24. Valores da condutividade elétrica obtidos para os filamentos que sofreram relaxação térmica a diferentes temperaturas e tempos de permanência na estufa.	49

Figura 25. Primeiro varrimento da amostra sujeita a relaxação térmica.....	50
Figura 26. Ficha técnica do PEEK.	66
Figura 27. Ficha técnica dos nanotubos de carbono.	70
Figura 28. Ficha técnica da grafite.	72
Figura 29. Efeito de Re e T1 na deformação à cedência do PEEK e do nanocompósito, respectivamente.	77
Figura 30. Efeito de Re e T1 na deformação à rotura do PEEK e do nanocompósito, respectivamente.	77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades elétricas e térmicas dos CNTs e da prata.	12
Tabela 2. Propriedades mecânicas dos CNTs e do aço.	13
Tabela 3. Principais propriedades da grafite.	15
Tabela 4. Propriedades do Victrex PEEK 450G.	21
Tabela 5. Propriedades dos NC7000™.	21
Tabela 6. Propriedades da xGnP Grade M.	22
Tabela 7. Condições de processamento do nanocompósito.	24
Tabela 8. Condições de processamento fixas.	26
Tabela 9. Condições de processamento do PEEK.	27
Tabela 10. Condições de processamento do nanocompósito.	27
Tabela 11. Condições usadas no ensaio de relaxação térmica.	31
Tabela 12. Comparação entre o diâmetro do PEEK e do nanocompósito para as mesmas condições de processamento.	38
Tabela 13. Caracterização térmica dos filamentos de PEEK.	41
Tabela 14. Caracterização térmica dos filamentos de nanocompósito.	42
Tabela 15. Propriedades térmicas da amostra sujeita a relaxação térmica.	51
Tabela 16. Diâmetro das amostras de PEEK.	73
Tabela 17. Diâmetro das amostras de nanocompósito.	73
Tabela 18. Condutividade elétrica do nanocompósito.	74
Tabela 19. Propriedades mecânicas do PEEK.	75
Tabela 20. Propriedades mecânicas do nanocompósito.	76

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1. ENQUADRAMENTO

O desenvolvimento de filamentos condutores, baseados em compósitos com nanopartículas de carbono, têm sido alvo de grande pesquisa.

Os nanocompósitos poliméricos são constituídos por uma matriz polimérica, à qual se juntam cargas condutoras com dimensões nanométricas. Atualmente, o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos tem gerado um grande interesse para as comunidades científicas [1], uma vez que ao introduzir pequenas quantidades de nanopartículas numa matriz ocorre, geralmente, uma melhoria significativa de determinadas propriedades [2]. Nos compósitos convencionais, essas propriedades só são atingidas com elevadas taxas de incorporação de partículas. A principal diferença entre os compósitos convencionais e os nanocompósitos é que nos primeiros as cargas são geralmente de escala micrométrica, enquanto que nos nanocompósitos elas são de escala nanométrica, apresentando uma área superficial maior [3].

A incorporação de alótropos de carbono [4] em nanocompósitos poliméricos tem gerado um enorme interesse uma vez que apresentam características únicas, tais como excelentes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas. Entre as nanopartículas de carbono existentes destacam-se os nanotubos de carbono (CNT) e a grafite exfoliada (GnP).

O Poli (éter-éter-cetona) (PEEK), é um polímero semi-cristalino de elevado desempenho que apresenta excelentes propriedades. As características deste material, apesar do seu custo elevado, fazem com que este tenha vindo a ser amplamente procurado e utilizado em aplicações especiais [5] tais como a indústria aeroespacial, automóvel, elétrica e eletrônica uma vez que apresenta como principal característica uma temperatura de serviço elevada [6]. Uma vez que o PEEK é um material isolante, a adição de cargas condutoras a esta matriz vai levar a uma melhoria nas propriedades desta, principalmente nas propriedades elétricas.

Na literatura encontram-se vários estudos acerca de nanocompósitos baseados em nanotubos de carbono (propriedades elétricas, mecânicas, processos) [7,8], métodos químicos para a produção de grafeno e propriedades elétricas de nanocompósitos reforçados com grafite [4]. Contudo, são poucos os estudos realizados sobre nanocompósitos de matriz polimérica PEEK, reforçados com nanopartículas de carbono, que apresentem elevada condutividade elétrica e boas propriedades mecânicas e térmicas. Desta forma, torna-se um motivo de interesse a realização deste trabalho de investigação.

2. OBJETIVOS E PLANEAMENTO DO TRABALHO

O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito das condições pós-extrusão nas propriedades finais de filamentos produzidos a partir de nanocompósitos de matriz termoplástica PEEK reforçada com nanotubos de carbono e grafite exfoliada.

As amostras de filamentos de PEEK e de nanocompósito obtidas em diferentes condições devem ser caracterizadas.

Para alcançar com sucesso os objetivos definidos foi imprescindível delinear uma estratégia de trabalho, que se baseou na seguinte sequência de tarefas:

- 1) Preparação do nanocompósito de matriz polimérica PEEK, reforçada com 4 wt% de CNT e 3wt% GnP, utilizando uma extrusora duplo fuso co-rotativa;
- 2) Produção de filamentos de PEEK e de nanocompósito (PEEK + 4wt% CNT + 3wt% GnP), numa linha de produção de monofilamentos aplicando diferentes condições de processamento;
- 3) Caracterização dos filamentos em termos de diâmetro, condutividade elétrica, comportamento mecânico à tração e propriedades térmicas;
- 4) Ensaio de relaxação térmica numa amostra de nanocompósito e a sua caracterização em termos dimensionais (diâmetro e comprimento), condutividade elétrica e propriedades térmicas.

Assim, com este procedimento é possível avaliar o efeito das condições de processamento e da relaxação térmica nas propriedades dos filamentos.

3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação está subdividida em cinco capítulos.

O Capítulo I apresenta uma breve introdução ao trabalho, os principais objetivos e a sequência de tarefas definida para os alcançar.

No Capítulo II são apresentados os fundamentos teóricos acerca das principais características e propriedades do PEEK, dos Nanotubos de Carbono e da Grafite Exfoliada, bem como do processo de extrusão.

No Capítulo III apresentam-se os materiais e equipamentos utilizados para a preparação do nanocompósito e para o processamento dos filamentos. Neste capítulo também se descreve o procedimento experimental seguido para cada ensaio de caracterização.

No Capítulo IV apresentam-se e discutem-se os resultados experimentais obtidos.

O Capítulo V resume as conclusões decorrentes do trabalho desenvolvido. Inclui também algumas propostas para trabalhos de investigação futuros.

**CAPÍTULO II – FUNDAMENTOS SOBRE
MATERIAIS E PROCESSO**

1. POLI (ÉTER-ÉTER-CETONA)

Poli (éter-éter-cetona), vulgarmente designado por PEEK, é um polímero termoplástico aromático semi-cristalino, de elevado desempenho usado em aplicações avançadas de engenharia [9]. Este material apresenta como unidade de repetição o oxo-1, 4-fenilenoxi-1, 4-fenilenocarbonil-1, 4-fenileno [6]. A sua estrutura química está representada na Figura 1.

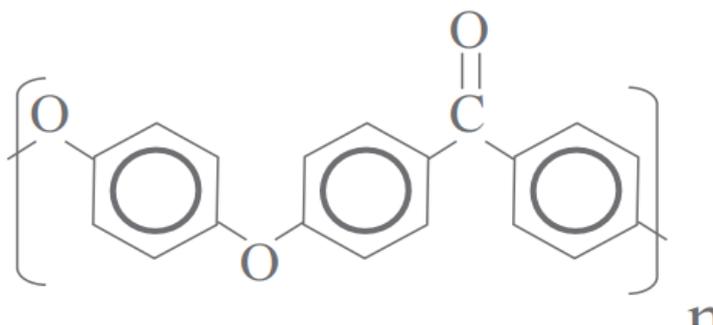


Figura 1. Estrutura química do PEEK.

O poli (éter-éter-cetona) combina excelente resistência mecânica [9], incluindo alta resistência ao desgaste, eficácia como isolante térmico e elétrico, resistência a temperaturas elevadas, alta tenacidade à fratura, baixa absorção de humidade e resistência a produtos químicos agressivos [6].

O seu desempenho a altas temperaturas (até 260°C) permite o uso em aplicações e indústrias onde o fator temperatura influencia significativamente.

O módulo de elasticidade deste material é de aproximadamente 3.6 GPa e a resistência à tração está compreendida entre 90 e 100 MPa. A temperatura de transição vítrea é de aproximadamente 143°C e a temperatura de fusão aproximadamente 334°C.

Apesar das suas excelentes propriedades, este material apresenta um preço elevado e pode haver dificuldades no seu processamento uma vez que tem uma elevada temperatura de processamento e elevada viscosidade quando fundido.

O PEEK tem sido importante em diversas áreas e aplicações devido às suas propriedades únicas, principalmente no processamento de nanocompósitos poliméricos [10] para as indústrias aeronáutica e espacial [11], automóvel, eletrónica, médica [5].

2. NANOPARTÍCULAS DE CARBONO

Atualmente, tem surgido interesse na utilização de alótropos de carbono como reforço na produção de compósitos [4] devido às excelentes propriedades elétricas, mecânicas, térmicas e de barreira que estes apresentam [12] [13] [14]. Estes adquiriram maior importância devido ao desenvolvimento de materiais inovadores, cujas estruturas químicas e propriedades físicas das estruturas do carbono definem as características dos materiais e as suas aplicações.

Formas alotrópicas de carbono como nanotubos de carbono, a grafite e o negro de fumo são conhecidas por melhorar as propriedades de uma matriz polimérica, principalmente as propriedades elétricas. Mesmo quando são utilizadas pequenas quantidades de carga podem ocorrer alterações bastante significativas.

Na Figura 2 está representado o grafeno e algumas formas alotrópicas do carbono [15].

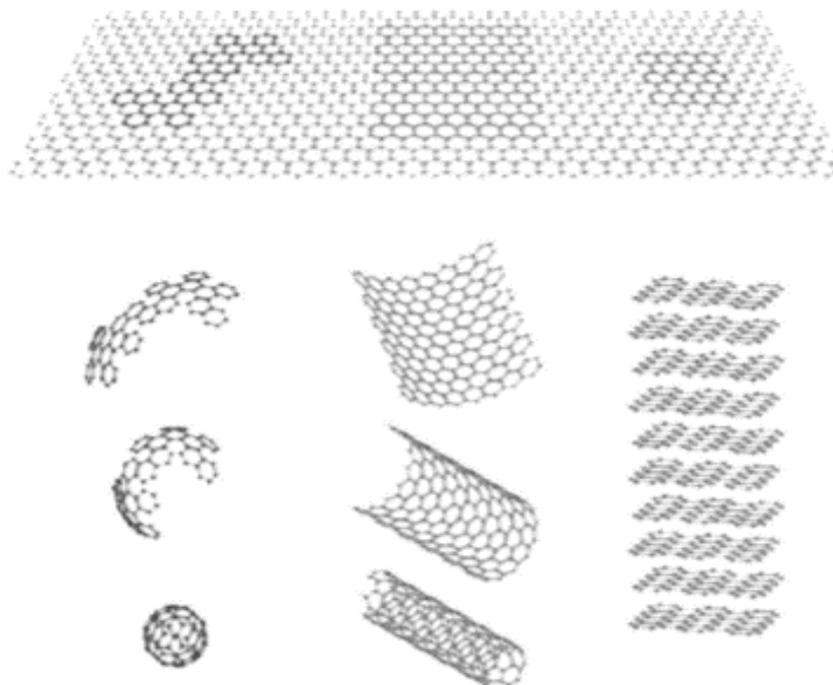


Figura 2. Grafeno e as suas estruturas: fulereno (esquerda), nanotubos de carbono (centro) e grafite (direita).

Entre nanopartículas existentes destacam-se os nanotubos de carbono (CNT) e a grafite (GnP) que são frequentemente utilizadas para aumentar a condutividade elétrica de uma matriz polimérica.

2.1. Nanotubos de carbono

Os Nanotubos de Carbono (CNT) foram descobertos em 1991 por Iijima [16]. Durante os últimos anos, este tipo de nanopartículas têm sido alvo de imensos estudos [17] uma vez que apresentam propriedades mecânicas, térmicas e elétricas notáveis.

Os CNTs são formados por uma rede hexagonal de átomos de carbono com hibridação sp^2 , enrolada na forma de um cilindro oco, podendo ser constituídos por apenas um cilindro (parede simples - SWCNT) ou por vários cilindros concêntricos (parede múltipla - MWCNT) [18].

Assim, os SWCNT apresentam um diâmetro de 1-2 nm, enquanto os MWCNT, formados por diversas camadas separadas por uma distância de aproximadamente 0.34 nm, apresentam diâmetros entre 10 a 200 nm [19] [20]. Na Figura 3 está representada a estrutura destes dois tipos de nanotubos de carbono.

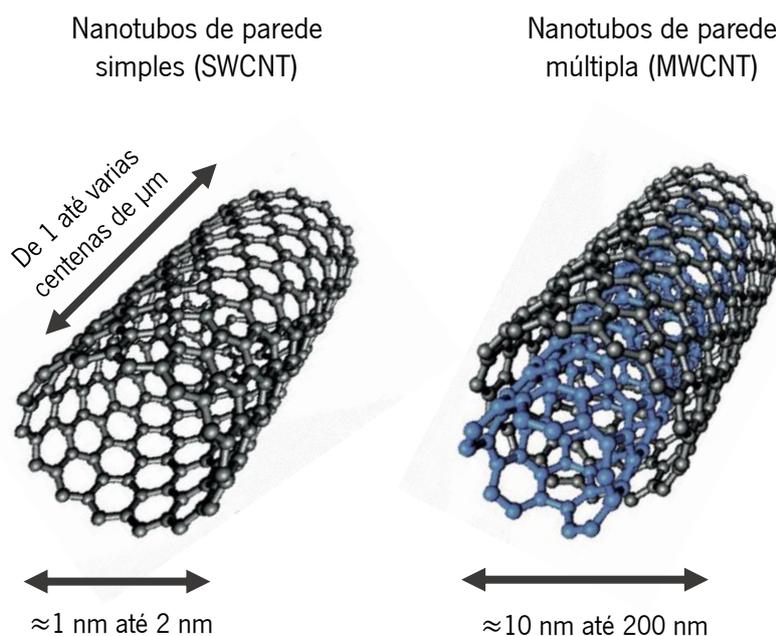


Figura 3. Estrutura dos SWCNT e MWCNT, respetivamente.

Cada nanotubo é especificado pelo seu diâmetro, comprimento e pelo ângulo quiral. O ângulo quiral corresponde à direção de enrolamento da folha de grafeno relativamente ao eixo do nanotubo, que pode originar três tipos de estrutura: armchair (cadeira de braços), zig-zag e quiral. Quando o enrolamento da folha de grafeno origina simetria da estrutura de grafeno relativamente

ao eixo do SWCNT, ou seja, quando o ângulo quiral é igual 0 ou 30°, o nanotubo é designado por zig-zag ou armchair respetivamente. Quando o ângulo quiral está compreendido entre 0 e 30° os nanotubos são designados quirais (Figura 4) [18][20]. A quiralidade é responsável pelas diferentes propriedades físicas destes três tipos de SWCNT.

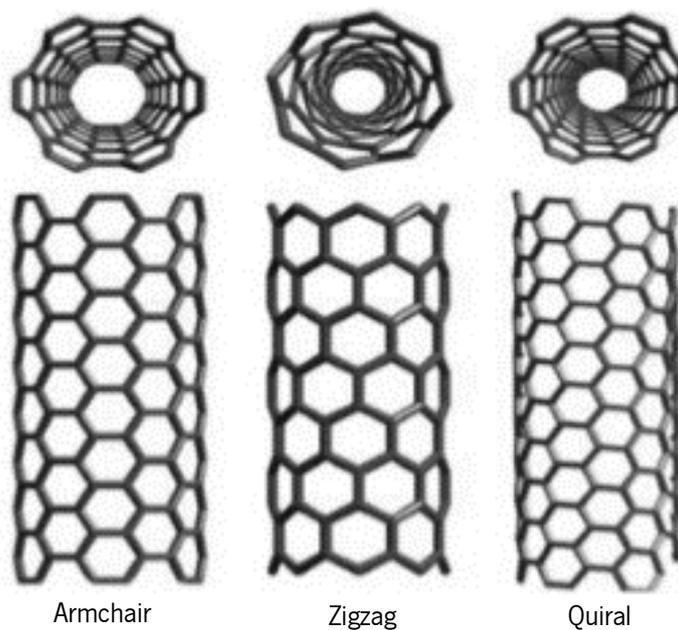


Figura 4. Formas de enrolar a folha de grafeno.

Os nanotubos de carbono possuem propriedades elétricas e térmicas únicas [21][22][23]. A Tabela 1 apresenta os valores da resistividade elétrica e da condutividade térmica dos dois tipos de CNTs [20].

Tabela 1. Propriedades elétricas e térmicas dos CNTs e da prata.

	Resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Condutividade térmica (W/mK)
SWCNT	1×10^{-4}	3000
MWCNT	2×10^{-4}	3000

As propriedades elétricas destes materiais são únicas devido às orbitais moleculares π deslocalizadas por toda a estrutura do carbono originando grande mobilidade eletrônica ao longo da superfície [21].

A condutividade térmica é elevada devido à fácil propagação de fonões ao longo do comprimento do nanotubo. A condução térmica segundo o eixo do nanotubo é designada por “condução balística”, sendo considerado bom isolador na direção perpendicular [22][23].

Os CNTs apresentam também excelentes propriedades mecânicas [20]. Na Tabela 2 são apresentados os valores de resistência à tração, módulo de Young e densidade dos dois tipos de CNT.

Tabela 2. Propriedades mecânicas dos CNTs e do aço.

	Resistência à tração (GPa)	Módulo de <i>Young</i> (GPa)	Densidade
SWCNT	20-100	500-1500	1
MWCNT	10-60	20-1000	2.16

As excelentes propriedades mecânicas [20] [24] são consequência de um arranjo estrutural perfeito dos átomos de carbono e também da força entre as ligações C-C com hibridação sp^2 . Os valores das propriedades mecânicas podem ser modificadas com a presença de defeitos na estrutura dos CNT, mas continuam a apresentar uma resistência elevada e baixa densidade quando comparados com outros materiais, como por exemplo o aço.

As suas dimensões nanométricas bem como as excelentes propriedades elétricas, térmicas e mecânicas fazem com que este material apresente um elevado potencial em diversas áreas, tais como polímeros condutores, transístores, sensores e outros dispositivos eletrônicos. A indústria aeroespacial e automóvel é também uma forte candidata na utilização destes materiais, uma vez que estes têm elevada resistência, uma deformação extremamente elástica que aliada a uma baixa densidade permitirá a sua evolução. Na biomedicina surgem com potencial aplicação na libertação controlada de fármacos, sensores químicos, diagnóstico e imagem [17] [25].

2.2. Grafite Exfoliada

O grafeno consiste numa única camada de átomos de carbono com hibridação sp^2 formando uma rede hexagonal, tal como os CNTs, mas planar [26]. As folhas individuais de grafeno exibem propriedades únicas, tais como elevada resistência mecânica (tensão de rotura de 125 GPa e módulo de elasticidade de 1 TPa), elevada condutividade térmica (aproximadamente 5000 W/mK) e também elevada condutividade elétrica [15].

A grafite é constituída por várias camadas de folhas de grafeno separadas entre si por 0,335 nm (Figura 5)[4]. As suas características resultam das propriedades do material base que as constitui, ou seja, do grafeno (Tabela 3) [27].

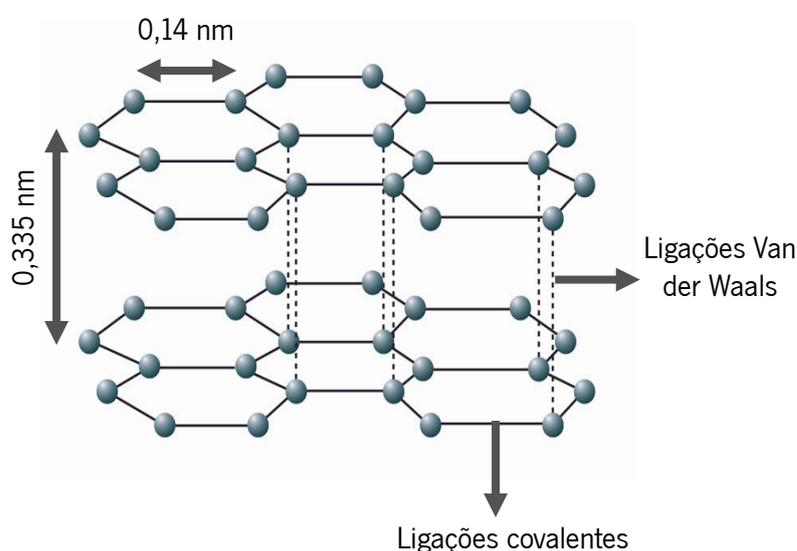


Figura 5. Estrutura da grafite.

A grafite é anisotrópica devido às diferenças na ligação dos átomos de carbono nas dimensões dentro e fora do plano. A ligação do carbono na estrutura da grafite é covalente entre os átomos de carbono na dimensão do plano e as folhas de grafeno estão ligadas entre si por forças Van der Waals. As interações não covalentes entre as folhas de grafeno permitem que deslizem umas sobre as outras atribuindo à grafite um carácter macio e lubrificante [4][28].

Este material é a forma termodinamicamente mais estável do carbono à pressão normal [27].

Tabela 3. Principais propriedades da grafite.

Módulo de <i>Young</i> (GPa)	Resistência à tração (GPa)	Resistividade elétrica (Ω .cm)	Condutividade térmica (W/mK)
1000	125	10^{-6}	400

A grafite tem sido usada como reforço em nanocompósitos. O seu efeito de reforço aumenta quanto maior for o seu grau de exfoliação, ou seja, quanto mais finos forem os flocos de grafite, e mais próximos da forma de grafeno. Essa exfoliação pode ser conseguida por processos de intercalação de metais alcalinos, por exfoliação em solventes ou soluções aquosas de agentes exfoliantes [29][30][31].

A grafite exfoliada pode ser uma boa alternativa à utilização de outras cargas, uma vez que esta conjuga propriedades mecânicas, térmicas e elétricas excelentes a baixo custo.

Assim, verifica-se que os nanotubos de carbono e a grafite exfoliada têm sido apresentados como soluções atrativas uma vez que a sua incorporação em pequenas quantidades permite a obtenção de materiais com melhores propriedades.

3. COMPÓSITOS POLÍMERO / NANOPARTÍCULAS DE CARBONO

Os nanocompósitos poliméricos são constituídos por uma matriz polimérica, à qual se juntam cargas condutoras com dimensões nanométricas[3].

Atualmente, o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos tem gerado um grande interesse [1] [32], uma vez que ao introduzir pequenas quantidades de nanopartículas [3] numa matriz ocorre, geralmente, uma melhoria significativa nas propriedades [33]. Nos compósitos convencionais, essas propriedades só são atingidas com elevadas taxas de incorporação de partículas. A principal diferença entre os compósitos convencionais e os nanocompósitos é que

nos primeiros as cargas são geralmente de escala micrométrica, enquanto que nos nanocompósitos elas são de escala nanométrica, apresentando uma área superficial maior [3].

Os constituintes de um nanocompósito são designados de matriz e nanoreforço. A principal função da matriz é sustentar o nanoreforço e, quando submetida a uma tensão mecânica, distribuir e transferir as tensões para o componente de reforço. O nanoreforço, por sua vez, deve suportar a carga aplicada ao material limitando a deformação do mesmo e ao mesmo tempo aumentar a resistência, dureza, rigidez e diminuir a corrosão e a fadiga, relativamente às propriedades da matriz [34].

A obtenção de um material compósito com boas propriedades depende das características da matriz e da carga e da formação de uma boa interface entre estas, o que vai permitir uma boa transferência de tensão da matriz para a carga. As características da interface formada dependem da natureza química e das propriedades mecânicas e térmicas da matriz e da carga, da morfologia da carga, e das interações físicas e químicas entre a matriz e a carga [34].

As propriedades dos nanocompósitos poliméricos dependem também do método de preparação dos nanocompósitos. O processamento destes materiais é um desafio dado que para um desempenho adequados dos nanocompósito é importante a obtenção de uma boa dispersão do reforço na matriz polimérica.

Existem três métodos comprovados para a produção de nanocompósitos sendo eles: polimerização in-situ, mistura no fundido e mistura em solução [35]. No método de mistura no fundido utiliza-se o processamento mecânico, como por exemplo uma extrusora ou injetora, de modo a misturar o polímero com as cargas. Este método é o mais atrativo uma vez que é o mais compatível com as técnicas de processamento utilizadas na indústria. O facto de não necessitar da utilização de solventes e a possibilidade de produção em pequenas ou grandes escalas também são vantagens deste método [35]. No entanto, este processo é complexo uma vez que envolve dispersão e distribuição das cargas na matriz, de forma a gerar uma mistura homogénea.

Estudos entre diferentes tipos de extrusoras [36] e sobre o efeito da velocidade de rotação dos parafusos nas propriedades dos nanocompósitos demonstram que tanto a configuração dos parafusos como as condições de processamento são diretamente responsáveis pela morfologia e propriedades apresentadas pelos nanocompósitos [37].

Vários estudos têm sido realizados para avaliar o efeito da adição de CNT e GnP em matrizes poliméricas nas propriedades finais dos nanocompósitos. Regra geral, após incorporação de CNT e GnP em matrizes poliméricas ocorre uma melhoria significativa das propriedades elétricas,

mecânicas e térmicas do compósito relativamente ao polímero utilizado como matriz. Esta melhora é nos maiores dos casos bastante notória em comparação com os outros materiais utilizados como reforço em condições similares e utilizado quantidades muito inferiores de reforço.

Bangarusampath [38], preparou nanocompósitos PEEK com reforço até 17wt% de MWCNT, numa extrusora duplo-fuso. Observou que a condutividade elétrica dos nanocompósitos PEEK/MWCNT aumentou com o aumento da percentagem de MWCNT. Inicialmente, a condutividade elétrica do PEEK é de 10^{-11} S/cm, sendo que, com a incorporação de 1.5 wt% MWCNT aumentou para 10^{-8} S/cm. Com 2 wt% MWCNT o nanocompósito apresentava um valor de condutividade elétrica de 10^{-3} S/cm. Relativamente ao comportamento à tração, os resultados mostraram que o módulo de Young aumentou linearmente com o aumento da concentração de MWCNT, exibindo no entanto melhorias significativas (Figura 6). Bangarusampath reportou ainda que a presença de nanotubos pode facilitar o processamento dos nanocompósitos.

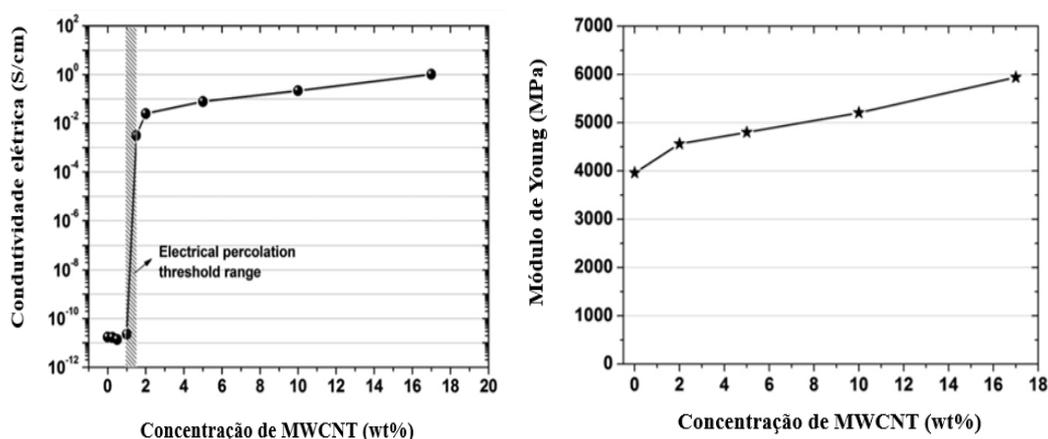


Figura 6. Propriedades elétricas e mecânicas de compósitos PEEK/MWCNT [44].

Outros estudos relatam o aumento das propriedades mecânicas com a adição de CNT. Kim et al [39] constataram que a incorporação de uma quantidade muito pequena de CNT no PBT pode melhorar substancialmente as propriedades mecânicas do compósito desde que haja uma dispersão uniforme dos reforços na matriz. Os nanocompósitos produzidos apresentaram uma tensão de rotura e módulo de elasticidade maior do que o PBT puro. Através da incorporação de 2 wt% CNT, a tensão e o módulo de elasticidade aumentaram significativamente em 35,1% e 21,7% respetivamente, e este efeito foi mais significativo para os nanocompósitos com baixo teor de CNT. Segundo este estudo, o facto de as propriedades mecânicas não serem melhoradas com o

aumento da incorporação de CNT pode ser explicado pelas características dos CNT que tendem a agregar devido às forças de Van der Waals entre os nanotubos vizinhos em combinação com a elevada razão de aspeto, pode levar à aglomeração dos mesmos, fazendo que ocorra concentração de tensões e reduzindo a eficiência da transferência de cargas da matriz polimérica para os CNT.

Maiti et al [40] observaram que a condutividade dos nanocompósitos PC/ PBT-MWCNT aumentou com o aumento da percentagem de MWCNT. Assim, concluíram que a condutividade elétrica dos nanocompósitos era diretamente proporcional à concentração dos CNT. Com o aumento da concentração de CNT nos nanocompósitos, observaram a formação de uma rede interligada de CNT ao longo da matriz polimérica. Inicialmente, a condutividade dos nanocompósitos PC/ PBT-MWCNT com uma carga de 0,01 wt% de MWCNT foi de $1,1 \times 10^{-14}$ S/cm. No entanto, os valores da condutividade dos nanocompósitos aumentou várias ordens de grandeza (10^{-7}), quando a incorporação de CNT aumentou para 0,35 wt%..

CAPÍTULO III – PARTE EXPERIMENTAL

1. MATERIAIS

No presente trabalho, utilizou-se como matriz polimérica o PEEK 450G, produzido e fornecido pela Victrex® (Anexo 1). As principais propriedades deste material encontram-se sumarizadas na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades do Victrex PEEK 450G.

VICTREX PEEK 450G	
Temperatura de fusão (°C)	343
Temperatura de transição vítrea (°C)	143
Viscosidade (Pa.s)	350
Módulo de Young (GPa)	4
Resistividade volúmica (Ω .cm)	10^{16}
Densidade (g/cm^3)	1.30

Como cargas utilizaram-se nanotubos de carbono e grafite exfoliada. Os nanotubos de carbono foram fornecidos pela empresa Nanocyl, com referência comercial NC7000™. A ficha técnica encontra-se no Anexo 1 e as suas principais propriedades na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades dos NC7000™.

Tipo de CNT	Área de superfície (m^2/g)	Pureza (%)	Diâmetro médio (nm)	Comprimento médio (μm)	Resistividade volúmica (Ω .cm)
MWCNT	250-300	90	9,5	1,5	10^{-4}

Relativamente à grafite exfoliada usou-se a xGnP® Grade M, produzida e fornecida pela XG Sciences, Inc.- Lansing, USA (Anexo 1). Na Tabela 6 apresentam-se as suas características.

Tabela 6. Propriedades da xGnP Grade M.

Pureza (%)	Densidade (g/cm ³)	Área de superfície (m ² /g)	Espessura (nm)	Comprimento (μm)	Condutividade elétrica (S/m)
99.5	2.2	120-150	6-8	15-20	107

O nanocompósito utilizado neste estudo é composto pela matriz polimérica PEEK reforçada com 4% em massa de nanotubos de carbono e 3% em massa de grafite exfoliada. Através de um estudo preliminar conclui-se que as percentagens de cargas incorporadas eram as mais indicadas para a aplicação pretendida.

2. PROCESSAMENTO

2.1. Preparação do nanocompósito

O nanocompósito foi produzido, utilizando uma extrusora duplo-fuso co-rotativa modular Coperion ZSK 26 (Figura 7), com o respetivo equipamento de arrefecimento, secagem e granulação.



Figura 7. Extrusora duplo-fuso co-rotativa modular Coperion ZSK 26.

Na obtenção do nanocompósito foi utilizada uma configuração de parafusos selecionada de modo a promover uma boa dispersão e distribuição das cargas na matriz. Cada parafuso ($L/D=40$) é composto por elementos de mistura (*Kneading Blocks*), que promovem uma melhor dispersão e distribuição das cargas na matriz, e por diferentes elementos de transporte.

O PEEK foi introduzido na tremonha e as cargas (CNT e GnP) numa entrada lateral. A Figura 8 ilustra a geometria dos parafusos bem como a localização dos pontos de alimentação.

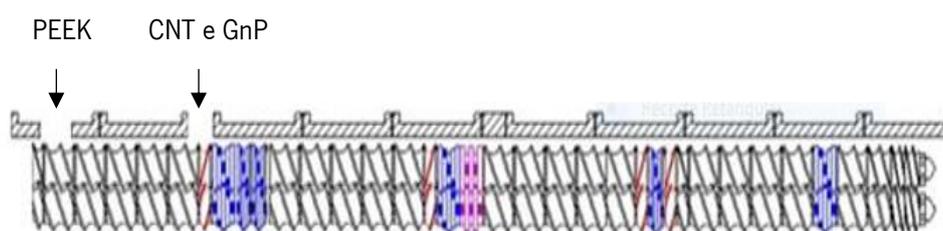


Figura 8. Configuração dos parafusos.

O PEEK foi previamente seco num desumificador a uma temperatura de 120°C durante 5 horas.

Após a etapa de secagem, o PEEK foi introduzido num alimentador gravimétrico e as cargas num alimentador volumétrico. Uma vez que a densidade dos materiais varia dependendo

do tipo e da percentagem de cargas incorporadas, foi necessário calibrar previamente os alimentadores de modo a assegurar o débito pretendido.

As condições de processamento utilizadas são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Condições de processamento do nanocompósito.

Condições de processamento	
Débito (Kg/h)	3
Perfil de temperaturas no cilindro e feira(°C)	360-370-370-370-370-365-365-365
Velocidade dos fusos (rpm)	180

Por fim, o material extrudido foi arrefecido naturalmente por ação do ar e granulado num granulador PELL-TEC (Figura 9).



Figura 9. Nanocompósito obtido

2.2. Produção dos filamentos

Os filamentos de PEEK e de PEEK 4 wt% CNT + 3wt% GnP foram produzidos numa linha de extrusão de monofilamentos protótipo, incluindo uma extrusora monofuso Periplast e equipamento acessório, com a constituição ilustrada na Figura 10.

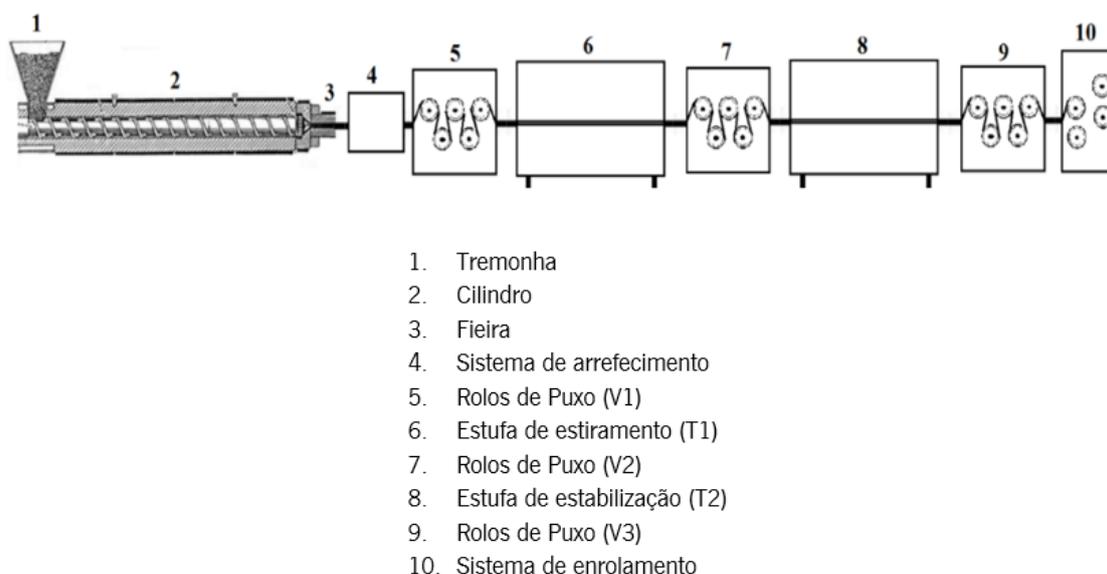


Figura 10. Linha de extrusão de monofilamentos.

Os grânulos do material são colocados na tremonha (1) que alimenta a extrusora. A extrusora possui zonas de aquecimento, conferido por resistências elétricas, que em conjunto com o movimento do parafuso (2) e a fricção do material, promovem uma homogeneização e fusão gradual dos grânulos.

O orifício da feira apresentava um diâmetro de 3 mm e à sua saída existe uma zona de arrefecimento (4), que neste caso foi feito naturalmente por ação do ar.

O primeiro conjunto de rolos de puxo (5), que estão a uma velocidade designada V1, combate o inchamento do extrudido à saída da feira, uma vez que ocorre relaxação das moléculas, e promove pouco estiramento.

De seguida, existe uma estufa de estiramento (6), a uma temperatura T1, que provoca o reaquecimento do material, permitindo que este apresente suficiente mobilidade molecular, facilitando assim o estiramento. O uso da estufa a uma temperatura em que haja mobilidade

molecular (acima de temperatura de transição vítrea) permite induzir orientação à medida que o filamento é estirado. Caso não houvesse reaquecimento, era mais difícil estirar o filamento e este poderia quebrar.

O segundo conjunto de rolos de puxo (7), que se encontram a uma velocidade designada V2, permite o estiramento do filamento e garante o avanço deste ao longo da linha.

Por fim, existe uma estufa de estabilização (8), a uma temperatura T2, associada a um terceiro conjunto de rolos de puxo (V3), que têm como objetivo promover a relaxação do material, eliminando possíveis tensões residuais e assegurando a sua estabilidade dimensional. A estufa de estabilização e os terceiros rolos de puxo não foram utilizados.

A razão entre a velocidade de “entrada” e a de “saída” do filamento em cada estufa é definida por razão de estiramento (Re).

Antes de iniciar o processamento secou-se o PEEK e o nanocompósito numa estufa durante 5 horas a 150°C.

As condições de processamento da extrusora (perfil de temperaturas e a velocidade do parafuso) e a velocidade dos primeiros rolos de puxo (V1) foram mantidas constantes.

Tabela 8. Condições de processamento fixas.

Condições de processamento fixas	
Velocidade do parafuso (rpm)	4.6
Perfil de temperaturas do cilindro (°C)	295
	375
	370
	365
V1 (m/min)	2.4

Fez-se variar a velocidade do segundo conjunto de rolos de puxo (V2) e a temperatura da estufa de estiramento (T1), por forma a sujeitar os filamentos a diferentes níveis de estiramento.

Na Tabela 9 apresentam-se as condições que foram variadas no processamento do PEEK e na Tabela 10 as condições usadas no processamento do nanocompósito.

Tabela 9. Condições de processamento do PEEK.

PEEK			
V1 (m/min)	T1 (°C)	V2 (m/min)	Re
2.4	200	5	2.1
		7.5	3.1
	220	10	4.2
		12	5.0

Tabela 10. Condições de processamento do nanocompósito.

PEEK + 4wt% CNT + 3wt% GnP			
V1 (m/min)	T1 (°C)	V2 (m/min)	Re
2.4	200	4	1.7
		7	2.9
		10	4.2
	220	13	5.4
		16	6.7
		19	7.9

3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILAMENTOS

3.1. Caracterização dimensional

Mediu-se o diâmetro da secção transversal de cada amostra, com um paquímetro digital, em dez pontos aproximadamente equidistantes. Em cada ponto realizaram-se várias medições.

3.2. Caracterização elétrica

Para determinar as propriedades elétricas dos filamentos nanocompósitos, recorreu-se à utilização de um Picoamperímetro Keithley. Relativamente às amostras de filamentos de PEEK não foi possível a medição uma vez que o aparelho atingia o seu limite de medição (material muito resistivo).

Aplicou-se uma voltagem variável entre -10V e 10V entre dois elétrodos fixos numa amostra de filamento com uma distância pré-definida de 5 cm dentro de uma gaiola de Faraday (Figura 11).



Figura 11. Posição dos elétrodos na amostra.

A partir do software do Picoamperímetro utilizado obteve-se a curva I-V e através do declive da reta obteve-se o valor da resistência (R) do filamento.

Para cada amostra, sabendo o valor da resistência (R), da secção transversal (A) e da distância entre elétrodos (d) é possível determinar o valor da resistividade volúmica (ρ).

$$\rho = \frac{RA}{d} \quad (1)$$

O valor da condutividade é o inverso da resistividade.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

3.3. Caracterização térmica

Os ensaios foram realizados num Calorímetro Diferencial de Varrimento 200 F3 Maia® Netzsch.

Neste ensaio, apenas foram testadas as amostras de PEEK e de nanocompósito com o estiramento menor e o intermédio, uma vez que são as amostras com propriedades mais estáveis.

Foram realizados dois ensaios para cada amostra com um peso compreendido entre as 5-6 mg. Posteriormente, foram colocadas em cadinhos de alumínio fechados com uma prensa manual.

As amostras foram submetidas a um varrimento de temperatura de 30°C a 380°C, a uma velocidade de 10°C/min, usando-se azoto como gás de purga.

A análise dos resultados permitiu determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e calcular o grau de cristalinidade (X_c) das amostras em estudo.

O grau de cristalinidade foi calculado a partir da equação 3:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100$$

Nesta equação, ΔH_f corresponde à entalpia de fusão da amostra em causa e ΔH_f^0 à entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina de PEEK, sendo este valor tomado como 130 J/g [20].

Como, no caso em estudo, se trata de nanocompósitos poliméricos, a equação 4 necessita de ser retificada, uma vez que a análise não corresponde somente a PEEK mas PEEK com uma determinada percentagem de cargas. Assim, para a determinação do grau de cristalinidade (X_c) foi utilizada a seguinte equação em que ϕ corresponde à fração mássica de cargas:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \times (1-\phi)} \times 100$$

3.4. Caracterização mecânica

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados numa máquina ZWICK, segundo a norma ASTM D4018, a uma velocidade de 5 mm/min, com uma distância entre amarras estabelecida de 110 mm. Para cada amostra foram realizados 6 ensaios.

3.5. Relaxação térmica

No ensaio de relaxação térmica colocaram-se amostras numa estufa, variando a temperatura e tempo de modo a verificar se estas afetam as propriedades dimensionais, elétricas e térmicas dos filamentos.

Relativamente à temperatura da estufa utilizou-se uma temperatura abaixo de T_g do PEEK, uma próxima de T_g , duas intermédias entre T_g e T_f e uma próxima da T_f . Para cada temperatura foram testados diversos tempos de permanência na estufa. As condições usadas são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Condições usadas no ensaio de relaxação térmica.

Temperatura da estufa (°C)	Tempo de permanência na estufa (min)
100	
150	
200	1, 5, 60, 120, 600
250	
300	

Neste ensaio apenas foi testada a amostra de nanocompósito que apresenta um estiramento intermédio e boas propriedades elétricas e mecânicas . Para cada ensaio foram colocadas três amostras de filamento com um comprimento inicial de 150 mm.

No fim dos ensaios, mediu-se o comprimento e o diâmetro final das amostras.

**CAPÍTULO IV – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO
DOS RESULTADOS**

1. CARACTERIZAÇÃO DIMENSIONAL

Nas Figuras 12 e 13 são apresentadas amostras de filamentos de PEEK e do nanocompósito, respectivamente, obtidas em diferentes condições de processamento.



Figura 12. Filamentos de PEEK.

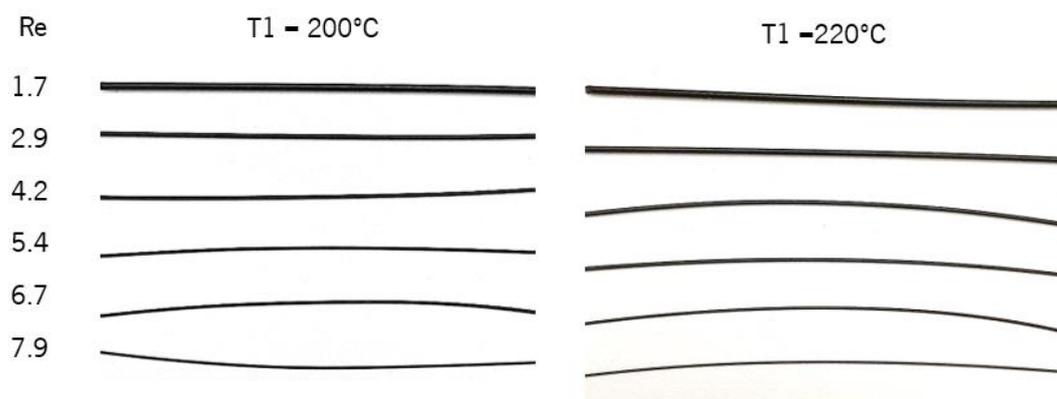


Figura 13. Filamentos de nanocompósito.

Na Figura 14, está representado o efeito do aumento da razão de estiramento e da temperatura da estufa de estiramento (T1) no diâmetro dos filamentos de PEEK.

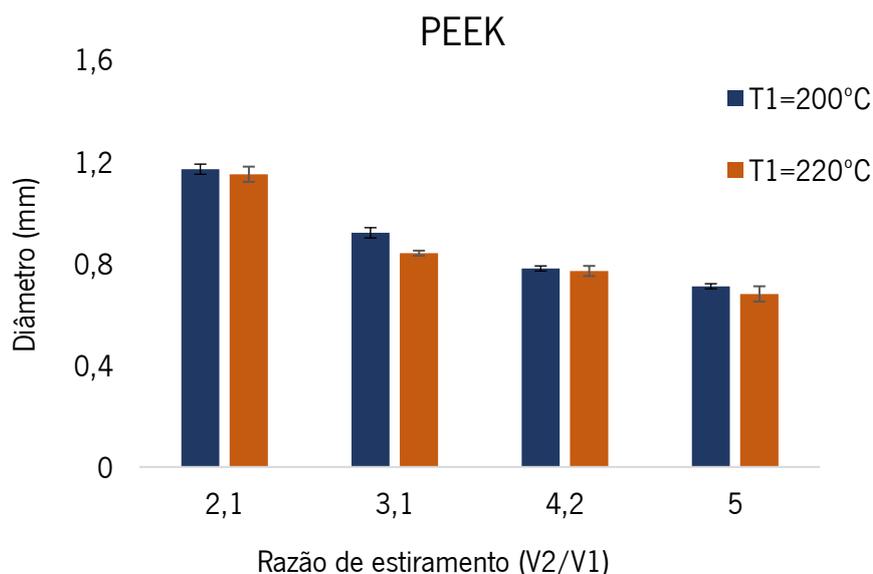


Figura 14. Variação do diâmetro dos filamentos com Re e T1.

O gráfico apresentado permite concluir que, um aumento da razão de estiramento provoca uma diminuição no diâmetro da secção transversal dos filamentos.

Comparando a amostra sujeita a uma razão de estiramento menor (2.1) com a maior (5), para T1= 200°C, verifica-se que houve uma diminuição de aproximadamente 39% no diâmetro da secção transversal. Analisando as mesmas amostras, mas com uma T1 igual a 220°C, verifica-se que também ocorreu uma diminuição de aproximadamente 41% no diâmetro.

Uma vez que o segundo conjunto de rolos de puxo permite o estiramento do filamento, ao aumentarmos a velocidade deste induzimos uma maior razão de estiramento, ou seja, o filamento apresenta o mesmo volume num comprimento maior, diminuindo assim o diâmetro.

O gráfico mostra também o efeito do aumento da temperatura da estufa de estiramento no diâmetro. A estufa de estiramento provoca o reaquecimento do material, permitindo que este apresente suficiente mobilidade molecular, facilitando assim o estiramento.

Assim, verifica-se que para a gama de temperaturas usada na estufa não ocorreram alterações significativas no diâmetro dos filamentos. Para a razão de estiramento menor (2.1), um aumento de T1 de 200°C para 220°C provocou uma diminuição de aproximadamente 2% no diâmetro do filamento. Para a razão de estiramento maior (5), o aumento da temperatura levou a uma diminuição de aproximadamente 4% no diâmetro. Na Tabela 16, apresentada no Anexo 2.1,

encontram-se os valores individuais obtidos na medição do diâmetro (média e desvio-padrão) das amostras dos filamentos de PEEK.

O efeito da temperatura da estufa de estiramento e da razão de estiramento no diâmetro das amostras do nanocompósito está representado na Figura 15.

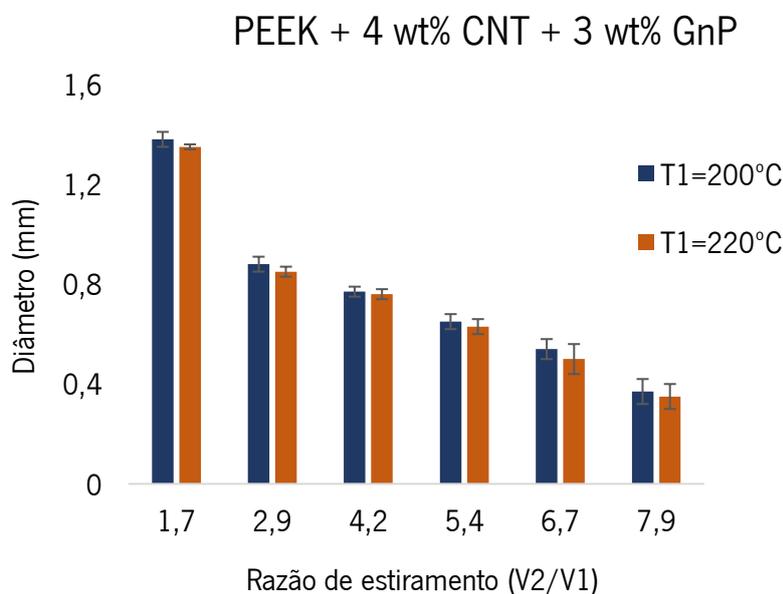


Figura 15. Efeito da Re e de T1 no diâmetro do nanocompósito.

Inicialmente, analisou-se o efeito do aumento da razão de estiramento no diâmetro da secção transversal dos filamentos. Para T1 igual a 200°C, comparando a razão de estiramento menor (1.7) com a maior (7.9) verificou-se uma diminuição de 73 % no diâmetro dos filamentos. Para T1 igual a 220°C, comparando a razão de estiramento menor (1.7) com a maior (2.9) ocorreu uma diminuição de 74% no diâmetro. Os resultados obtidos permitem concluir que ao aumentar a velocidade do segundo conjunto de rolos de puxo induzimos uma maior razão de estiramento, o que levou a uma diminuição no diâmetro dos filamentos.

As amostras que foram sujeitas a um estiramento elevado (6.7 e 7.9) apresentaram um diâmetro instável. Estas amostras foram produzidas com uma velocidade dos rolos de puxo elevada o que dificultou a estabilização da linha e a obtenção de amostras com um diâmetro estável.

Neste gráfico analisou-se também o efeito da temperatura da estufa de estiramento. Verifica-se que as temperaturas usadas na estufa não influenciaram significativamente o diâmetro dos filamentos do nanocompósito. Para uma razão de estiramento de 1.7 quando se aumenta a temperatura de 200°C para 220°C há uma diminuição de 2% no diâmetro. Quando se utiliza uma

razão de estiramento de 7.9, o aumento da temperatura induziu uma diminuição de 5% no diâmetro. Na Tabela 17, apresentada no Anexo 2.2, encontram-se os valores individuais obtidos na medição do diâmetro (média e desvio-padrão) das amostras dos filamentos de nanocompósito.

Por fim, na Tabela 12 é apresentada a comparação entre o diâmetro da amostra de PEEK e do nanocompósito, para as mesmas condições de processamento.

Tabela 12. Comparação entre o diâmetro do PEEK e do nanocompósito para as mesmas condições de processamento.

	Re= 4.2	
	T1= 200°C	T1= 220°C
PEEK	0.78 ± 0.01 mm	0.77 ± 0.02 mm
PEEK + 4wt% CNT + 3wt% GnP	0.77 ± 0.02 mm	0.76 ± 0.02 mm

Comparando a amostra de PEEK e do nanocompósito, para a mesma condição de processamento, verifica-se que a incorporação de carga no PEEK não afetou o diâmetro dos filamentos.

2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS

O PEEK virgem apresenta um valor de condutividade elétrica típica de um material isolante. Através da ficha técnica do PEEK (Anexo 1) sabe-se que a sua resistividade é de 10^{16} (Ω .cm) e a condutividade elétrica é de 10^{-14} (S/m).

Na Figura 16 podemos observar os valores médios da condutividade elétrica dos filamentos de nanocompósito, quando se varia a razão de estiramento ($V2/V1$) e T1.

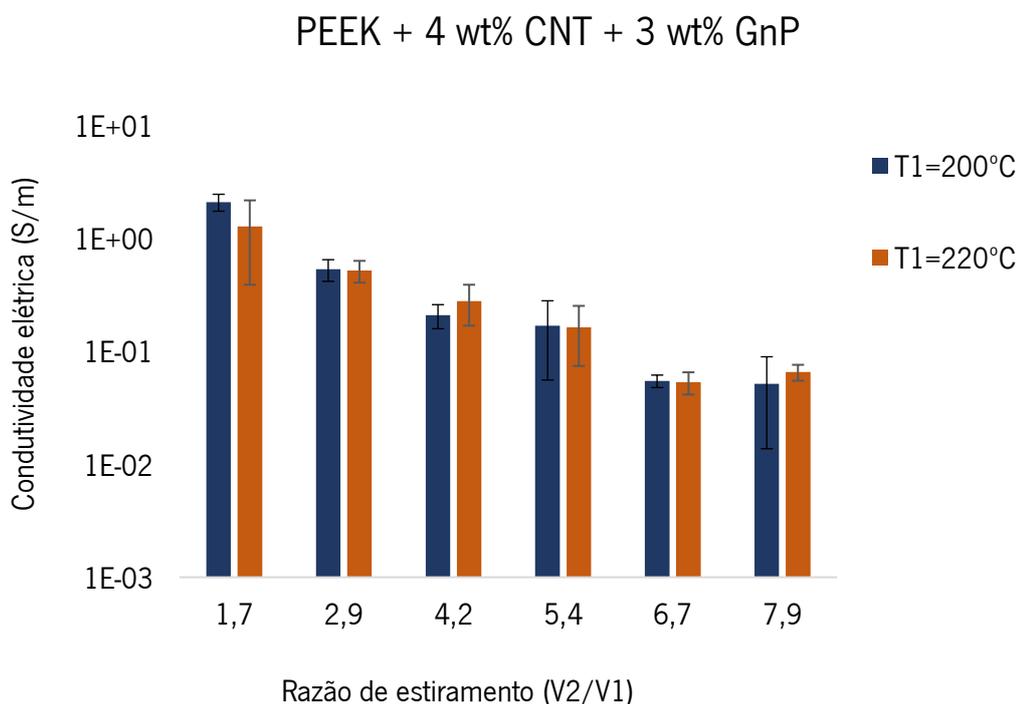


Figura 16. Variação da condutividade elétrica com Re e T1.

Os resultados obtidos para a condutividade elétrica do nanocompósito mostram que a incorporação de cargas (CNT e GnP) no PEEK promoveu um forte aumento da sua condutividade elétrica. Comparando o PEEK com a amostra de nanocompósito menos estirada (1.7) verifica-se que a condutividade aumentou de 10^{-14} para 1, tornando-se um material semicondutor.

O valor de condutividade elétrica mais elevado foi obtido para as amostras sujeitas a uma menor razão de estiramento.

De um modo geral, verifica-se que um aumento da razão de estiramento ($V2/V1$) leva a uma diminuição da condutividade elétrica. Comparando a amostra menos estirada (1.7) com a mais estirada (7.9), para $T1=200^{\circ}\text{C}$, verifica-se que a condutividade diminui de 10^0 para 10^{-2} . Apesar desta diminuição todas as amostras se incluem dentro da gama dos materiais semicondutores.

A gama de temperatura utilizada na estufa de estiramento ($T1$) não induziu alterações significativas na condutividade elétrica das amostras.

No Anexo 3 encontram-se os valores obtidos da média e desvio-padrão da condutividade elétrica das amostras do nanocompósito.

3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO

Os filamentos de PEEK e do nanocompósito foram caracterizados termicamente por DSC.

Foi realizado o primeiro varrimento que permitiu obter informação acerca das características térmicas e da cristalinidade dos filamentos.

Neste ensaio, foram testadas as amostras de PEEK e de nanocompósito com o estiramento menor (2.1) e o intermédio (4.2).

A curva apresentada na Figura 17 é resultante do ensaio de DSC dos filamentos de PEEK, produzidos com dois níveis de estiramento e às duas T1 testadas.

A Tabela 13 apresenta resumidamente os resultados numéricos obtidos para a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (X_c) para as respetivas condições de processamento.

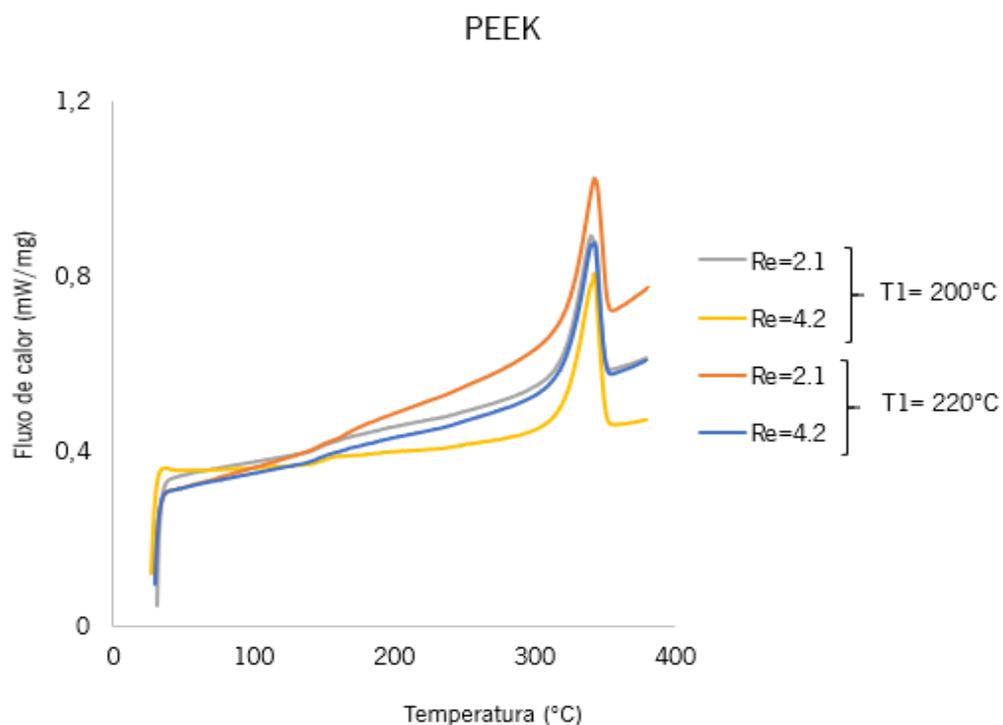


Figura 17. Curvas de DSC obtidas para os filamentos de PEEK

Tabela 13. Caracterização térmica dos filamentos de PEEK

PEEK					
T1	Re	Tg (°C)	Tf (°C)	Xc (%)	ΔH_f (J/g)
200	2.1	145 ± 1.7	341 ± 0.2	31 ± 0.4	38 ± 0.5
	4.2	147 ± 0.3	342 ± 0.3	30 ± 3.2	37 ± 3.9
220	2.1	144 ± 0.8	342 ± 0.1	30 ± 0.4	37 ± 0.5
	4.2	145 ± 0.9	342 ± 0.7	29 ± 0.7	36 ± 0.8

Através da ficha técnica (Anexo 1), verifica-se que o PEEK apresenta como valores de referência um valor de $T_g = 143^\circ\text{C}$ e de $T_f = 343^\circ\text{C}$.

Analisando a Tabela 13 e comparando com os valores da ficha técnica, verifica-se que para as amostras de PEEK produzidas, os valores de temperatura de transição vítrea e da temperatura de fusão não variaram significativamente, ou seja, as condições de processamento utilizadas (Re e T1) não alteraram as temperaturas características.

Relativamente ao grau de cristalinidade (Xc) verifica-se que não ocorreu nenhuma recristalização notável induzida pelas condições de processamento (Re e T1), ou seja, o grau de cristalinidade mantém-se constante. Assim, concluiu-se que a razão de estiramento e a temperatura da estufa não induziram alterações estruturais em termos de cristalinidade.

A curva apresentada na Figura 18 apresenta o resultado do ensaio de DSC dos filamentos de nanocompósito, para as respetivas condições de processamento. A Tabela 14 apresenta resumidamente os resultados numéricos obtidos para a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (Xc) para as respetivas condições de processamento.

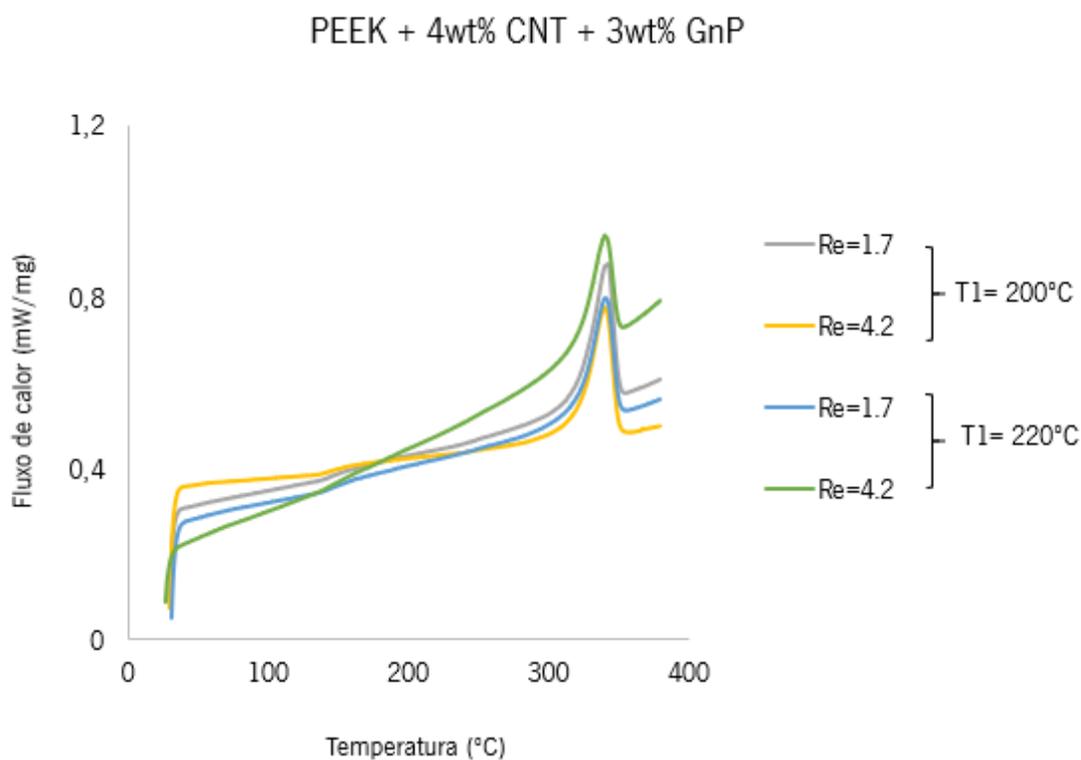


Figura 18. Curvas de DSC obtidas para os filamentos de nanocompósito

Tabela 14. Caracterização térmica dos filamentos de nanocompósito

PEEK + 4wt% CNT + 3wt% GnP					
T1	Re	Tg (°C)	Tf (°C)	Xc (%)	ΔH_f (J/g)
200	2.1	143 ± 3.1	341 ± 0.1	29 ± 1.9	35 ± 2.3
	4.2	147 ± 2.4	341 ± 0.2	29 ± 1.7	35 ± 2.1
220	2.1	144 ± 0.4	341 ± 0.1	29 ± 0.7	34 ± 0.8
	4.2	148 ± 1.5	341 ± 0.6	30 ± 1.1	33 ± 6.1

Analisando os resultados obtidos para o nanocompósito e comparando com os obtidos nas amostras de PEEK, verifica-se que a incorporação de CNT e GnP no PEEK não induziu alterações significativas nas suas temperaturas características. Verifica-se no entanto, um pequeno aumento da TG (cerca de 4°C) que pode estar relacionado com a redução da mobilidade molecular na presença das nanopartículas de carbono.

As condições de processamento, razão de estiramento e temperatura da estufa, não provocaram efeitos notáveis nas temperaturas características, Tg e Tf.

Relativamente ao grau de cristalinidade (Xc) verifica-se que o facto de se ter induzido orientação não induziu alterações estruturais em termos de cristalinidade, ou seja, não ocorreu nenhuma recristalização induzida pelas condições de processamento.

4. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas em tração dos filamentos de PEEK e nanocompósito foram realizados ensaios de tração.

A Figura 19 representa as curvas tensão-deformação obtidas para os filamentos de PEEK e de nanocompósito, respetivamente.

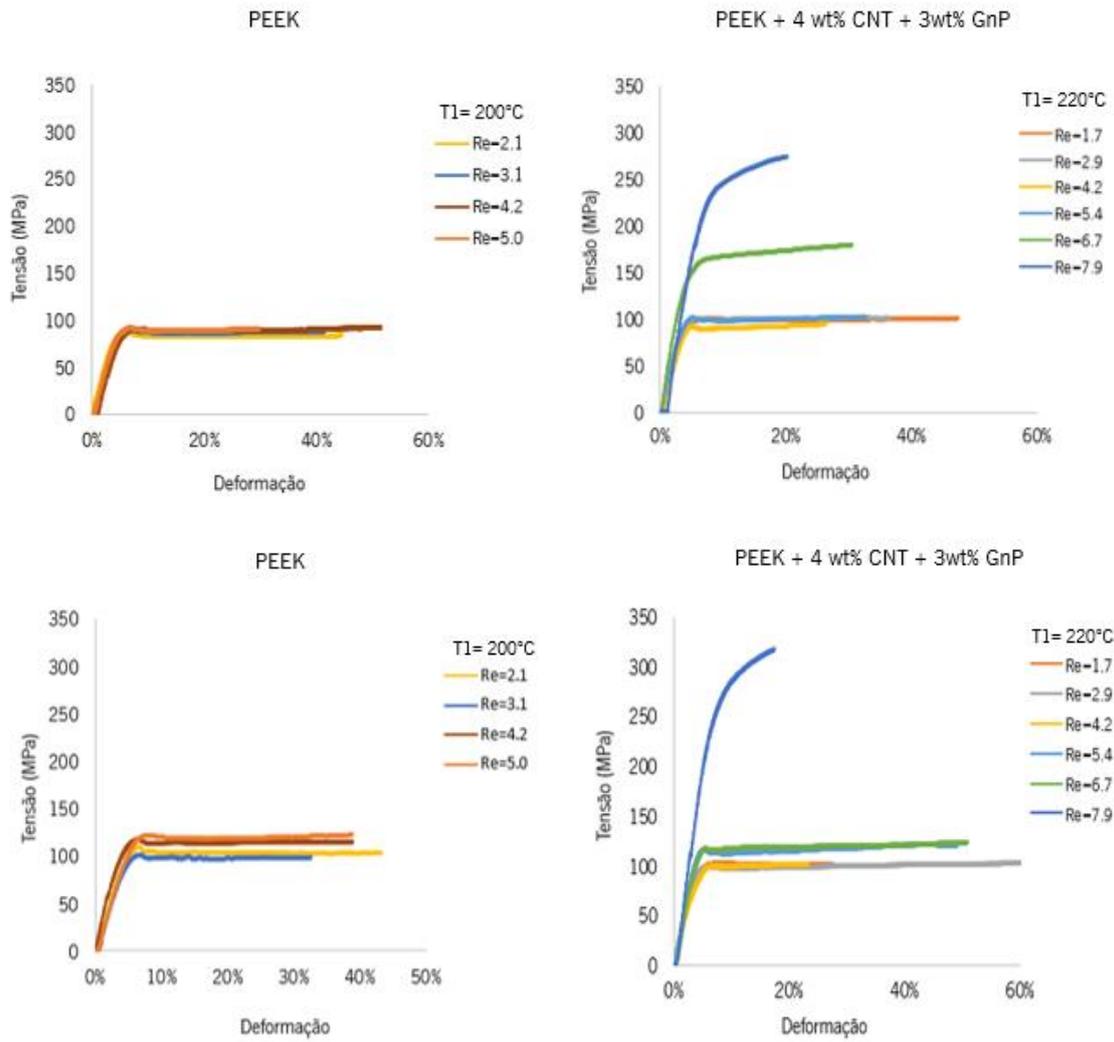


Figura 19. Gráficos tensão-deformação do PEEK e nanocompósito, para as respectivas condições de processamento.

A partir do ensaio de tração, foi possível determinar o módulo de Young, tensão de cedência e de rotura e deformação de cedência e de rotura. Os resultados encontram-se representados nas Figuras 20,21 e 22.

Módulo de Young

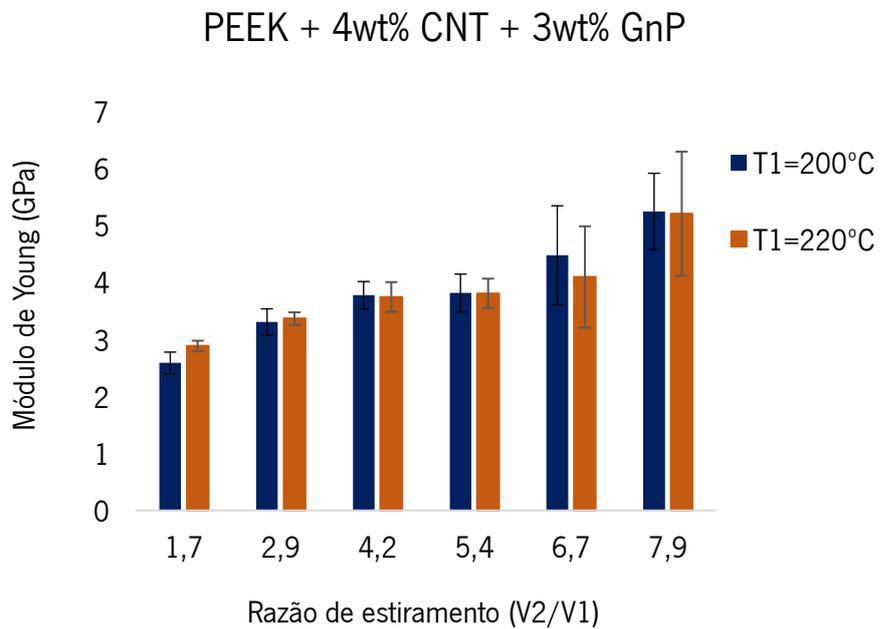
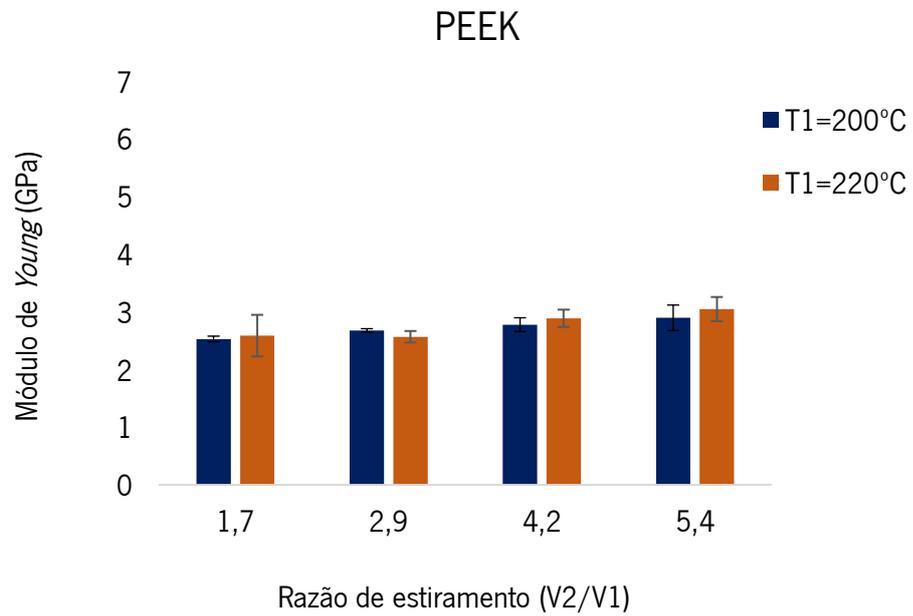


Figura 20. Efeito de Re e T1 no módulo de Young do PEEK e do nanocompósito

Tensão de cedência

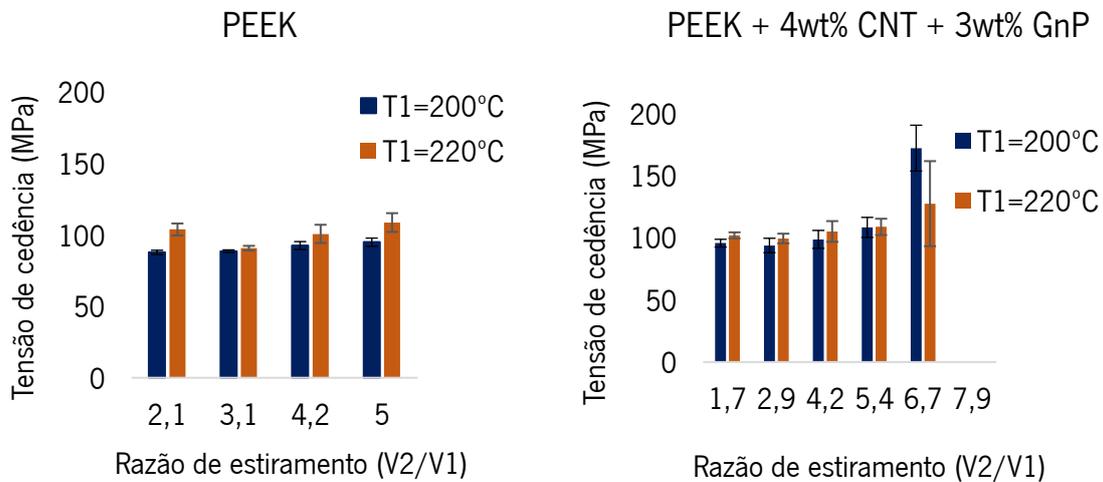


Figura 21. Efeito de Re e T1 na tensão de cedência do PEEK e do nanocompósito, respetivamente.

Tensão de rotura

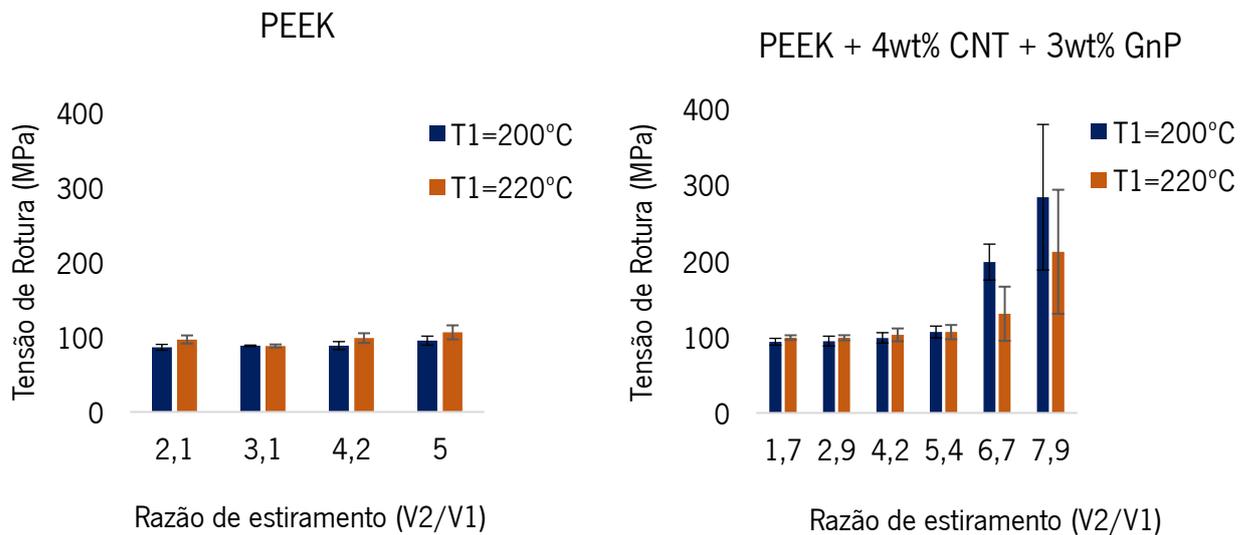


Figura 22. Efeito de Re e T1 na tensão de rotura do PEEK e do nanocompósito, respetivamente.

A Figura 20 mostra que a razão de estiramento e a temperatura da estufa de estiramento não influenciaram significativamente o módulo de Young dos filamentos de PEEK.

Relativamente ao nanocompósito, o módulo aumentou ligeiramente possivelmente devido à elevada orientação molecular e à orientação das nanopartículas que têm um efeito de reforço. Assim, este efeito traduz-se no aumento das propriedades mecânicas.

A razão de estiramento não induziu grandes alterações na tensão de cedência e de rotura (Figura 21 e 22). No entanto, quando se aumenta muito a razão de estiramento, há um aumento destas propriedades uma vez que a orientação molecular é muito elevada, ou seja, este aumento traduz-se em efeitos mecânicos consideráveis. No caso do nanocompósito, para o razão e estiramento mais elevada (7.9) não se conseguiu obter o valor da tensão de cedência uma vez que o filamento quebrava antes da cedência.

A temperatura da estufa não influenciou as propriedades mecânicas dos filamentos de PEEK e do nanocompósito.

Os valores numéricos das propriedades mecânicas e os gráficos correspondentes à deformação à cedência e à rotura encontram-se no Anexo 4.

5. ESTABILIDADE TÉRMICA DOS FILAMENTOS

5.1. Caracterização dimensional

De modo a estudar a estabilidade térmica dos filamentos colocou-se numa estufa amostras de nanocompósito com estiramento intermédio ($Re=4.2$) e $T1=200^{\circ}C$ uma vez que apresenta boas propriedades elétricas e mecânicas.

Mediu-se o diâmetro e o comprimento dos filamentos antes e após o tratamento térmico. Enquanto a variação de diâmetro observada foi muito pequena, a variação de comprimento foi registada e os resultados encontram-se representados na Figura 23.

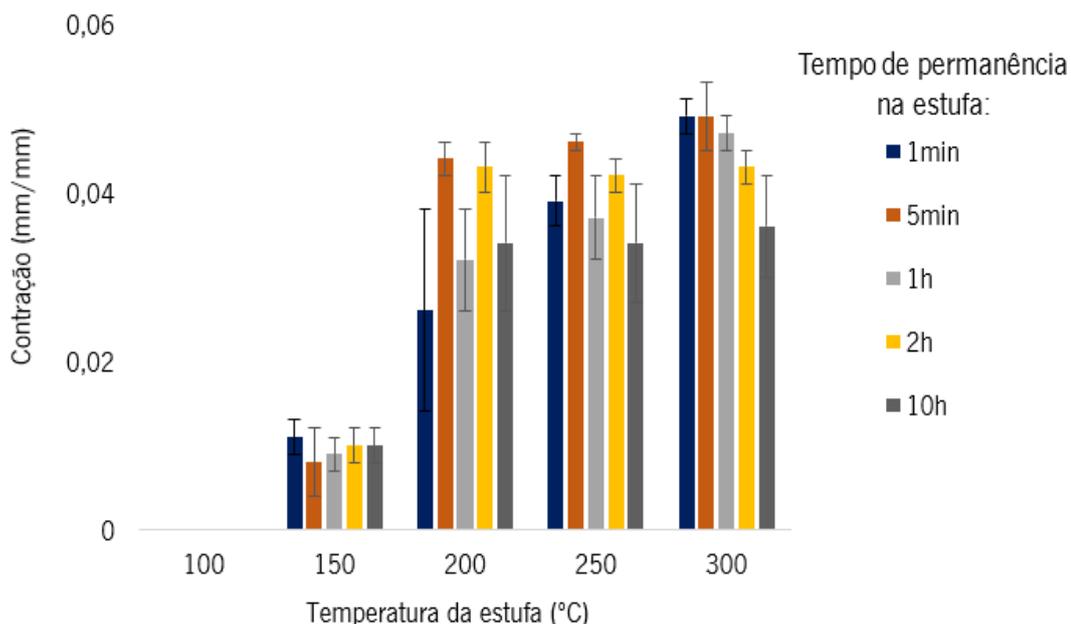


Figura 23. Contração do material sujeito a relaxação térmica a diferentes temperaturas e tempos de permanência na estufa

A Figura 23 mostra que o tempo de permanência na estufa a cada temperatura de relaxação não tem uma clara influência na contração do material.

Abaixo de T_g a mobilidade molecular é reduzida e não se observa nenhum efeito de contração. Poucos graus acima de T_g observa-se uma pequena contração do material (aproximadamente 1%).

A temperaturas significativamente superiores a T_g a contração aumenta para valores compreendidos entre 3 e 5%, mostrando uma pequena tendência para aumentar com a temperatura de relação.

Assim, para filamentos de nanocompósito de PEEK com razão de estiramento de 4.2, não se espera observar contração superior a 5% mesmo em condições de tratamento térmico muito drásticas.

5.2. Propriedades elétricas

Na Figura 24 podemos observar os valores médios da condutividade elétrica obtidos para a amostra que foi sujeita a relaxação térmica, para cada tempo de permanência e temperatura da estufa.

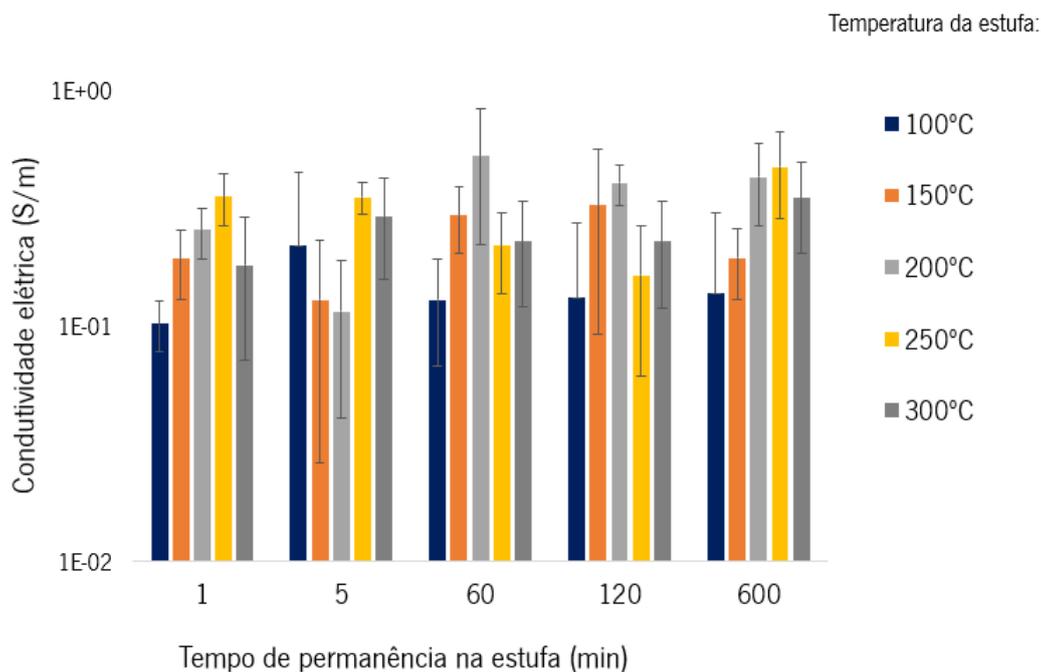


Figura 24. Valores da condutividade elétrica obtidos para os filamentos que sofreram relaxação térmica a diferentes temperaturas e tempos de permanência na estufa

Os filamentos de nanocompósito apresentavam, antes de ser colocados na estufa, uma condutividade elétrica de $0,28 \pm 0,11$ S/m.

O ensaio de relaxação térmica não alterou as propriedades elétricas dos filamentos, uma vez que os resultados continuam a estar compreendidos na mesma gama de valores.

Assim, o tempo de permanência na estufa e a temperatura desta não influenciaram a condutividade elétrica dos filamentos de nanocompósito.

5.3. Propriedades térmicas

Os filamentos de nanocompósito que foram sujeitos a relaxação térmica foram analisados por DSC.

O ensaio foi realizado para a amostra que permaneceu na estufa durante 1 hora a 150, 200 e 250°C.

As curvas apresentadas na Figura 25 mostram os traços de DSC obtidos para os filamentos que sofreram relaxação térmica a 150, 200 e 250°C. O efeito da relaxação térmica induzida a cada temperatura é evidente no traço de DSC, que mostra picos de recristalização “a frio” do PEEL às temperaturas de relaxação. A extensão deste efeito pode ser quantificada pela entalpia de recristalização.

A Tabela 15 apresenta resumidamente os resultados numéricos obtidos para a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (X_c).

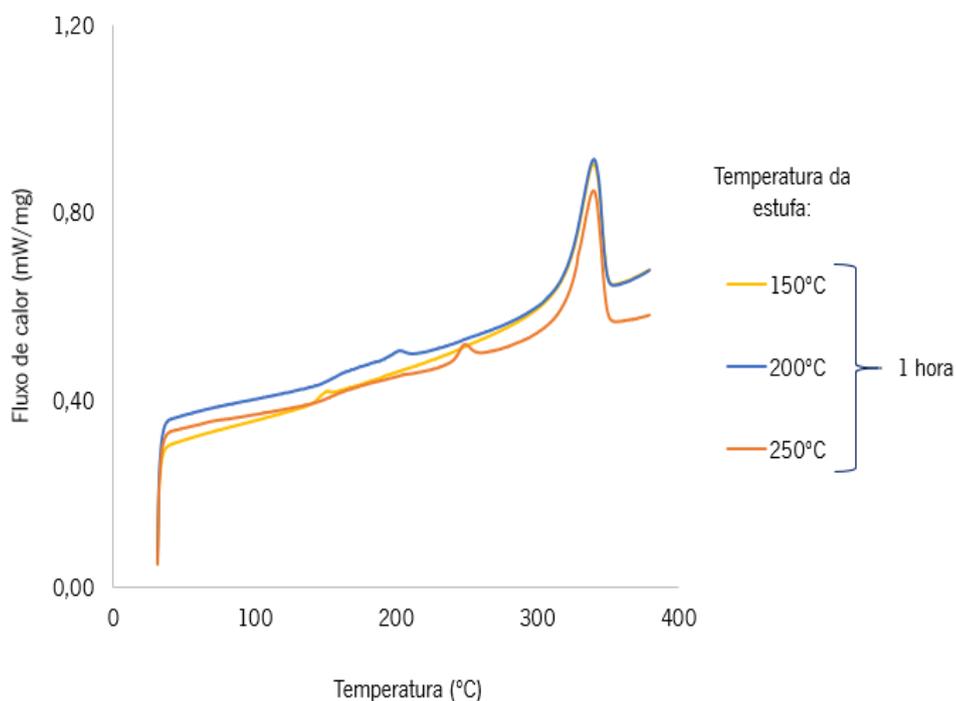


Figura 25. Primeiro varrimento da amostra sujeita a relaxação térmica.

Tabela 15. Propriedades térmicas da amostra sujeita a relaxação térmica.

Tempo de permanência na estufa (h)	Temperatura da estufa (°C)	T _g (°C)	T _f (°C)	X _c (%)	ΔH _f (J/g)
1	150	143 ± 0.5	340 ± 0.1	29 ± 0.9	35 ± 1.1
	200	144 ± 0.8	341 ± 0.1	30 ± 0.3	36 ± 0.3
	250	146 ± 3.2	340 ± 0.35	30 ± 0.3	36 ± 0.3

Analisando a Tabela 15 verifica-se que o ensaio de relaxação térmica não apresentou influência significativa nas temperaturas características, ou seja, na T_g e T_f. Relativamente ao grau de cristalinidade este também não sofreu variações significativas.

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho era a produção filamentos condutores, por extrusão, baseados em compósitos de PEEK com nanopartículas de carbono, em diversas condições de processamento de modo a estudar a influência destas nas propriedades finais.

Para tal, foi preparado um nanocompósito de matriz polimérica PEEK, reforçada com 4 wt% CNT e 3wt% GnP, numa extrusora duplo-fuso co-rotativa. Posteriormente, produziram-se filamentos de PEEK e do nanocompósito numa linha de extrusão de monofilamentos, variando a temperatura da estufa de estiramento e a razão de estiramento.

Após a produção dos filamentos foi realizada a caracterização dimensional, medição as propriedades elétricas, mecânicas e térmicas. Por fim estudou-se a estabilidade térmica da amostra de nanocompósito com estiramento intermédio através de uma ensaio de relaxação térmica, variando a temperatura de relaxação e o tempo de residência a cada temperatura. Após o ensaio realizou-se a caracterização dimensional, elétrica e térmica das amostras obtidas.

Os resultados mostram que os filamentos de nanocompósito eram condutores elétricos, que o processo não induziu alterações significativas nas características térmicas do PEEK, e que apresentavam boas propriedades mecânicas.

A caracterização dimensional mostrou que a razão de estiramento levou a uma diminuição do diâmetro dos filamentos e a variação da temperatura da estufa entre 200 e 200°C não induziu alterações significativas nas suas dimensões.

Relativamente às propriedades elétricas, a incorporação de reforços no PEEK deu origem a um compósito semicondutor. Quando aumentou a razão de estiramento reduziu a condutividade elétrica, mantendo-se na gama dos materiais semicondutores. A temperatura da estufa não influenciou a condutividade elétrica das amostras.

A caracterização térmica permitiu concluir que a razão de estiramento e a temperatura da estufa não influenciaram as temperaturas características, T_g e T_f , nem o grau de cristalinidade do PEEK.

Os resultados dos ensaios de tração mostraram que o aumento da razão de estiramento e a temperatura da estufa de estiramento não aumentaram significativamente o módulo de Young dos filamentos de PEEK, porém observou-se um aumento considerável para os filamentos nanocompósitos. A razão de estiramento não induziu grandes alterações na tensão de cedência e de rotura. No entanto, quando se aumenta muito a razão de estiramento observa-se um aumento destas propriedades, que se pode dever à orientação molecular e/ou orientação das

nanopartículas. A temperatura da estufa não influenciou as propriedades mecânicas dos filamentos de PEEK e do nanocompósito.

O ensaio de relaxação térmica dos filamentos nanocompósitos induziu contrações de 1 a 5%, dependendo da temperatura a que foi efetuado.

Propostas para trabalhos futuros

De maneira a dar continuidade ao trabalho de investigação, pode sugerir-se as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- Otimizar as condições pós-extrusão de modo a produzir nanocompósitos com melhores propriedades elétricas, térmicas e mecânicas;
- Relacionar o efeito das condições pós-extrusão com o nível de dispersão;
- Caracterizar as propriedades mecânicas em modo dinâmico, e a diferentes temperaturas, por DMA;
- Realizar ensaios de RAMAN para obter informação acerca do estado de dispersão de CNT e GnP na matriz polimérica;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Ramanathan *et al.*, “Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 6, pp. 327–331, 2008.
- [2] R. Shah, A. Kausar, B. Muhammad, and S. Shah, “Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review,” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 54, no. 2, pp. 173–183, 2015.
- [3] A. C. C. Esteves, A. Barros-Timmons, and T. Trindade, “Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos,” *Quimica Nova*, vol. 27, no. 5. pp. 798–806, 2004.
- [4] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, “A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 36, no. 5. pp. 638–670, 2011.
- [5] S. M. Kurtz and J. N. Devine, “PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants,” *Biomaterials*, vol. 28, no. 32. pp. 4845–4869, 2007.
- [6] S. Kurtz, *PEEK Biomaterials Handbook*. 2012.
- [7] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, “Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 357–401, 2010.
- [8] N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, and S. H. Chan, “Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 7, pp. 837–867, 2010.
- [9] D. F. Williams, A. McNamara, and R. M. Turner, “Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fibre-reinforced PEEK in medical applications,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 188–190, 1987.
- [10] T. Ogasawara, T. Tsuda, and N. Takeda, “Stress-strain behavior of multi-walled carbon nanotube/PEEK composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 2, pp. 73–78, 2011.
- [11] A. Lustiger, F. S. Uralil, and G. M. Newaz, “Processing and structural optimization of PEEK composites,” *Polym. Compos.*, vol. 11, no. 1, pp. 65–75, 1990.
- [12] T. Kuilla, S. Bhadra, D. H. Yao, N. H. Kim, S. Bose, and J. H. Lee, “Recent advances in graphene based polymer composites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 11, pp. 1350–1375, 2010.
- [13] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.
- [14] K. Hu, D. D. Kulkarni, I. Choi, and V. V. Tsukruk, “Graphene-polymer nanocomposites for

- structural and functional applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 11, pp. 1934–1972, 2014.
- [15] U. K. Sur, “Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science,” *Int. J. Electrochem.*, vol. 2012, pp. 1–12, 2012.
- [16] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.
- [17] Q. Zhang, J. Q. Huang, W. Z. Qian, Y. Y. Zhang, and F. Wei, “The road for nanomaterials industry: A review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage,” *Small*, vol. 9, no. 8, pp. 1237–1265, 2013.
- [18] S. Y. Madani, A. Mandel, and A. M. Seifalian, “A concise review of carbon nanotube’s toxicology,” *Nano Rev.*, vol. 4, no. 1, p. 21521, 2013.
- [19] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and a J. Hart, “Carbon nanotubes: present and future commercial applications.,” *Science*, vol. 339, no. 6119, pp. 535–9, 2013.
- [20] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun’ko, “Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites,” *Carbon*, vol. 44, no. 9, pp. 1624–1652, 2006.
- [21] B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, “Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 8, pp. 1172–1174, 2001.
- [22] J. Che, T. Cagin, and W. A. Goddard III, “Thermal conductivity of carbon nanotubes,” *Nanotechnology*, vol. 11, no. 2, p. 65, 2000.
- [23] M. A. Osman and D. Srivastava, “Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes,” *Nanotechnology*, vol. 12, pp. 21–24, 2001.
- [24] M. Yu, “Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load,” *Science (80-.)*, vol. 287, no. 5453, pp. 637–640, 2000.
- [25] S. Park, M. Vosguerichian, and Z. Bao, “A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 5, p. 1727, 2013.
- [26] N. Ooi, A. Rairkar, and J. B. Adams, “Density functional study of graphite bulk and surface properties,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 2, pp. 231–242, 2006.
- [27] E. P. Randviir, D. A. C. Brownson, and C. E. Banks, “A decade of graphene research: Production, applications and outlook,” *Materials Today*, vol. 17, no. 9, pp. 426–432, 2014.
- [28] W. L. Mao, “Bonding Changes in Compressed Superhard Graphite,” *Science (80-.)*, vol.

- 302, no. 5644, pp. 425–427, 2003.
- [29] B. Z. Jang and A. Zhamu, “Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: A review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 15, pp. 5092–5101, 2008.
- [30] L. M. Viculis, J. J. Mack, O. M. Mayer, H. T. Hahn, and R. B. Kaner, “Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 9, p. 974, 2005.
- [31] A. Yasmin, J. J. Luo, and I. M. Daniel, “Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 9, pp. 1179–1186, 2006.
- [32] D. R. Paul and L. M. Robeson, “Polymer nanotechnology: Nanocomposites,” *Polymer*, vol. 49, no. 15, pp. 3187–3204, 2008.
- [33] F. R. PASSADOR, A. Coll. R. FILHO, and L. A. PESSAN, “NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA E ARGILA LAMELAR,” in *Nanoestruturas*, 2015, pp. 223–249.
- [34] K. K. Chawla, *Composite Materials*. 2012.
- [35] V. Ojijo and S. Sinha Ray, “Processing strategies in bionanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1543–1589, 2013.
- [36] H. R. Dennis *et al.*, “Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 23, pp. 9513–9522, 2001.
- [37] I. Alig *et al.*, “Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 53, no. 1, pp. 4–28, 2012.
- [38] D. S. Bangarusam path, H. Ruckdäschel, V. Altstädt, J. K. W. Sandler, D. Garray, and M. S. P. Shaffer, “Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 24, pp. 5803–5811, 2009.
- [39] J. Y. Kim, “Poly(butylene terephthalate) Nanocomposites Containing Carbon Nanotube,” *Adv. Nanocomposites- Synth. Charact. Ind. Appl.*, pp. 707–726, 2011.
- [40] S. Maiti, S. Suin, N. K. Shrivastava, and B. B. Khatua, “Low percolation threshold in polycarbonate/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites through melt blending with poly(butylene terephthalate),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 1, pp. 543–553, 2013.

ANEXOS

Anexo 1- Fichas técnicas dos materiais utilizados



VICTREX[®] PEEK 450G

➤ **Product Description:**
High performance thermoplastic material, unreinforced PolyEtherEtherKetone (PEEK), semi crystalline, granules for injection moulding and extrusion, standard flow, FDA food contact compliant, colour natural/beige.

➤ **Typical Application Areas:**
Applications for higher strength and stiffness as well as high ductility. Chemically resistant to aggressive environments, suitable for sterilisation for medical and food contact applications.

➤ **Material Properties**

	CONDITIONS	TEST METHOD	UNITS	TYPICAL VALUE
Mechanical Data				
Tensile Strength	Yield, 23°C	ISO 527	MPa	98
Tensile Elongation	Break, 23°C	ISO 527	%	45
Tensile Modulus	23°C	ISO 527	GPa	4.0
Flexural Strength	At 3.5% strain, 23°C	ISO 178	MPa	125
	At yield, 23°C			165
	125°C			85
	175°C			19
	275°C			12.5
Flexural Modulus	23°C	ISO 178	GPa	3.8
Compressive Strength	23°C	ISO 604	MPa	125
	120°C			70
Charpy Impact Strength	Notched, 23°C	ISO 179/1eA	kJ m ⁻²	7.0
	Unnotched, 23°C	ISO 179U		n/b
Izod Impact Strength	Notched, 23°C	ISO 180A	kJ m ⁻²	8.0
	Unnotched, 23°C	ISO 180U		n/b
Thermal Data				
Melting Point		ISO 11357	°C	343
Glass Transition (T _g)	Onset	ISO 11357	°C	143
	Midpoint			150
Coefficient of Thermal Expansion	Along flow below T _g	ISO 11359	ppm K ⁻¹	45
	Average below T _g			55
	Along flow above T _g			120
	Average above T _g			140
Heat Deflection Temperature	As moulded, 1.8 MPa	ISO 75-I	°C	152
	Annealed 200°C / 4h, 1.8MPa			160
Thermal Conductivity	Along flow, 23°C	ISO 22007-4	W m ⁻¹ K ⁻¹	0.32
	Average, 23°C			0.29
Relative Thermal Index	Electrical	UL 746B	°C	260
	Mechanical w/o impact			240
	Mechanical w/impact			180
Flow				
Melt Viscosity	400°C	ISO 11443	Pa.s	350
Miscellaneous				
Density	Crystalline	ISO 1183	g cm ⁻³	1.30
Shore D hardness	23°C	ISO 868		84.5
	Saturation, 23°C	ISO 62-1	%	0.45
Water Absorption by immersion	Saturation, 100°C			0.55

VICTREX[®] HIGH PERFORMANCE PEEK POLYMERS ©Victrex plc Revision July 2014



Technical Data Sheet: NC7000™ | 12th July 2016 | V08

NC7000™

Multwall carbon nanotubes

General Information

Description

NANOCYL® NC7000™ series, thin multwall carbon nanotubes, are produced via the Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD) process.

Key Applications

A primary interest is in applications requiring low electrical percolation threshold such as high-performance electrostatic dissipative plastics or coatings.

Industrial NC7000™ carbon nanotubes are used in various applications in different markets:

- Transportation (Automotive, Aeronautic, Boats)
- Electronics (Electronic packaging, EMI-shielding, sensors)
- Energy (Lithium-ion)
- Industrial applications (Oil&Gas, dynamic rubber parts, coatings, heating elements)
- Sport goods

Benefits

- High electrical conductivity
- Good processability
- Retention of key mechanical properties
- Best cost in use ratio
- High recyclability in thermoplastics
- Cleanliness
- Flame retardancy (synergy in combination with other flame retardants)
- Thermal dissipation
- UV resistance
- Black tinting

1/4

Nanocyl SA

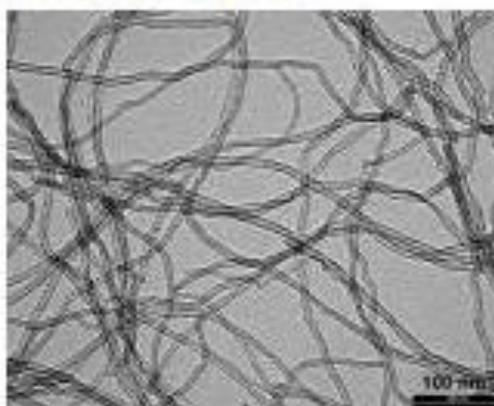
Technical Data

Main Characteristics

NANOCYL® NC7000™ series (Figure 1), thin multi-wall carbon nanotubes, are produced via the Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD) process.

NC7000™ carbon nanotubes are tube-shaped materials, exclusively composed of carbon atoms, having a nanometric diameter. The graphite layer can be visualized somewhat like a rolled-up chicken wire with a continuous unbroken hexagonal mesh and carbon atoms at the apexes of the hexagons. With action of van der Waals forces, NC7000™ carbon nanotubes have a tendency to cluster into bundles or agglomerates. Consequently, NC7000™ carbon nanotubes look like a black powder. At nanoscale, they have a spaghetti-like structure.

Figure 1. NC7000™ multiwall carbon nanotubes – scale: 100 nm - TEM.



Specific characterization of NC7000™

PROPERTIES	UNIT	VALUE	METHOD OF MEASUREMENT
Average diameter	10 ⁻⁹ m	9.5	Transmission Electron Microscopy (TEM)
Average length	µm	1.5	Transmission Electron Microscopy (TEM)
Carbon purity	%	90	Thermogravimetric analysis (TGA)
Transition Metal oxide	%	< 1%	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)
Amorphous carbon	-	*	High resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)
Surface Area	m ² /g	250-300	BET surface area analysis
Volume resistivity	Ω.cm	10 ⁻⁴	Internal test method (resistivity on powder)

*Pyrolytically deposited carbon on the surface of the NC7000



Electrical percolation curves for volume and surface resistivity

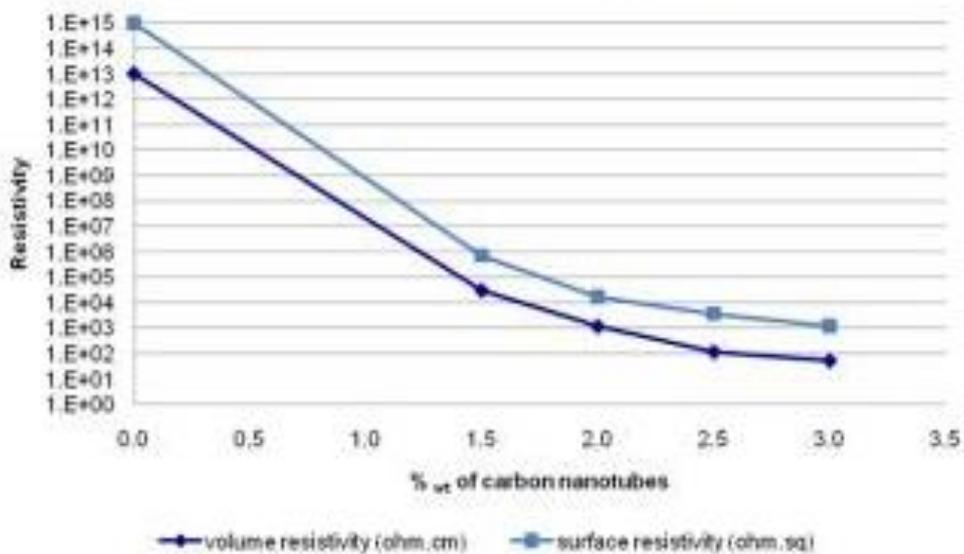
in thermoplastics, NC7000™ carbon nanotubes bring electrical conductivity with a low percolation threshold between 0.5 wt.% and 4.5 wt.%.

IMPORTANT NOTE: The loading of NC7000™ to achieve a targeted electrical conductivity depends on the dispersion process, the type of polymer (PC, PA, PP, HDPE, etc.) and also of the grade of polymer (viscosity, molecular weight, and so on.)

In general, CNTs are more easily dispersed in polar thermoplastics.

For example, surface resistivity reaches 10^6 [ohm.sq] with a 1.5 wt.% of NC7000™ in a specific polycarbonate (Figure 2).

Figure 2. Electrical percolation curve EXAMPLE: polycarbonate (PC) – NC7000™ concentrate. Electrical resistivity measurement in accordance with Nanocyl standard method based on standard injection molded I200 specimens.



The main advantage of NC7000™ is that they affect less the mechanical properties (e.g. elongation at break) than other conductive fillers such as carbon blacks (CB) or graphite. This is due to the high aspect ratio of NC7000™ resulting in a very low amount of NC7000™ needed to reach a specific conductivity.

NC7000™ increase more the viscosity than CB at equal loading, but the much lower quantities of NC7000™ required render the processing better in most cases or comparable. NC7000™ concentration below 1 wt.% in thermoplastics improves elongation at break and impact resistance without affecting tensile strength and keeping the thermoplastics electrically insulating. NC7000™ in thermoplastics offer additional improvement in cleanliness, thermal dissipation, recyclability, flame retardancy, black tinting and UV resistance.



Commercial/Safety Information

Packaging

NC7000™ carbon nanotubes are available in powder form and are provided in industrial standard 2.5 kg cardboard.

Standard pallet maximum quantity is 90 kg. Standard 40' container maximum quantity is 1800 kg.

Pre-dispersed forms are also available in various matrices:

- Thermoplastics: PLASTICYL™
- Epoxy resin: EPOCYL™
- Water dispersion: AQUACYL™
- Elastomers: ELASTOCYL™
- NMP: ORGACYL™

Minimum Order of Quantity

Nanocyl's minimum order of quantity for NC7000™ is 2.5 kg.

IMPORTANT NOTE: For first technical developments and ease of use in laboratory, 500 g of NC7000™ in a bottle with double caps can be ordered. A fixed price is applied due to additional re-packaging costs of those small quantities (close to the price for 2.5 kg of NC7000™).

Health and Safety

A Material Safety Data Sheets (MSDS) is available to provide both workers and emergency personnel with the proper procedures for handling or working with the NC7000™. This MSDS includes information such as physical data (form and color, melting point, etc.), handling and storage recommendations, first aid measures and ecological information. The Safety Data Sheet is provided with any order and should be observed.

Disclaimer

The information contained in this TDS is believed to be accurate to the best of Nanocyl's knowledge and belief at the time of the TDS publication. The information is intended to be used as a guideline and for informational purpose only. Consequently Nanocyl DOES NOT WARRANT that the information or the related products are fit for any particular purpose or use by User and it is for User to check for itself the fitness of the information and/or the related products, including regarding the non-infringement of third parties intellectual property right whether related products are used alone or in combination with other products. Nanocyl shall NOT BE LIABLE, whether contractually or in tort, for damages caused through the use or the reliance on this information and/or the related products.

4/4



Figura 27. Ficha técnica dos nanotubos de carbono.



xGNP[®]

TECHNICAL DATA SHEET

xGNP[®] Graphene Nanoplatelets

A unique carbon nonomaterial with multifunctional properties

xGNP[®] Graphene Nanoplatelets are ultrathin particles of graphite that can also be thought of as short stacks of graphene sheets made through a proprietary manufacturing process. We produce several grades and sizes with thickness ranging from 1 to 20 nanometers and width ranging from 1 to 50 microns.

The unique size and platelet morphology of **xGNP[®] Graphene Nanoplatelets** makes these particles especially effective at providing **barrier properties**, while their pure graphitic composition makes them excellent electrical and **thermal conductors**. Unlike many other additives, **xGNP[®] Graphene Nanoplatelets** can improve **mechanical properties** such as stiffness, strength, and surface hardness of the matrix material.

xGNP[®] Graphene Nanoplatelets are compatible with almost all polymers, and can be an active ingredient in inks or coatings as well as an excellent additive to plastics of all types. Our unique manufacturing processes are **non-oxidizing**, so our material has a pristine graphitic surface of sp² carbon molecules that makes it especially suitable for applications requiring high electrical or thermal conductivity.

Available as bulk powder or in dispersions:

xGNP[®] bulk dry powder

- Grade C
- Grade H
- Grade M

xGNP[®] dispersions

- Aqueous
- IPA
- Organic solvents
- Resins and custom

Potential applications include:

- Ultracapacitor electrodes
- Anode materials for lithium-ion batteries
- Conductive additive for battery electrodes
- Electrically conductive inks
- Thermally conductive films and coatings
- Additive for lightweight composites
- Films or coatings for EMI shielding
- Substrate for chemical and biochemical sensors
- Barrier material for packaging
- Additive for super-strong concrete
- Additive for metal-matrix composites

www.xgsciences.com

Phone: +01.517.703.1110

Fax: +01.517.703.1113

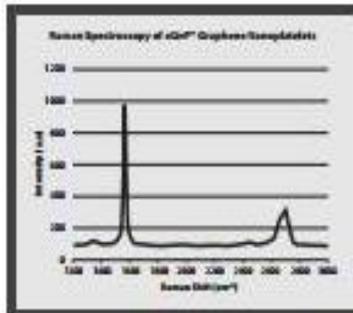
Email: info@xgsciences.com





xGnP® Grade M Product Characteristics

xGnP® Graphene Nanoplatelets are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape. **Grade M** particles have an average thickness of approximately **6 to 8 nanometers** and a typical surface area of **120 to 150 m²/g**. **Grade M** is available with average particle diameters of **5, 15 or 25 microns**.



Characteristics of Bulk Powder

Appearance	Black granules
Bulk Density	0.03-0.1 g/cc
Oxygen Content	<1%
Residual Acid Content	<0.5 wt%

	Parallel to Surface	Perpendicular to Surface
Density (g/cm ³)	2.2	
Carbon Content (%)	>99.5	
Thermal Conductivity (W/mK)	3,000	6
Thermal Expansion (CTE) (ppm/K)	4 - 6 × 10 ⁻⁶	0.5 - 1.0 × 10 ⁻⁶
Tensile Modulus (GPa)	1,000	N/A
Tensile Strength (GPa)	5	N/A
Electrical Conductivity (S/m)	10 ⁷	10 ²

XG Sciences believes the information in this technical data sheet to be accurate at publication. XG Sciences does not assume any obligation or liability for the information in this technical data sheet. No warranties are given. All implied warranties of fitness for a particular purpose are expressly excluded. No freedom from infringement of any patent owned by XG Sciences or other is to be inferred. XG Sciences encourages its customers to review their manufacturing processes and applications for xGnP® from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that this material is not utilized in ways that it is not intended or tested. Product literature and safety data sheets should be consulted prior to use.

Please contact XG Sciences or visit www.xgsciences.com for the most current technical information.

www.xgsciences.com

Phone: +01.517.703.1110

Fax: +01.517.703.1113

 **XG sciences**
THE MATERIAL DIFFERENCE

General Inquiries: info@xgsciences.com

Sales Inquiries: sales@xgsciences.com

Korean Sales: sales@xgsciences.com.kr



Figura 28. Ficha técnica da grafite.

Anexo 2- Resultados da caracterização dimensional

5.4. Diâmetros das amostras de PEEK

Tabela 16. Diâmetro das amostras de PEEK.

Amostra	V_2 (m/min)	Re (V_2/V_1)	T_1 (°C)	Diâmetro (mm)
1	5	2.1	200	1.17 ± 0.02
2	7.5	3.1		0.92 ± 0.02
3	10	4.2		0.78 ± 0.01
4	12	5.0		0.71 ± 0.01
5	5	2.1	220	1.15 ± 0.03
6	7.5	3.1		0.84 ± 0.01
7	10	4.2		0.77 ± 0.02
8	12	5.0		0.68 ± 0.03

5.5. Diâmetros das amostras de nanocompósito

Tabela 17. Diâmetro das amostras de nanocompósito.

Amostra	V_2 (m/min)	Re (V_2/V_1)	T_1 (°C)	Diâmetro (mm)
1	4	1.7	200	1.38 ± 0.03
2	7	2.9		0.88 ± 0.03
3	10	4.2		0.77 ± 0.02
4	13	5.4		0.65 ± 0.03
5	16	6.7		0.54 ± 0.04
6	19	7.9		0.37 ± 0.05
7	5	1.7	220	1.35 ± 0.01
8	7	2.9		0.85 ± 0.02
9	10	4.2		0.76 ± 0.02
10	13	5.4		0.63 ± 0.03
11	16	6.7		0.50 ± 0.06
12	19	7.9		0.35 ± 0.05

Anexo 3- Resultados da caracterização elétrica

3.1. Condutividade elétrica do nanocompósito

Tabela 18. Condutividade elétrica do nanocompósito.

Amostra	V_2 (m/min)	Re (V_2/V_1)	T_1 (°C)	Condutividade elétrica (S/m)
1	4	1.7	200	2.12 E+0 ± 3.63 E-1
2	7	2.9		5.36 E-1 ± 1.17 E-1
3	10	4.2		2.10 E-1 ± 5.07 E-2
4	13	5.4		1.69 E-1 ± 1.13 E-1
5	16	6.7		5.49 E-2 ± 6.94 E-3
6	19	7.9		5.19 E-2 ± 3.81 E-2
7	4	1.7	220	1.29 E+0 ± 8.99 E-1
8	7	2.9		5.23 E-1 ± 1.14 E-1
9	10	4.2		2.81 E-1 ± 1.11 E-1
10	13	5.4		1.64 E-1 ± 8.98 E-2
11	16	6.7		5.36 E-2 ± 1.20 E-2
12	19	7.9		6.58 E-2 ± 1.06 E-2

Anexo 4- Resultados da caracterização mecânica

4.1. Propriedades mecânicas do PEEK e do nanocompósito

Tabela 19. Propriedades mecânicas do PEEK.

Amostra	Re (V_2/V_1)	T_1 (°C)	Módulo de Young (MPa)	Tensão de cedência (MPa)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação à cedência (%)	Deformação à rotura (%)
1	2.1	200	2.5 ± 0.1	87.8 ± 1.5	86.5 ± 3.9	6.3 ± 0.5	25.0 ± 0.1
2	3.1		2.7 ± 0.1	88.7 ± 0.9	88.5 ± 0.9	6.3 ± 0.9	46.0 ± 17.3
3	4.2		2.8 ± 0.1	92.6 ± 2.8	88.8 ± 5.4	6.8 ± 0.4	28.3 ± 11.0
4	5.0		2.9 ± 0.2	94.9 ± 2.9	95.4 ± 6.1	7.0 ± 1.3	30.0 ± 25.8
5	2.1	220	2.6 ± 0.4	103.9 ± 4.2	97.0 ± 5.4	6.8 ± 0.4	24.7 ± 10.1
6	3.1		2.6 ± 0.1	90.7 ± 1.7	88.3 ± 2.1	6.7 ± 0.5	24.7 ± 10.1
7	4.2		2.9 ± 0.1	90.7 ± 1.7	100.7 ± 6.4	6.8 ± 0.4	31.2 ± 11.2
8	5.0		3.1 ± 0.2	90.7 ± 1.7	134.5 ± 10.3	8.8 ± 0.7	29.0 ± 8.1

Tabela 20. Propriedades mecânicas do nanocompósito.

Amostra	Re (V_z/V_i)	T_i (°C)	Módulo de Young (MPa)	Tensão de cedência (MPa)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação à cedência (%)	Deformação à rotura (%)
1	1.7	200	2.6 ± 0.2	95.6 ± 3.1	93.9 ± 4.5	7.1 ± 0.8	31.8 ± 18.1
2	2.9		3.3 ± 0.2	93.8 ± 5.8	94.7 ± 6.5	5.8 ± 0.8	42.8 ± 12.5
3	4.2		3.9 ± 0.2	98.7 ± 7.1	98.9 ± 6.8	5.5 ± 1.0	35.7 ± 11.1
4	5.4		3.8 ± 0.3	108.2 ± 8.1	106.8 ± 7.8	5.8 ± 0.8	33.3 ± 24.9
5	6.7		4.5 ± 0.9	172.1 ± 18.4	198.9 ± 23.7	6.7 ± 1.3	26.7 ± 4.6
6	7.9		5.2 ± 0.7	—	284.4 ± 95.9	—	15.2 ± 6.1
7	1.7	220	2.9 ± 0.1	101.9 ± 2.5	99.3 ± 3.1	7.8 ± 0.4	36.5 ± 11.7
8	2.9		3.4 ± 0.1	99.3 ± 3.9	99.0 ± 3.4	6.0 ± 0.6	36.9 ± 19.5
9	4.2		3.8 ± 0.3	105.0 ± 8.3	102.9 ± 8.4	5.5 ± 1.0	24.0 ± 6.7
10	5.4		3.8 ± 0.2	108.7 ± 6.6	106.6 ± 9.4	5.3 ± 0.5	33.0 ± 24.5
11	6.7		4.1 ± 0.9	127.4 ± 34.2	130.8 ± 35.7	5.8 ± 1.2	45.7 ± 34.0
	7.9		5.2 ± 1.1	—	212.5 ± 81.8	—	17.0 ± 5.6

4.2. Deformação à cedência e rotura

Deformação à cedência

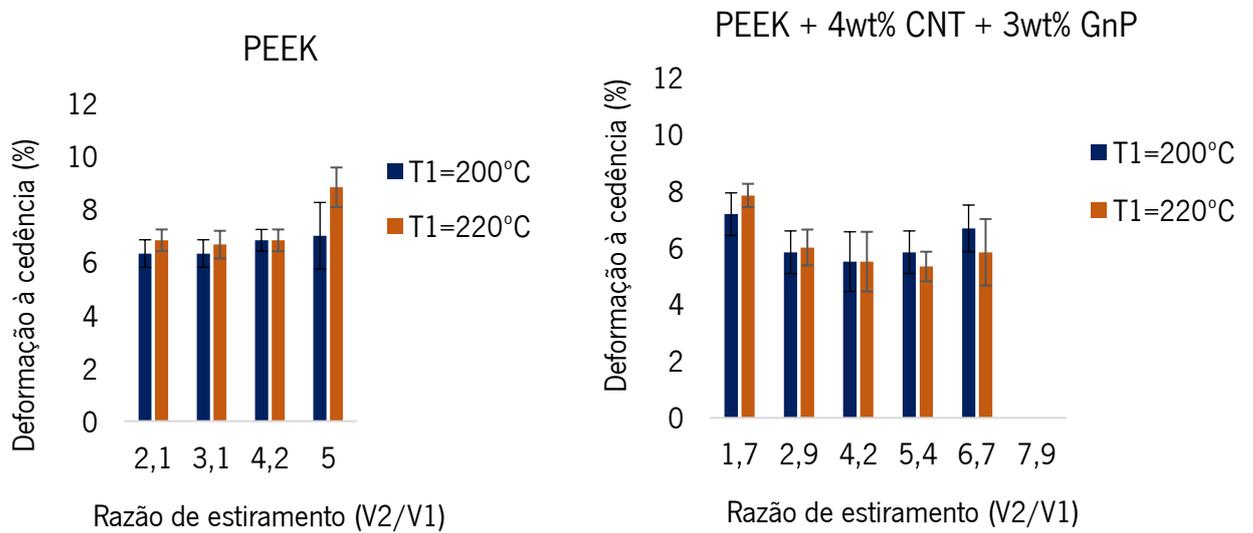


Figura 29. Efeito de Re e T1 na deformação à cedência do PEEK e do nanocomposito, respetivamente.

Deformação à rotura

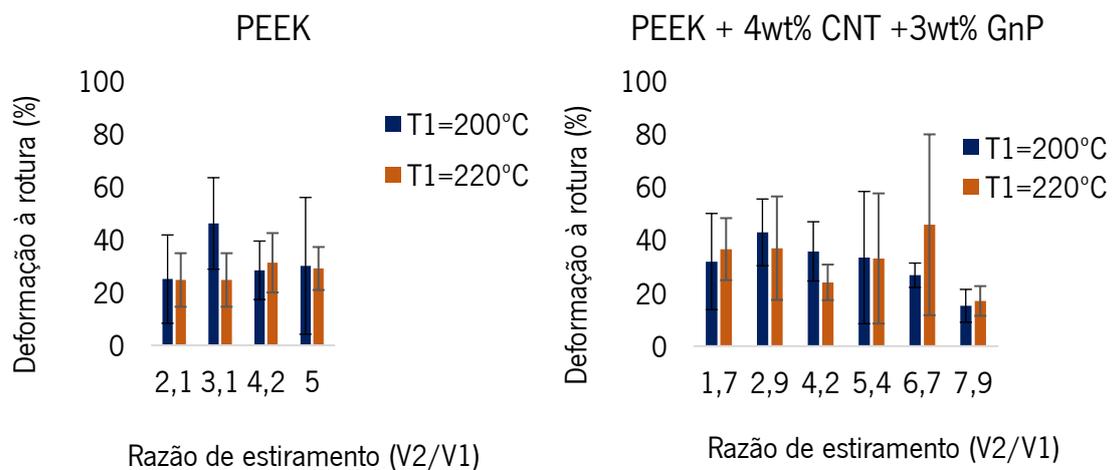


Figura 30. Efeito de Re e T1 na deformação à rotura do PEEK e do nanocomposito, respetivamente.