



Mário Filipe Santos Pinto  
**Compositos híbridos de fibras  
e nanotubos de carbono em resina epóxico**

UMinho | 2023



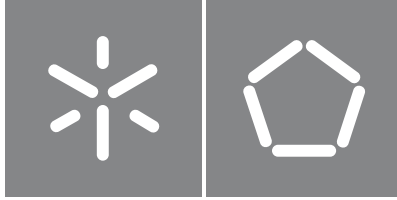
**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Mário Filipe Santos Pinto

**Compositos híbridos de fibras e nanotubos  
de carbono em resina epóxico**

janeiro de 2023





**Universidade do Minho**

Escola de Engenharia

Mário Filipe Santos Pinto

**Compósitos híbridos de fibras e nanotubos  
de carbono em resina epóxido**

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de

**Professora Doutora Maria da Conceição de Jesus  
Rego Paiva**

**Doutora Eunice Paula Freitas Cunha**

## **Despacho RT - 31 /2019 - Anexo 3**

### **DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS**

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



**Atribuição-NãoComercial-Compartilhalgual  
CC BY-NC-SA**

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

## **Agradecimentos**

Com a conclusão deste trabalho, só me resta agradecer a todas as pessoas que me ajudaram, sem as quais o mesmo não seria possível. A todos, que de uma forma ou de outra foram imprescindíveis, os meus sinceros agradecimentos.

À minha orientada Prof<sup>a</sup> Conceição Paiva por guiar-me e por toda a disponibilidade e ajuda prestadas ao longo do projeto.

Um agradecimento à minha orientadora Dr<sup>a</sup> Eunice Cunha do INEGI, pela ajuda e integração num novo ambiente e pela orientação ao longo desta experiência.

Aos meus amigos que foram uma ajuda imprescindível e pelos momentos vividos, por eles sou eternamente grato e agradeço tudo o que fizeram por mim.

Quero agradecer à minha família, em especial aos meus pais e irmã, por todo o apoio e incentivo durante todo o meu percurso académico, principalmente durante este último ano de estágio curricular, pois sem eles nada disto seria possível.

A todos, um muito obrigado.

## **Despacho RT - 31 /2019 - Anexo 4**

### **DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE**

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

## Resumo

Nos últimos anos, os compósitos termoendurecíveis têm suscitado um interesse exponencial em várias áreas, principalmente os compósitos de matriz de resina epóxi reforçada com partículas de carbono, uma vez que apresentam excelentes propriedades térmicas, mecânicas e elétricas, que ultrapassam algumas limitações da matriz. Isto devido à capacidade que o carbono tem de se organizar em diferentes arquiteturas à escala nanométrica, originando uma variedade de estruturas estáveis com configurações e propriedades diferentes. Além destas partículas à nanoescala, outros materiais podem ser formados a partir do carbono, como é o caso das fibras de carbono que apresentam, além de condutividade elétrica e térmica, ótimas propriedades mecânicas.

Neste trabalho, com o intuito de criar um compósito que combine as melhores propriedades das fibras de carbono e nanotubos de carbono, foram produzidos compósitos híbridos utilizando como matriz uma resina epóxi e como reforços fibras de carbono curtas (SCF) do tipo pitch e nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT). Como metodologia, foram formulados compósitos de fibra de carbono com diferentes percentagens de incorporação e através de análise mecânica dinâmica (DMA), ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), de condutividade elétrica e densidade foi determinado que a melhor percentagem de incorporação para utilizar nos compósitos híbridos seria de 15 wt.% de SCF. Seguidamente foram preparados nanocompósitos com nanotubos de carbono com diferentes percentagens de incorporação e, simultaneamente formulados nanocompósitos híbridos com 15 wt.% de SCF e MWCNT. Estes foram analisados por ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), condutividade elétrica, densidade, microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e ensaios de tração. A combinação dos reforços de SCF e MWCNT na matriz epóxi levou a uma melhoria das propriedades elétricas do nanocompósito híbrido, resultado da dispersão uniforme destes reforços na matriz. As diferentes dimensões de cada uma das cargas e o aumento de viscosidade devido à incorporação de MWCNT impediu a sedimentação das SCF no compósitos, o que levou a uma dispersão e distribuição das cargas mais homogênea e uniforme. Através dos ensaios de DMA foi possível verificar que, embora a incorporação de SCF tende a aumentar o Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) do compósito, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) tende a diminuir para qualquer percentagem de incorporação de reforço. Contudo, foi possível aumentar o Módulo de *Young* do nanocompósito híbrido em quase 34% face à matriz apesar da deformação máxima diminuir com a adição de reforço.

Palavras-chave: Compósitos, Nanocompósitos, Resina Epóxi, Nanotubos de carbono, Fibras de carbono

## **Abstract**

In recent years, thermosetting composites have raised an exponential interest in several areas, especially composites with epoxy resin matrix reinforced with carbon particles, since they have excellent thermal, mechanical and electrical properties, which exceed some limitations of the matrix. This is due to the ability that carbon has to organize itself in different architectures at the nanometer scale, giving rise to a variety of stable structures with different configurations and properties. Besides these particles at the nanoscale, other materials can be formed from carbon, as is the case of carbon fibers that present, besides electrical and thermal conductivity, excellent mechanical properties.

In this work, aiming to create a composite that combines the best properties of carbon fibers and carbon nanotubes, hybrid composites were produced using as matrix an epoxy resin and as reinforcements short carbon fibers (SCF) of pitch type and multiple wall carbon nanotubes (MWCNT). As methodology, carbon fiber composites with different incorporation percentages were formulated and through dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), electrical conductivity and density tests it was determined that the best incorporation percentage to be used in the hybrid composites would be 15 wt.% of SCF. Next, carbon nanotube nanocomposites with different percentages of incorporation were prepared and, simultaneously, hybrid nanocomposites with 15 wt.% of SCF and MWCNT were formulated. These were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC), electrical conductivity, density, scanning electron microscopy (SEM) and tensile tests. The combination of SCF and MWCNT reinforcements in the epoxy matrix led to an improvement in the electrical properties of the hybrid nanocomposite, resulting from the uniform dispersion of these reinforcements in the matrix. The different dimensions of each of the fillers and the increase in viscosity due to the incorporation of MWCNT prevented the sedimentation of SCF in the composite, which led to a more homogeneous and uniform dispersion and distribution of the fillers. Through the DMA tests it was possible to verify that, although the incorporation of SCF tends to increase the storage modulus ( $E'$ ) of the composite, the glass transition temperature ( $T_g$ ) tends to decrease for any percentage of reinforcement incorporation. However, it was possible to increase the Young's Modulus of the hybrid nanocomposite by almost 34%



compared to the matrix despite the maximum deformation decreasing with the addition of reinforcement.

Keywords: Composites, Nanocomposites, Epoxy Resin, Carbon Nanotubes, Carbon Fibers

## Lista de abreviaturas

### C

CNT Carbon Nanotubes / Nanotubos de Carbono

### D

DMA Dynamic Mechanical Analysis / Análise Mecânica Dinâmica

DSC Differential Scanning Calorimetry / Calorimetria Diferencial de Varrimento

### E

E' Storage Modulus / Módulo de Armazenamento

### F

FRP Fibre-reinforced polymers / Polímeros Reforçados com Fibra

### M

MWCNT Multi Walled Carbon Nanotubes / Nanotubos de Parede Múltipla

### S

SEM Scanning Electron Microscopy / Microscópio Eletrônico de Varrimento

SCF Short Carbon Fiber / Fibra de Carbono Curta

SWCNT Single Walled Carbon Nanotubes / Nanotubos de Parede Simples

SCFRPC Short Carbon Fibre-reinforced polymers composites

### T

T<sub>g</sub> Glass transition / Temperatura de Transição Vítrea

TGA Thermogravimetric Analysis / Análise Termogravimétrica

## **Símbolos**

I	Intensidade
R	Resistência Elétrica
$\tan(\delta)$	Fator de Amortecimento
V	Volt
$\Omega$	Ohm
Mm	Milímetro
$\mu\text{m}$	Micron
$\varepsilon$	Deformação
N	Newton

# Índice

1. Introdução .....	1
1.1. Enquadramento .....	1
1.2. Objetivos .....	1
1.3. Estrutura de Dissertação.....	2
1.4. Apresentação da Empresa .....	2
2. Estado de arte .....	4
2.1. Resina Epóxi .....	4
2.2. Nanotubos de Carbono.....	7
2.3. Fibras de Carbono .....	9
2.4. Compósito.....	12
3. Parte Experimental.....	19
3.1. Materiais .....	19
3.2. Preparação de amostras .....	19
3.3. Metodologia.....	22
3.3.1. Ensaios morfológicos – Microscopia .....	24
3.3.2. Espectroscopia Raman.....	25
3.3.3. Caracterização Elétrica – Ensaio de Resistividade .....	27
3.3.4. Ensaio Densidades .....	29
3.3.5. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	32
3.3.6. Análise Mecânica Dinâmica (DMA) .....	33
3.3.7. Tração .....	34
3.3.8. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) .....	36
4. Resultados e discussão .....	38
4.1. Caracterização morfologia dos reforços.....	38
4.1.1. Microscopia ótica .....	38

4.1.2.	Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) .....	40
4.1.3.	Espectroscopia Raman.....	41
4.2.	Compósito Fibras de Carbono .....	43
4.2.1.	Caraterização Elétrica – Ensaio de Resistividade .....	43
4.2.2.	Ensaio Densidade.....	45
4.2.3.	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	48
4.2.4.	Análise Mecânica Dinâmica (DMA) .....	52
4.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) .....	55
4.3.	Compósito Nanotubos de carbono.....	61
4.3.1.	Caraterização Elétrica – Ensaio de Resistividade .....	61
4.3.2.	Ensaio Densidade.....	62
4.3.3.	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	65
4.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) .....	69
4.4.	Compósito Híbridos .....	70
4.4.1.	Caraterização Elétrica – Ensaio de Resistividade .....	70
4.4.2.	Ensaio Densidade.....	70
4.4.3.	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	73
4.4.4.	Tração .....	77
4.4.5.	Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) .....	79
5.	Conclusão.....	82
6.	Referencias.....	84
7.	Anexos.....	91

## Índice de Figuras

Figura 1 - Grupo funcional característico do epóxi. Retirado de [10].	5
Figura 2 - Síntese diglicidil éter de bisfenol A. Adaptado de [1].	6
Figura 3 - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) nanotubo de carbono de parede simples; d) nanotubo de carbono de parede múltipla; e) grafeno. Adaptado de [12].	7
Figura 4 - Nanotubos de carbono de parede simples (A) e nanotubos de carbono de parede múltipla (B). Retirado de [13].	7
Figura 5 - Estruturas de SWCNT: Armchair (a), Zig-zag (b), Quiral (c). Retirado de [15].	8
Figura 6 - Propriedade físicas de diferentes materiais de carbono. Adaptado de [14].	9
Figura 7 - Etapas de produção de fibras de carbono. Adaptado de [20].	11
Figura 8 - Representação esquemática de um compósito. Adaptado de [23].	12
Figura 9 - Classificação de materiais compósitos. Adaptado de [28].	13
Figura 10 - Distribuição de reforços de micro e nano escala com o mesmo volume de 0.1vol.% num volume de referência de 1mm <sup>3</sup> (A: partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B: Fibra de carbono, C: CNT). Adaptado de [14].	14
Figura 11 - Resistividade em função da percentagem de incorporação de nanotubos de carbono [48].	18
Figura 12 - Moinho de 3 rolos	20
Figura 13 - Esquema ilustrativo do procedimento de preparação dos compósitos. Adaptado de [46], [49]	22
Figura 14 - Resultado do polimento em provetes para análise de DMA.	22
Figura 15 - Fluxograma de atividades	24
Figura 16 - Diagrama dos processos de dispersão de Rayleigh e de Raman. Retirado de [51].	26
Figura 17 - Espetroscopia de Raman de diferentes MWCNT. Retirado de [54].	26
Figura 18 - Espetroscopia de Raman de Fibras de carbono. Adaptado de [55].	27
Figura 19 - Ensaio de Resistividade elétrica através do Método de duas pontas.	28
Figura 20 - Representação esquemática dos valores típicos de condutividade elétrica. Adaptado de [56].	29
Figura 21 - Acessórios para o ensaio de densidades da balança analítica.	30

Figura 22 - Medições de masa: massa cadinho (A), massa cadinho e amostra (B), massa amostra em ar (C), massa amostra em água (D) .....	30
Figura 23 - Mufla (SNOL 3/1100 LHM01).....	31
Figura 24 - Equipamento ta Instrument Q20 .....	33
Figura 25 - Esquematização ensaio Single Cantilever Bending. Adaptado de [53]. .....	33
Figura 26 - Equipamento de tração - Instron 5900R .....	35
Figura 27 - gráfico tensão-deformação de material dúctil e frágil. Retirado de [54]. .....	35
Figura 28 - Provetes tração resina epóxi e compósitos resina epóxi e MWCNT .....	36
Figura 29 - Esquematização do SEM. Retirado de [56]. .....	37
Figura 30 - Suporte de amostras do SEM .....	37
Figura 31 – Imagens de microscopia otica das SCF .....	38
Figura 32 - Distribuição dos comprimentos das SCF.....	38
Figura 33 - Microscopia ótica das SCF .....	39
Figura 34 - Distribuição dos diâmetros das SCF .....	39
Figura 35 - Imagens SEM das SCF .....	40
Figura 36 - Espetroscopia de Raman de SCF e MWCNT.....	41
Figura 37 - Condutividade elétrica em função da percentagem de incorporação de SCF (wt.%) . 44	
Figura 38 - Volume de vazios em função da percentagem de incorporação de SCF (wt.%) .....	46
Figura 39 - Concentração real em função da concentração teórica de SCF .....	47
Figura 40 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 1º ciclo das amostras de SFC.....	48
Figura 41 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 2º ciclo das amostras de SFC.....	49
Figura 42 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 3º ciclo das amostras de SFC.....	50
Figura 43 - Resultados da temperatura de transição vítrea para o 1º e 2º aquecimento.....	51
Figura 44 - Módulo de armazenamento em função da temperatura para o epóxi e os compósitos de SCF .....	52
Figura 45 - Curva DMA da tan ( $\delta$ ) em função da temperatura para o epóxi e os compósitos de SCF .....	53
Figura 46 - Resultados do DMA relativos ao Módulo de armazenamento e Tg .....	54
Figura 47 - Imagens SEM da amostra de 15 wt.% SCF.....	56
Figura 48 - Imagens SEM da amostra de 35 wt.% SCF (parte inferior) .....	57
Figura 49 - Imagens SEM da amostra de 35 wt.% SCF (parte superior) .....	57
Figura 50 - Imagens SEM da amostra de 50 wt.% SCF (parte inferior) .....	59

Figura 51 - Imagens SEM da amostra de 50 wt.% SCF (parte superior) .....	59
Figura 52 - Imagens SEM da amostra de 50 wt.% SCF (interface) .....	59
Figura 53 - Condutividade elétrica em função da percentagem de incorporação de MWCNT.....	62
Figura 54 - Volume de vazios em função da percentagem de incorporação de MWCNTs .....	63
Figura 55 - Concentração real em função da concentração teórica de FC .....	64
Figura 56 -Termograma obtido do ensaio DSC para o 1º ciclo de aquecimento dos compósitos com MWCNT .....	65
Figura 57 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 2º ciclo dos compósitos com MWCNT...	66
Figura 58 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 3º ciclo de aquecimento dos compósitos com MWCNT .....	67
Figura 59 - Resultados da temperatura de transição vítrea para o 1º e 2º aquecimento.....	68
Figura 62 - Imagens SEM da amostra de 0.5 wt.% MWCNT (parte inferior e superior).....	69
Figura 63 - Condutividade elétrica em função da percentagem de incorporação de MWCNT das amostras híbridas.....	71
Figura 64 - Volume de vazios em função da percentagem de incorporação dos MWCNT para as amostras híbridas.....	73
Figura 65 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 1º ciclo das amostras híbridas.....	74
Figura 66 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 2º ciclo das amostras de híbridas .....	75
Figura 67 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 3º ciclo das amostras de híbridas .....	76
Figura 68 - Resultados da temperatura de transição vítrea para o 1º e 2º aquecimento .....	77
Figura 69 - Gráfico tensão/deformação.....	78
Figura 70 - Imagens SEM da amostra Híbrida (parte inferior).....	80
Figura 71 - Imagens SEM da amostra Híbrida (parte superior) .....	80

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades mecânicas e elétricas de fibras de carbono comerciais de pitch e pan. Adaptado de [21].....	10
Tabela 2 - Propriedades da Resina Epóxi, dos MWCNT e das SCF.....	19
Tabela 3 - Programa de ciclos do Moinho de 3 rolos.....	20
Tabela 4 - Resistividade e condutividade dos compósitos de SCF .....	43



Tabela 5 - Resultados dos ensaios de densidade para os compósitos de SCF - Volume vazios (%)	45
Tabela 6 - Resultados dos ensaios de densidade para os compósitos de SCF - Concentração de SCF	47
Tabela 7 - Resultados da temperatura de transição vítrea para o 1º e 2º aquecimento	50
Tabela 8 - Resultados de DMA do Módulo de armazenamento e $T_g$	53
Tabela 9 - Resistividade e condutividade dos compósitos de MWCNT	61
Tabela 10 - Resultados dos ensaios de densidade para os compósitos de MWCNT - Volume vazios (%)	63
Tabela 11 - Resultados dos ensaios de densidade para os compósitos de MWCNT - Concentração de MWCNT	64
Tabela 12 - Resultados da temperatura de transição vítrea para o 1º e 2º aquecimento	67
Tabela 13 - Resistividade e condutividade dos compósitos Híbridos	70
Tabela 14 - Resultados dos ensaios de densidade para as amostras híbridas - Volume vazios (%)	72
Tabela 15 - Resultados da temperatura de transição vítrea para o 1º e 2º aquecimento	76
Tabela 16 - Resultados do ensaio de tração	78

# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento

Nos principais campos tecnológicos industriais modernos, a aplicação das resinas epóxi tem vindo a sofrer um grande aumento e interesse de estudo. A sua versatilidade é devida a uma grande reatividade do anel epóxi, visto que existe um considerável número de compostos químicos, tais como aminas alifáticas e aromáticas, anidridos e amidas, que podem reagir originando a abertura do anel, e consequentemente causar a reticulação da resina. Desse modo, diversos sistemas epóxi podem ser produzidos, obtendo-se diferentes propriedades mecânicas, físicas e químicas em função do tipo de endurecedor empregado para abrir o anel [1].

A resina epóxi por si só apresenta algumas limitações termo-mecânicas e elétricas que podem ser minimizadas através da adição de reforços. A adição de outros materiais, como fibras, micropartículas ou nanopartículas, permitem alterar as propriedades dos compósitos, tornando-os, por exemplo, ainda mais resistentes, condutores de eletricidade ou de calor. Isso faz com que a aplicação desse tipo de material se torne muito versátil, já que suas propriedades podem, geralmente, ser alteradas com facilidade.

Diversas outras características podem ser alteradas dependendo do tipo de reforço que é colocado na matriz de resina epóxi. No caso de fibras de carbono, estas tipicamente aumentam a rigidez e resistência mecânica dos materiais compósitos, tornando-os resistentes e leves ao mesmo tempo. As resinas epóxi podem ser utilizadas em aplicações de elevado desempenho, tais como, na indústria aeroespacial, em componentes estruturais submetidos a altas temperaturas, como componentes de turbinas de aviões e foguetes bem como na indústria automóvel [2].

Por outro lado, a incorporação de nanopartículas de carbono, como por exemplo, nanotubos de carbono, em matrizes epóxi tem vindo a ser utilizada para melhorar as propriedades elétricas e térmicas do compósito. Estas nanopartículas apresentam também características como baixa densidade, alta resistência à tração e ainda um elevado módulo de *Young*, podendo desta forma contribuir também para a melhoria das propriedades mecânicas do compósito [3].

## 1.2. Objetivos

Neste trabalho pretende-se proceder ao desenvolvimento de materiais compósitos, à base de resina epóxi e de reforços de fibras curtas de carbono (SFC) de tipo pitch e nanotubos de carbono de parede

múltipla (MWCNT) para o desenvolvimento de um material compósito híbrido de desempenho melhorado relativamente às suas propriedades elétricas e mecânicas.

Para tal, foram preparadas amostras variando e otimizando as quantidades de incorporação de cada um dos reforços na matriz epóxi. As amostras foram posteriormente caracterizadas através de ensaios térmicos (DSC e DMA), mecânicos (tração), condutividade elétricos, e por microscopia eletrônica de varrimento (SEM), permitindo desta forma estudar e otimizar as percentagens de incorporação dos reforços bem como o método de processamento dos materiais compósitos híbridos de SCF e MWCNT.

### **1.3. Estrutura de Dissertação**

A presente dissertação é elaborada em 5 capítulos, um primeiro referente à presente introdução e enquadramento. O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica do conteúdo teórico das matérias a abordar, tais como, conceitos gerais sobre os materiais e compósitos.

No capítulo 3 efetua-se a identificação dos materiais e especificações relevantes ao objetivo em questão. Apresenta-se também a metodologia adotada, as técnicas de caracterização utilizadas, bem como o procedimento experimental para cada ensaio.

A capítulo 4 contém todos os resultados e a respetiva análise e discussão.

O trabalho termina com um último capítulo com todas as conclusões retiradas e trabalhos futuros

### **1.4. Apresentação da Empresa**

O INEGI - Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial é um Centro de Tecnologia e Inovação (CTI), criado em 1986, vocacionado para a realização de atividades de investigação e de inovação de base tecnológica, transferência de tecnologia, consultoria e serviços tecnológicos, orientadas para o desenvolvimento da indústria e da economia em geral.

Tem como missão contribuir para o desenvolvimento da indústria e da economia em geral, através da inovação de base científica e tecnológica, garantindo ao mesmo tempo o desenvolvimento pessoal e profissional dos colaboradores e o enriquecimento do ensino superior. Como visão crescer, ser o melhor a converter conhecimento em valor e confirmar a nossa forte identidade institucional como parceiro tecnológico das empresas.

Tem na sua base um conjunto de unidades especializadas por área científica e tecnológica, suportando a atividade de investigação. Transversalmente a estas funcionam as atividades de Inovação, Consultoria e Serviços dedicadas ao desenvolvimento de soluções para as empresas.

O INEGI integra e lidera o LAETA - Laboratório Associado de Energia, Transportes e Aeroespacial, de dimensão nacional, que agrega também algumas áreas de investigação do Instituto de Engenharia Mecânica - Pólo Instituto Superior Técnico (IDMEC - IST), da Associação para o Desenvolvimento da Aerodinâmica Industrial (ADAI) da Universidade de Coimbra e do Grupo de Investigação em Aeronáutica e Astronáutica da Universidade da Beira Interior (Aerogel).

## 2. Estado de arte

### 2.1. Resina Epóxi

As resinas epóxi começaram a emergir no mercado em 1938, quando Pierre Castan sintetizou a partir de bisfenol A e epícloridrina, uma das primeiras resinas de epóxi. Desde o final dos anos 40 até a atualidade, a abundância de conhecimento e informação aumentou de modo que esta resina se tenha tornado bastante utilizada em diversas áreas desde indústria de adesivos, eletrônica, aeroespacial, construção, tintas, entre outros.

A grande diversidade na sua aplicação deve-se a propriedades como estabilidade dimensional, ótima resistência química e mecânica e baixa contração de volume durante o processo de cura. Além disso, possui boas propriedades térmicas e elétricas, tendo um comportamento de isolante nos dois casos. Sabe-se, da literatura, que as resinas apresentam condutividade térmica entre 0.17 e 0.21  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  [4]. Esses valores podem variar na literatura, pois dependem da conformidade das amostras analisadas bem como da orientação das cadeias e densidade. Contudo, há concordância que esses valores são todos baixos e mostram que as resinas epóxi são isolantes térmicas, sendo difíceis usá-las em aplicações que necessitem de uma boa dissipação de calor [5]. Apresenta também resistência a certos solventes e adesão a diferentes materiais, como cerâmica, metal e vidro. Outras características incluem um tempo de gelificação longo, fácil adição de reforços o que permite serem utilizadas como adesivos, laminados, revestimentos e matrizes de compósitos [1], [6]–[9].

As suas aplicações comerciais e científicas dependem diretamente da mistura entre resina, endurecedor e acelerador em quantidades específicas, tornando-o um agregado bastante reativo e complexo pois a determinação dos parâmetros de cura são um problema multivariável onde o tempo, a temperatura e a diferente concentração dos reagentes afetam as propriedades da resina.

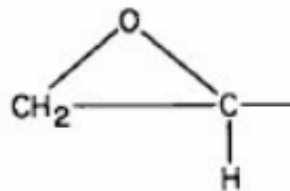
Após a mistura dos componentes, a resina é, tipicamente, submetida a um tratamento térmico para promover o processo de cura. O processamento e manuseamento deste sistema pode ser caracterizado como sendo simples, onde existe a possibilidade de obter uma resina de alto desempenho com propriedades adequadas à finalidade pretendida. As propriedades mecânicas conseguem ser obtidas por efeito da elevada reticulação a que a estrutura molecular é sujeita [1].

Assim sendo, como referido anteriormente, à mistura é aplicado calor que resulta na cura, formando uma resina denominada de termoendurecível, isto é, um material composto por macromoléculas altamente ligadas umas às outras de forma a gerar um polímero infusível e insolúvel para a maioria dos solventes comuns. Esta classe de polímeros, após passar por uma reação de cura, forma uma rede

tridimensional que não pode ser desfeita por ação de calor e, por este motivo, os altos graus de reticulação inibem qualquer cristalização sendo, portanto, considerado um material amorfo [6]. Em termos mecânicos, a diferença destes polímeros termoendurecíveis quando comparados com outros polímeros, é o facto de sofrerem fratura frágil, ou seja, não deformam significativamente quando submetidos à tração, isto é, não apresentam um comportamento dúctil. Por norma, pequenos defeitos presentes no material devido ao processo de fabrico começam a propagar-se até à rotura do material [5].

Como referido, durante o processo de cura, as resinas epóxi não formam fases cristalinas, sendo, portanto, amorfas. Para explicar este fenómeno é necessário compreender a reação de formação da resina epóxi. A sua formação ocorre, na maioria dos casos, na presença dos compostos químicos bisfenol A e epiclorigrina com o propósito de produzir diglicidil éter de bisfenol A, também conhecido como DGEBA, que por condensação origina a resina epóxi. Nos compostos químicos mencionados, estamos perante estruturas aromáticas e hidróxidos alifáticos que favorecem uma alta polaridade à resina e, por fim, grupos éter que conferem ligações polares entre a resina e a superfície aderente [1], [9]. O termo geral epóxi refere-se ao grupo químico caracterizado por um átomo de oxigénio ligado a dois átomos de carbono unidos entre si, como pode ser observado na Figura 1. O óxido de etileno, também conhecido como oxirano, é um exemplo de um grupo epóxi simples constituído por um anel de três membros [10].

Figura 1 - Grupo funcional característico do epóxi. Retirado de [10].



Após a formação de diglicidil éter de bisfenol A, esta e a epiclorigrina competem entre si para reagir com o bisfenol A originando poli(diglicidil éter de bisfenol A) (Figura 2).

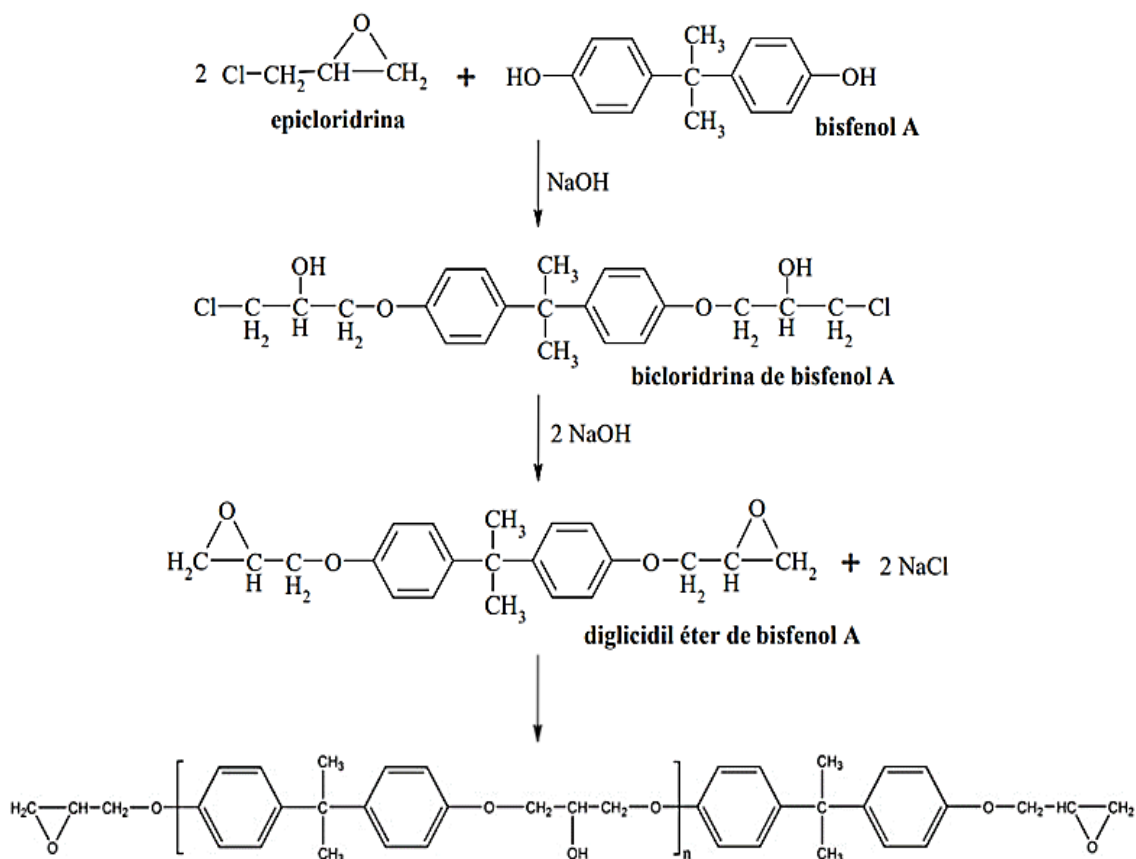


Figura 2 - Síntese diglicidil éter de bisfenol A. Adaptado de [1].

Ao longo da polimerização existe um crescimento linear e ramificado das cadeias moleculares, onde estas vão-se ligando entre si, dando origem a uma rede tridimensional. Este processo resulta na redução da mobilidade das cadeias moleculares, devido tanto ao aumento do peso molecular como da densidade reticular da cadeia polimérica, o que origina um aumento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que se relaciona com o aumento do grau de cura da resina e que depende do tipo de cura inicial. Resinas epóxi que curam em temperatura ambiente apresentam transições vítreas mais baixas quando comparadas com resinas que curam em altas temperaturas. Além disso, a  $T_g$  é diretamente influenciada pelo ambiente em que a resina é curada. Ambientes húmidos fazem com que água possa ser incorporada na resina, reduzindo a  $T_g$  e alterando outras propriedades. Elevados valores de  $T_g$  indicam uma elevada resistência térmica e propriedades de tração satisfatórias nessa faixa de temperatura. Além disso, é importante conhecer a aplicação final da resina, pois, se a temperatura de uso for superior à  $T_g$ , o material deixa de apresentar um comportamento vítreo e passa a ter um comportamento elástico. [5]

## 2.2. Nanotubos de Carbono

O carbono é um dos elementos mais versáteis da natureza, capaz de se organizar em diferentes arquiteturas à escala molecular e nanométrica, originando uma variedade de estruturas estáveis com configurações diferentes, designadas como formas alotrópicas. Na Figura 3 temos exemplos de alguns alótropos de carbono, sendo caso de estudo os nanotubos de carbono de parede múltipla. [11]

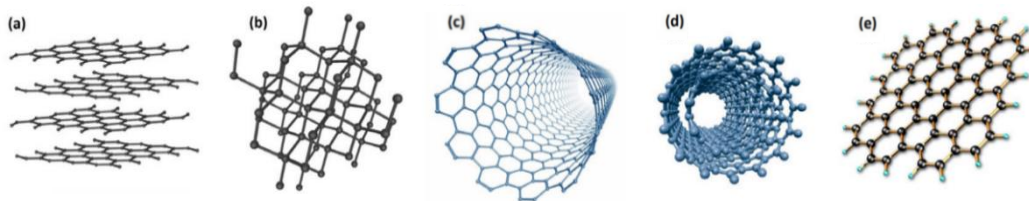


Figura 3 - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) nanotubo de carbono de parede simples; d) nanotubo de carbono de parede múltipla; e) grafeno. Adaptado de [12].

Relativamente aos nanotubos de carbono, estes são nanoestruturas únicas, com propriedades elétricas e mecânicas notáveis. Do ponto de vista estrutural, os nanotubos de carbono dividem-se em nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT - *single walled carbon nanotubes*), que podem ser considerados como uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT - *multi walled carbon nanotubes*) (representados na Figura 4), que consistem num conjunto de nanotubos concêntricos estabilizados por forças de Van der Waals. [11]

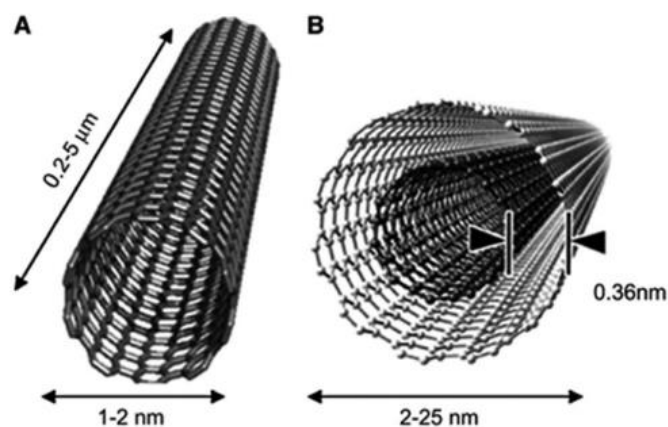


Figura 4 - Nanotubos de carbono de parede simples (A) e nanotubos de carbono de parede múltipla (B). Retirado de [13].



Alem disso, também podemos categorizar os nanotubos de carbono de acordo com o ângulo de enrolamento da folha de grafeno, aspecto que é importante para os SWCNT, que podem apresentar três estruturas, caracterizadas por propriedades diferentes: armchair, zig.zag e quirál [14]. (Figura 5)

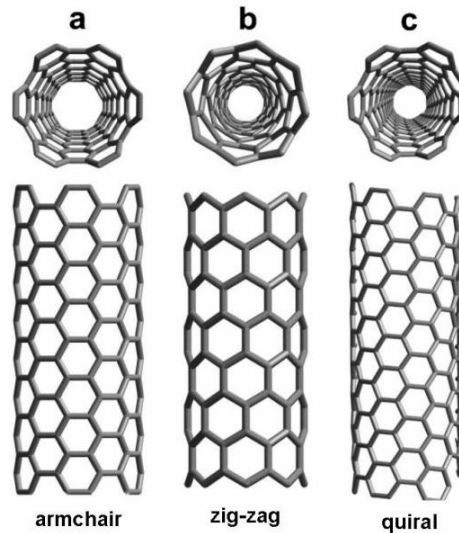


Figura 5 - Estruturas de SWCNT: Armchair (a), Zig-zag (b), Quiral (c). Retirado de [15].

As propriedades podem ser influenciadas por vários fatores, como a orientação das suas paredes (SWCNT), o número de camadas concêntricas (no caso dos MWCNT), o seu diâmetro e pela maneira como a folha de grafeno se enrola em torno do eixo de simetria para dar origem ao formato tubular. O interesse por estas estruturas deve-se ao facto de apresentarem propriedades únicas como, por exemplo, serem capazes de transportar corrente elétrica com intensidade cerca de mil vezes superior ao cobre, apresentarem resistência à tensão vinte vezes superior que o aço e transmitirem o dobro do calor do diamante puro. [12]

Embora não haja consenso sobre as propriedades mecânicas exatas dos CNT, os resultados teóricos e experimentais mostraram excelentes propriedades mecânicas com módulo de Young tão elevado como 1.2 TPa e resistência à tração de 50 - 200 GPa. Se possuem elevada cristalinidade, podem ter módulo de Young da ordem de TPa, comparável ou superior ao do diamante [6], [14]. Quando enrolados ou com muitos defeitos na estrutura cristalina, possuem módulo de Young da ordem de centenas de GPa, comparável à Fibra de Carbono. Essa propriedade torna-os extremamente interessantes como substitutos em compósitos de alta resistência mecânica. Os nanotubos de carbono mostram-se muito flexíveis, com a curvatura reversível até ângulos de 110 ° tanto para SWCNT como para MWCNT. Devido à resistência extremamente elevada podem dobrar-se sem se romperem até ângulos muito grandes [16].

Para além das propriedades mecânicas excecionais associadas aos CNT, possuem também outras propriedades físicas úteis e a Tabela 1 resume estas propriedades.

Figura 6 - Propriedade físicas de diferentes materiais de carbono. Adaptado de [14].

Propriedades	Grafite	Diamante	SWNCT	MWCNT
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1.9-2.3	3.5	0.8	1.8
Condutividade elétrica (S/cm)	4000 <sup>p</sup> , 3.3 <sup>c</sup>	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-15</sup>	10 <sup>2</sup> -10 <sup>6</sup>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>
Condutividade térmica (W/(m K))	298 <sup>p</sup> , 2.2 <sup>c</sup>	900-2320	6000	2000
Coeficiente de expansão térmico (K <sup>-1</sup> )	-1x10 <sup>-6p</sup> , 2.9x10 <sup>-5c</sup>	(1~3)x10 <sup>-6</sup>	/	/
Estabilidade térmica no ar (°C)	450-650	<600	>600	>600

p: in-plane; c: c-axis

Os nanotubos de carbono possuem propriedades elétricas únicas, onde as diferenças nas propriedades de condução elétrica são causadas pela estrutura molecular. Os SWCNT podem ser condutores ou semicondutores, dependendo da sua quiralidade. São metálicos no caso terem uma estrutura de *armchair* e prevê-se que todas as outras estruturas sejam semicondutoras [16].

É evidente que os CNT têm muitas vantagens relativamente a outros materiais de carbono em termos de propriedades elétricas e térmicas. Estas propriedades oferecem aos CNT um grande potencial para amplas aplicações em condutores térmicos, dispositivos de armazenamento e conversão de energia, adesivos condutores, materiais de interface térmica e estruturais devido à sua combinação única de propriedades mecânicas, elétricas e térmicas [16].

### 2.3. Fibras de Carbono

Os primeiros registos da produção de fibras de carbono são atribuídos a Thomas Edison, que empregou este material como filamento em lâmpadas elétricas incandescentes. Embora esta primeira preparação de fibras de carbono tenha ocorrido em 1878, este material só começou a ser produzido comercialmente a partir de 1964. O interesse pela produção deste material foi proporcionado pelos avanços ocorridos na indústria aeronáutica durante a década de 60. Atualmente, os principais materiais precursores utilizados na produção de fibras de carbono são o rayon, a poliacrilonitrilo (PAN) e o pitch de petróleo (resíduo semi-sólido das refinarias de petróleo) [17], [18]. Relacionando estas duas últimas, o pitch como material precursor é menos dispendioso que o PAN, porém produz fibras que possuem menor resistência do que aquelas produzidas a partir de PAN, contudo pode produzir fibras de alto

módulo de elasticidade [3], [18]. As características essenciais destas fibras permitem a sua ampla aplicação nos campos da resistência ao calor, à oxidação, a químicos e à corrosão [19], [20]. Algumas destas características estão identificadas na Tabela 1 relativas a fibras de Pan e pitch de diferentes fornecedores [21], sendo visível que, dependendo do fornecedor, valores como Módulo e tensão de rotura e resistividade elétrica podem variar significativamente.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas e elétricas de fibras de carbono comerciais de pitch e pan. Adaptado de [21]

Fibra carbono	Grade	Tensão rotura (GPa)	Módulo Young (GPa)	Resistividade elétrica ( $\mu \Omega \text{ m}^{-1}$ )
Pitch	<i>Amoco K-800x</i>	2.93	931	1.6
	<i>Nippon YS-50</i>	3.73	490	7.0
	<i>Textron Carboflex</i>	0.55	35	60.0
PAN	<i>Amoco T-50</i>	2.90	390	9.5
	<i>Akzo Nobel-Fortafil 3 (C)</i>	3.80	227	16.7
	<i>Textron Avcarb 99</i>	1.90	262	11.0

As fibras de carbono foram os primeiros reforços utilizados para aumentar a rigidez e resistência de materiais compósitos avançados. Estas fibras são compostos sintéticos de finos filamentos entre 5 a 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro, constituídos essencialmente por carbono que estão ligados entre si em cristais alinhados paralelamente ao longo do eixo da fibra. O alinhamento dos cristais confere às fibras uma alta proporção resistência/volume (alta resistência para o seu diâmetro). Cada filamento é a união de diversos milhares de fibras de carbono. São utilizadas em casos onde as peças necessitem de ser leves (baixa densidade), de alta resistência mecânica (tensão de cedência), de alta rigidez (módulo de Young), com grande resistência à corrosão, tolerantes a altas temperaturas e com pequena expansão térmica. A sua principal aplicação é o fabrico de compósitos, na maioria dos casos utilizando polímeros termoendurecíveis. Este polímero é geralmente, como o caso em estudo, uma resina do tipo epóxi, contudo estas fibras podem ser associadas com outros polímeros. [2], [3], [22]

Além da resistência e rigidez, as fibras de carbono possuem excelente resistência à fadiga, capacidade de amortecimento de vibrações, resistência térmica e estabilidade dimensional. As fibras de carbono possuem também boa resistência elétrica e térmica e são quimicamente inertes, exceto quanto à oxidação. [2]

O processo de fabricação pode variar segundo o precursor utilizado. No entanto, de maneira geral para as fibras pitch, o método envolve uma primeira etapa onde existe a preparação do pitch, seguido pelo “melt-spinning”, ou seja, a extrusão da pasta para formar fibras, seguido da estabilização onde as fibras são oxidadas a temperaturas próximas de 200 °C a velocidade muito lenta e controlada, para evitar uma excessiva volatilização ou fusão do precursor. Posteriormente, a temperatura é elevada a valores próximos de 1600 °C para a carbonização do material em atmosfera inerte. Em alguns casos, o material pode ser ainda submetido a um processo térmico adicional a temperaturas acima de 2000 °C, sendo que nesta última condição, o material resultante possui características semelhantes àsquelas encontradas na grafite [17], [19]. Estas etapas da produção das fibras encontram-se ilustradas na Figura 7.

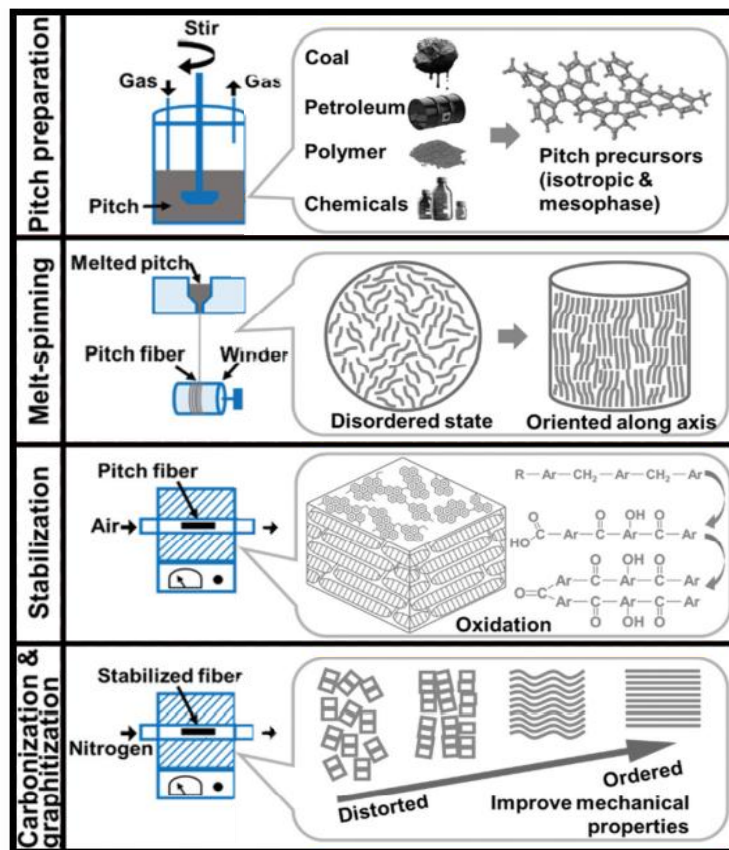


Figura 7 - Etapas de produção de fibras de carbono. Adaptado de [20].

Explicando sucintamente estas duas etapas no processo de produção da fibra de carbono (oxidação e carbonização), antes das fibras serem carbonizadas, precisam de ser modificadas quimicamente para se obter ligações mais estáveis termicamente. Isto é conseguido através do aquecimento lento das fibras na presença de oxigênio, a temperaturas entre 200 °C a 300 °C. Este processo exotérmico, combinando o oxigênio atmosférico com as moléculas de pitch das fibras, induz a reticulação das cadeias

poliméricas. No final desta fase, a fibra com 50% a 65% de carbono, tem uma mistura equilibrada de hidrogénio, azoto e oxigénio - razão pela qual se dá o nome de estabilização a este processo. O controlo do tempo e da temperatura durante este processo é extremamente importante para o controle dos valores finais da tensão de rutura da fibra de carbono.

Depois das fibras terem sido estabilizadas, passam para um processo de carbonização onde são sujeitas a temperaturas entre os 1000 °C e 3000 °C, num forno que contém uma mistura de gases que não contenham oxigénio (atmosfera inerte). Nesta fase o objetivo é que a maior parte das moléculas que não sejam carbono sejam “vaporizadas”, ou seja, extraídas das fibras. A importância da ausência de oxigénio assenta neste facto e no problema da combustão do carbono na presença de pequenas quantidades de oxigénio. Em atmosfera inerte só o carbono permanece na estrutura polimérica há medida que se eleva a temperatura. A carbonização geralmente começa com temperaturas entre os 700 °C a 800 °C, e termina com temperaturas elevadas entre os 1200 °C e os 1500 °C. Assim, os átomos de carbono que permanecem formam cristais de carbono com ligações muito fortes. A fibra diz-se carbonizada a temperaturas de cerca de 1300 °C, quando apresenta cerca de 93% a 95% de carbono na sua composição. Os tempos de oxidação podem demorar horas, enquanto os de carbonização são na ordem dos minutos, no entanto, ambos são altamente decisivos na obtenção de uma fibra de carbono com as propriedades pretendidas [22], [19].

## 2.4. Compósito

O avanço tecnológico, a procura e exigência de melhores requisitos de desempenho em vários setores tem vindo a proporcionar o desenvolvimento de novos materiais, bem como de novas técnicas de fabrico. Normalmente, elevados valores de resistência e rigidez são procurados, obtendo-se frequentemente soluções por meio da utilização de materiais compósitos [23].

Estes materiais compósitos são definidos como um material multicomponente, onde a combinação de dois ou mais elementos com propriedades físicas ou químicas diferentes produz frequentemente um novo material com um desempenho superior ao exibido pelos seus constituintes individuais (representado na Figura 8).

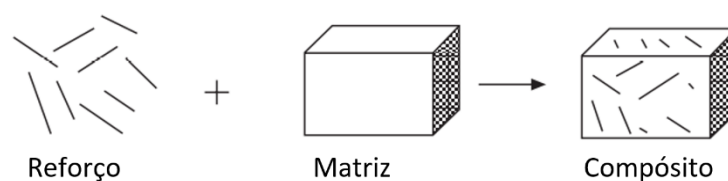


Figura 8 - Representação esquemática de um compósito. Adaptado de [24].

Consoante o tipo de reforço e de matriz, os materiais compósitos classificam-se correntemente de acordo com o modelo esquematizado na Figura 9.

Um dos reforços mais utilizadas nos compósitos são fibras já que estas são componentes capazes de aumentar, por exemplo, a resistência mecânica que não está presente na matriz. Exemplos destas são as matrizes baseadas em polímeros termoendurecíveis, tais como resinas epóxi onde a adição deste reforço origina um material de desempenho melhorado, muitas vezes com uma baixa densidade. Estes compósitos são referidos como *Fibre-reinforced polymers* (FRP) e no caso do uso fibras de carbono curtas e resina epóxi são intitulados de *Short Carbon Fibre-reinforced polymers composites* (SCFRPC). [25]–[28]

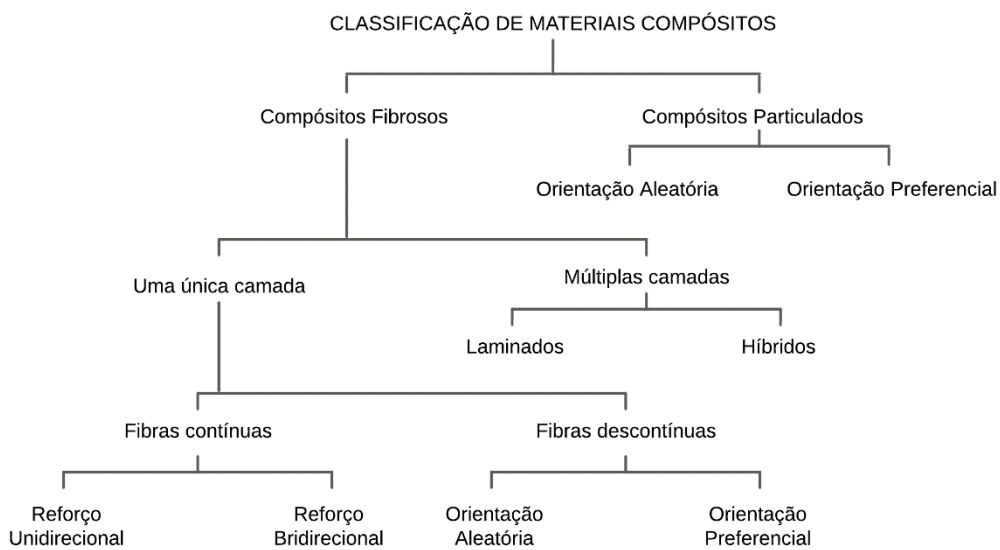


Figura 9 - Classificação de materiais compósitos. Adaptado de [29].

Por outro lado, se os reforços tiverem uma dimensão inferior a 100 nm, então o material é considerado nanocompósito como é o caso de compósitos com nanotubos de carbono. [30]

Relativamente a métodos de dispersão de reforços em matrizes epóxi, estes apresentam desafios visto que a transferência das propriedades únicas dos reforços, como os CNT, para o polímero depende muito do seu impacto no comportamento reológico e da qualidade de dispersão destes na resina, isto é, se se trata ou não de uma dispersão homogénea e estável [31]. Mesmo após uma década de investigação, o potencial total de CNT serem impregnados como reforços é severamente limitado devido às dificuldades associadas à dispersão durante o processamento e à fraca interação interfacial entre CNT e matriz polimérica [14].

A natureza do problema de dispersão de CNT é bastante diferente de outros reforços convencionais, tais como partículas esféricas e fibras de carbono, devido à sua elevada área superficial. Para uma representação deste problema temos a distribuição tridimensional (Figura 10) destes reforços micro e nano numa matriz de polimérica, na qual é perceptível os diferentes comportamentos de distribuição das partículas na matriz devido ao tamanho da partícula e efeitos geométricos. A distribuição de reforços de microescala (Figura 10 - A e B) é homogénea em toda a matriz, e a diferenciação das partículas individuais numa matriz pode ser feita facilmente. Contudo, para a mesma quantidade de volume de reforço, os CNT preenchem o volume da matriz, ou seja, é difícil dispersar as partículas individuais de forma uniforme (Figura 10 - C) devido à aglomeração de partículas causado pela interação electrostática e às forças de van der Waals [14].

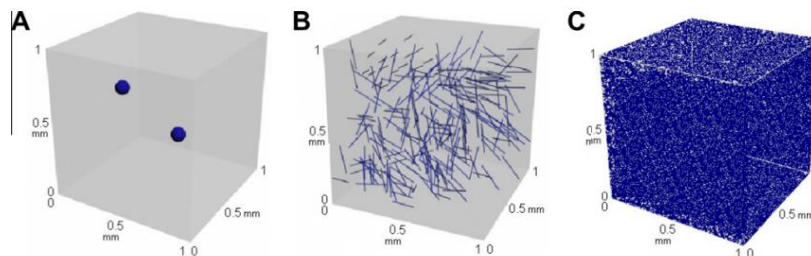


Figura 10 - Distribuição de reforços de micro e nano escala com o mesmo volume de 0.1vol.% num volume de referência de 1mm<sup>3</sup> (A: partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B: Fibra de carbono, C: CNT). Adaptado de [14].

Para melhorar a dispersão, pode-se recorrer a métodos físicos como ultrassons, mistura de corte (*shear mixing*), calandragem (utilizando um moinho de 3 rolos) ou uma combinação destes. Ma *et al.* [14] analisaram o efeito da dispersão a partir de vários métodos e concluíram que o uso do moinho de 3 rolos obtém melhores propriedades relativamente a métodos como o *shear mixing*. No que diz respeito a este método, a utilização de um moinho de 3 rolos consiste num equipamento que emprega força de corte criada por rolos para misturar, dispersar ou homogeneizar materiais viscosos. A configuração geral consiste em três rolos cilíndricos adjacentes, cada um deles a funcionar a uma velocidade diferente. Uma das vantagens desta técnica é que a distancia entre os rolos pode ser ajustada e mantida, sendo assim fácil obter uma distribuição controlável para partículas em materiais viscosos. O uso deste método para dispersar CNT numa matriz tornou-se uma abordagem muito promissora para alcançar uma dispersão relativamente boa.

Retomando aos SCFRPC, estes têm algumas vantagens em comparação com os compósitos reforçados com fibras longas, tais como como baixo custo, capacidade de produzir componentes com geometrias complexas, propriedades mecânicas isotrópicas e processamento e manuseamento mais fácil. [25] Estes tem sido amplamente estudados para várias aplicações devido às suas boas

propriedades elétricas a uma baixa percentagem de incorporação de fibras. Porém, a uniformidade e isotropia do compósito degradam-se à medida que o comprimento da fibra aumenta.

A estabilidade térmica e a resistência à flexão de compósitos de resina epóxi e SCF, estudados por Wei *et al.*[28] foram examinadas utilizando várias técnicas. A estabilidade térmica dos compósitos foi semelhante à da resina epóxi pura, enquanto que a resistência à flexão dos compósitos foi significativamente melhorada em relação à resina. Kaynak *et al.* [32], num estudo semelhante, verificaram também que o incremento de SCF aumentava de forma linear a resistência à flexão. Um fator importante na utilização deste reforço é garantir a boa aderência ao polímero já que, devido à sua natureza de superfície lisa e quimicamente inertes, por vezes a adesão pode ser dificultada.

A fim de superar tais limitações, os nanocompósitos têm sido amplamente investigados, em particular, os compósitos de nanotubos de carbono que ganharam uma notável atenção na comunidade científica e industrial devido às suas elevadas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas a concentrações relativamente baixas que, mesmo assim, permitem ultrapassar o limiar de percolação elétrica. Contudo, um aspeto crítico na utilização prática dos CNT em compósitos consiste em conseguir uma dispersão homogénea e aleatória na matriz, devido às interações intermoleculares Van der Waals que tendem a agregar os CNT e formar aglomerados estáveis. De facto, por vezes, uma parte destes nanocompósitos acaba por apresentar propriedades mecânicas inferiores à matriz, sendo que a razão passa pela formação de aglomerados ao longo da matriz polimérica, caso a fração mássica de CNT seja elevada [33]. A aglomeração representa um desafio importante na utilização de CNT como reforço em compósitos. A elevada área superficial dos CNT cria forças de atracção do tipo van der Waals substanciais, que juntamente com a baixa viscosidade da matriz podem dar origem à formação de aglomerados relativamente grandes durante a produção do compósito. Sabe-se que a eficiência de reforço dos CNT na forma aglomerada é significativamente inferior à dos CNT individualmente dispersos [34], [35]. Uma dispersão uniforme de CNT dentro da matriz do polímero é, portanto, um pré-requisito importante para a melhoria das propriedades mecânicas [36]. No entanto, a aglomeração dos nanotubos nem sempre é um fenómeno indesejável. Por exemplo, a formação de uma rede de CNT aglomerada é benéfica e até necessária para alcançar a condutividade elétrica do compósito [37]–[39]. Portanto, aglomerações secundárias podem contribuir para o desenvolvimento de uma rede de nanotubos tridimensional, que beneficia as propriedades de elétricas, embora afetando as propriedades mecânicas.

Também é importante referir o efeito que esta força tem nos nanotubos, principalmente em MWNCT, já que estes são constituídos por varias camadas finas cilíndricas de grafite e estas estão separadas entre si mantendo a coesão através de forças de Van der Waals [40]. Chunyu *et al.* [41]



demonstrou, num estudo relativo ao comportamento elástico de MWCNT que as forças de van der Waals dão origem a módulos de Young ligeiramente mais elevados ( $1.05 \pm 0.05$  TPa), mas resultam em módulos de torção mais baixos ( $0.40 \pm 0.05$  TPa), ligeiramente inferiores aos de SWCNTs.

Relativamente à percentagem de incorporação de CNT na matriz epóxi, não existe consenso na literatura de um valor para o qual se obtenha as melhores propriedades do compósito, contudo é relatado de forma geral que para concentrações entre 0.3 a 0.5 wt.%, o compósito apresenta a melhor relação entre propriedades mecânicas e elétricas, sendo que para valores superiores a viscosidade da resina torna-se muito elevada, pelo que retirar gases aprisionados da amostra se torna uma tarefa mais dificultada, diminuindo as propriedades mecânicas finais. Karapappas *et al.* [42] incorporaram diferentes concentrações de CNT (0.1, 0.5 e 1.0 wt.%) como reforço numa matriz epóxi com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas. Concluiu que para 0.1 wt.% as propriedades mecânicas (Módulo de Young) diminuíram em relação ao epóxi sem adição de reforço (121.15 e 121.85 GPa respetivamente) e que para as restantes percentagens de incorporação de reforço aumentou, sendo que para 1.0 wt.% obteve o valor máximo de 128.85 GPa e para 0.5wt.% obteve 127.85 GPa. Contudo para ensaios energia de fratura, a amostra de 0.5 wt.% teve um comportamento superior ao de 1.0 wt.% e, novamente, para 0.1 wt.% a energia foi inferior comparando com a matriz epóxi sem reforço. Zhihang *et al.* [43] realizou um estudo semelhante, contudo utilizando diferentes percentagens de incorporação de CNT (0.5, 1.0 e 2.0 wt.%) como reforço em laminados de epóxi com fibras de vidro. Determinou que, em termos de resistência ao corte entre camadas, foram verificadas melhorias significativas, sendo que este efeito aumentava de forma linear com o aumento do reforço.

Da mesma forma, Ryszard *et al.* [33] realizaram ensaios elétricos e mecânicos de flexão para concentrações de 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 e 2.0 wt.%. Concluíram que os nanotubos de carbono aumentaram a resistência mecânica dos compósitos, tendo sido 0.5 wt.% a percentagem de incorporação com maior resistência mecânica e a viscosidade adequada. A deterioração das propriedades mecânicas nas percentagens de incorporação mais elevadas (1.0 e 2.0 wt.%) deveu-se à inibição de reações de polimerização. Em relação às propriedades elétricas, a incorporação dos MWCNT resultaram numa transição acentuada isolador-condutor com um limiar de percolação a 0.5 wt.%, obtendo uma condutividade elétrica na ordem dos  $10^{-4}$  S/cm.

Assim sendo, um compósito híbrido com a incorporação dos dois reforços referidos seria uma solução para ultrapassar os desafios que cada uma apresenta. Sarasini *et al.* [44] determinaram que a incorporação de MWCNT permite percolação para uma menor percentagem de incorporação de reforços no compósito reforçado com fibras de carbono. Por sua vez, Gbadeyan *et al.* [45] concluíram que

compósitos de epóxi reforçados com fibra de carbono e CNT mostram propriedades mecânicas muito melhores do que os compósitos com apenas fibra de carbono. Através do incremento de 1.0 wt.% de CNT houve a melhoria de propriedades mecânicas. Contudo, Sul *et al.* [46] determinam, num estudo das propriedades termomecânicas de compósitos de epóxi com diferentes percentagens de incorporação de MWNCT (0.1 - 1.0 wt.%), que embora o módulo de armazenamento aumente, tanto a temperatura de transição vítrea como a estabilidade térmica são reduzidas pela adição de MWCNT, sendo ambos os efeitos mais acentuados para o maior reforço de MWCNT. Os resultados de DSC indicaram adicionalmente que o nível de epóxi residual não curado aumenta progressivamente com a adição dos nanotubos, indicando que os MWCNT obstruem a reticulação da resina epóxi. Kumar *et al.* [47] obtiveram resultados semelhante, também para amostras variando entre 0.25 a 1.0 wt.% de MWCNT para os quais determinaram que o nanocompósito de MWCNT e epóxi com 0.75 wt.% apresentava um desempenho mecânico e térmico superior, sendo que para percentagens de incorporação superiores, estas propriedades deterioravam. Ma *et al.* [14] reportaram a existência de um conteúdo crítico de CNT na matriz, abaixo do qual o efeito de reforço para os compósitos CNT/polímero melhorava com o aumento de CNT. Acima deste conteúdo crítico de CNT, as propriedades mecânicas dos compósitos deterioram-se, apresentando em alguns casos, propriedades mecânicas inferiores às da matriz isolada. Estas observações podem ser atribuídas a dois fatores, o primeiro sendo a dificuldade associada à dispersão uniforme de CNT com elevado teor deste reforço e a segunda à ausência de reações de polimerização que são adversamente afetadas pelo elevado teor de reforço.

Contudo, o elevado custo dos CNT comparado com outros reforços como grafite e fibras de carbono, limita as aplicações de compósitos condutores elétricos baseados neste reforço. Por consequente, foram desenvolvidos nos últimos anos compósitos contendo reforços híbridos de CNT e outras partículas de baixo custo. Nestes compósitos, as redes de CNT servem de “esqueleto” e os outros reforços condutores elétricos facilitam o transporte de elétrons ao longo do “esqueleto” de CNT aumentando assim as propriedades elétricas globais dos nanocompósitos. Li *et al.* [48] preparou nanocompósitos condutores com reforços híbridos de nanoplaquetas de grafite (GNP) e CNT mostrando que os nanocompósitos que contem 1.0 wt.% de GNP e 1.0 wt.% de CNT tem maior condutividade elétrica ( $4.7 \times 10^{-3}$  S/cm), do que nanocompósitos com 2.0 wt.% de GNP por cerca de duas ordens de grandeza superior.

Em relação às propriedades elétricas do compósito, a percolação elétrica, mencionada anteriormente é um fenómeno que se traduz no aumento da condutividade elétrica do compósito (em várias ordens de grandeza) com o aumento da concentração volúmica de reforço. A condutividade elétrica de compósitos formados por uma matriz polimérica isolante e partículas condutoras depende criticamente

da percentagem de incorporação bem como distribuição do reforço condutor adicionado à matriz. Baixas frações levam a uma grande distância média entre as partículas, limitando a condutividade do sistema. Quando uma quantidade de reforço suficiente é adicionada ao polímero, a aproximação das partículas permite a condução de eletricidade, sendo que se observa um intervalo de percentagem de incorporação de partículas condutoras para o qual a condutividade pode mudar drasticamente em várias ordens de grandeza para pequenas variações no teor de reforço. A percentagem de incorporação de reforço para a qual o compósito passa de isolador a condutor de eletricidade designa-se de limiar de percolação elétrica. Para maiores concentrações, o número de caminhos condutores aumenta até a formação de uma rede tridimensional. Nessa faixa a condutividade é alta e torna-se menos sensível às pequenas alterações na concentração volumétrica de reforço na matriz [49]. Este efeito está representado na Figura 11.

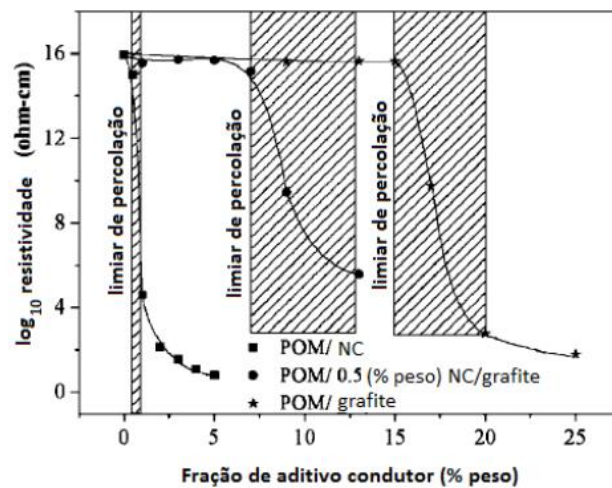


Figura 11 - Resistividade em função da percentagem de incorporação de nanotubos de carbono [49]

Exemplificando o limiar de percolação, Arenhart *et al.* [49] determinou no estudo da resistividade em função da percentagem de incorporação de nanotubos de carbono e grafite que a condutividade dos compósitos condutores é incrementada quando se aumenta a quantidade de aditivos condutores originando uma transição de isolador para condutor, evidenciando a abrupta transição de percolação.

O limiar de percolação é de grande importância para o desenvolvimento de compósitos eletricamente condutores, pois a percentagem de incorporação utilizada deve ser maior do que o limiar para que ocorra um aumento significativo na condutividade. O uso de maiores quantidades de aditivos condutores resulta num aumento de custo e, muitas vezes, na redução de propriedades mecânicas do compósito. Por esse motivo, é importante conhecer o limiar de percolação e também encontrar formas de reduzi-lo. [49]

### 3. Parte Experimental

#### 3.1. Materiais

Para a formulação dos compósitos, foi utilizado uma resina epóxi como matriz polimérica, a Araldite® LY 556 da empresa Huntsman, caracterizada por ser uma resina de cura térmica de baixa viscosidade curada com anidrido. Esta é composta por três elementos, sendo estes a resina (Araldite® LY 556), o endurecedor (Aradur® 917) e o acelerador (Accelerator DY 070).

Como reforços foram usados CNT de parede múltipla NC7000™, produzidos pela empresa Nanocyl e SCF baseadas em pitch KRECA Chop KCF-100, da empresa Kureha.

As propriedades destes materiais indicadas nas fichas técnicas encontram-se indicados na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades da Resina Epóxi, dos MWCNT e das SCF

	Resina Epóxi	MWCNT	SCF
Temperatura de transição vítrea (°C)	145 - 150	/	/
Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) (a 25°C)	1.15 - 1.20	1.66	1.63
Viscosidade (mPa s) (a 25°C)	600 - 900	/	/
<i>Pot Life</i> (h) (a 23°C)	48 - 54	/	/
<i>Gel Time</i> (min) (a 80°C)	65 - 75	/	/
Módulo <i>Young</i> (GPa)	3.1 - 3.3	1000	30
Deformação ( $\epsilon$ ) (%)	5.0 - 7.0	10	2.2
Tensão de rotura (MPa)	80 - 90	10000	670
Pureza (%)	/	90	min 95

As fichas técnicas da resina epóxi, das SCF e dos MWCNT encontram-se em anexo (Anexo A, B e C respetivamente).

#### 3.2. Preparação de amostras

Os compósitos desenvolvidos neste trabalho são compostos pela matriz de resina epóxi reforçada por SCF, MWCNT e híbridos dos dois reforços. Para os compósitos de resina epóxi e SCF foram formuladas amostras com diferentes percentagens de incorporação em massa (2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 wt.%) e para o nanocompósito de MWCNT também amostras com diferentes percentagens

em massa foram formuladas (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0 wt.%). Por fim, para os compósitos híbridos, a mesmas percentagens de incorporação de MWCNT foram formulados com a adição de 15 wt.% de SCF para todas. Além destes três tipos de materiais, foi ainda formulado uma amostra apenas de epóxi para ser usadas como referência.

Para a preparação das amostras foi utilizado um moinho de 3 rolos, mais específico da marca EXAKT, modelo 80E. Com recurso a este equipamento é possível garantir uma boa dispersão dos dois reforços na matriz. Para isto, o compósito pretendido, pré misturado manualmente, é colocado no moinho entre o rolo A e B, visíveis na Figura 12, sendo sujeito a um conjunto de diversos ciclos que proporcionam a pretendida dispersão. Esta dispersão será obtida pela combinação de elevadas tensões de corte causadas pelas diferentes velocidades dos rolos e distâncias entre rolos.

Este equipamento é caracterizado pela presença de 3 rolos onde a velocidade do rolo C é 3 vezes superior à do rolo B, que por sua vez é 3 vezes superior à do rolo A, logo a velocidade do rolo C é 9 vezes superior à do rolo A. Com isto entende-se que regulando a velocidade do rolo C, regula-se a velocidade dos 3 rolos. Para este compósito foi utilizado um programa (Tabela 3) anteriormente otimizado no INEGI para a dispersão dos mesmo MWCNT e resina epóxi em estudo [50], no qual temos como parâmetros ajustáveis o espaçamento/força entre rolos e a velocidade do rolo C.

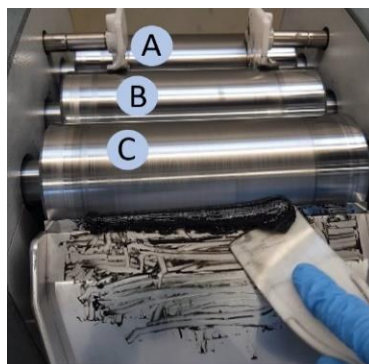


Figura 12 - Moinho de 3 rolos

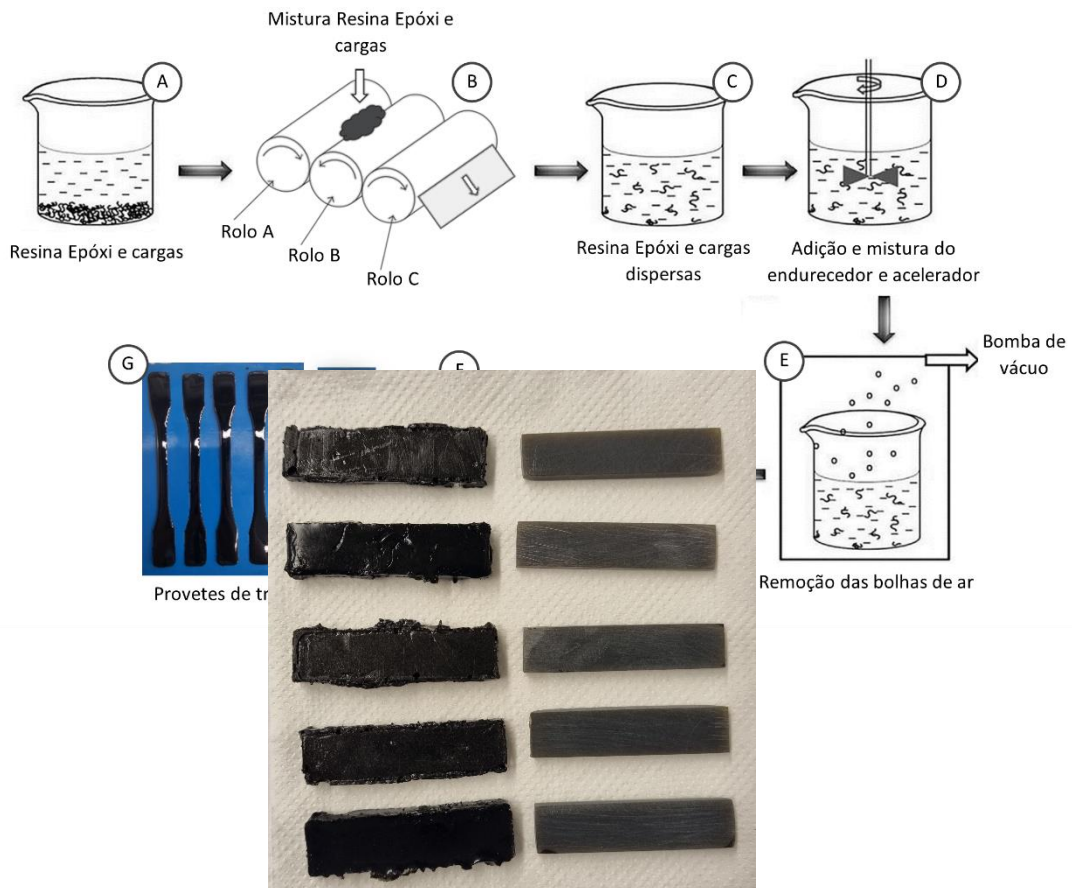
Tabela 3 - Programa de ciclos do Moinho de 3 rolos

Nº Ciclo	Velocidade (rpm)	Gap 1-2 ( $\mu\text{m}$ )	Gap 2-3 ( $\mu\text{m}$ )
1	200	120	40
2	200	90	30
3	200	60	20
4	200	30	10
5	200	15	5

Para os compósitos com fibra de carbono, devido ao seu dimensionamento, apenas foi realizado os dois primeiros ciclos com 10 e 15 passagens por cada ciclo respetivamente. Para os nanocompósitos e para a amostra de resina epóxi foram realizados os cinco ciclos com 5 passagens por cada ciclo. Por fim, para os compósito híbridos, primeiramente foram misturados os MWCNT, perfazendo o programa completo e, de seguida, adicionado a este nanocompósito as SCF, realizando apenas os dois primeiros ciclos para formular estas amostras híbridas. Isto deve-se às diferentes dimensões dos reforços, já que a dimensão “nano” dos MWCNT permitem a conclusão do programa, ao contrário das SCF, visto que, caso completasse o programa, o *gap* entre os rolos seria inferior ao diâmetro das SCF, causando a destruição das mesmas.

Após a conclusão do programa o compósito é recolhido e colocado nos respetivos moldes para proceder à cura na estufa. Na Figura 13 apresenta-se um esquema representativo com maior detalhe das etapas do processamento do compósito, o qual se inicia pela preparação da resina com o reforço. A resina utilizada é constituída por 3 componentes (resina, endurecedor e ativador) numa proporção de 100:90:2. Na Figura 13 temos a mistura da resina com os reforços, seguido pela sua dispersão através do moinho de 3 rolos. Após a sua dispersão, é adicionado à mistura o endurecedor e o acelerador e estes são misturados através de um processo mecânico usando um agitador mecânico de laboratório (Hei-TORQUE Ultimate 200), capaz de misturar soluções a alta viscosidade. Neste caso foi usado uma velocidade de 900 rpm por um mínimo de 10 minutos. Devido ao uso dos dois equipamentos de mistura mecânica (moinho de 3 rolos e agitador), existe um considerável volume de bolhas de ar presentes no compósito que necessitam de ser retiradas. Para remover estas bolhas é utilizado um exsicador ligado a uma bomba de vácuo. Após esta etapa, a mistura livre de grande parte das bolhas de ar é vertida nos respetivos moldes e colocados novamente no exsicador para garantir amostras com o menor volume de bolhas de ar possível. Por fim, o compósito passa por um processo de cura térmico numa estufa com dois ciclos de temperatura diferentes, recomendados pelo fabricante na ficha técnica, para a obtenção das melhores propriedades do material. O primeiro consiste numa temperatura de 80 °C durante 4 horas, seguido de um segundo ciclo de 140 °C durante 4 horas.

Figura 13 - Esquema ilustrativo do procedimento de preparação dos compósitos. Adaptado de [46], [49]



Após a cura dos provetes, estes são desmoldados e sujeitos a uma última etapa de preparação, o polimento. Considerando a expansão térmica, embora reduzida, e a formação de rebarbas nas amostras, estas necessitam de ser polidas e para isto foi utilizado um equipamento de polimento (Presi Minitech 233) para a obtenção de amostras geometricamente regulares, garantindo ensaios mais precisos. O resultado deste polimento é visível na Figura 14 para os provetes de DMA.

Figura 14 - Resultado do polimento em provetes para análise de DMA

### 3.3. Metodologia

Anteriormente à preparação dos compósitos, foi realizada uma análise morfológica por microscopia ótica e SEM às SCF, assim como obtidos os espectros de Raman de ambos os reforços.

De seguida, com o objetivo de preparar um compósito de desempenho melhorado, foi otimizado o processamento e quantidade de SCF a incorporar na resina epóxi, começando por preparar amostras com diferentes percentagens de incorporação deste reforço variando entre 2 a 50 wt.%. Paralelamente, nanocompósitos de resina epóxi e MWCNT foram desenvolvidos variando a percentagem de incorporação entre 0.1 a 1.0 wt.%.

Com o objetivo de melhorar o desempenho da matriz de epóxi em relação às suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, inicialmente as amostras foram avaliadas, relativamente à sua condutividade elétrica, a fim de determinar a percentagem de incorporação mínima à qual ocorre percolação elétrica. Seguidamente, foi avaliado a resposta mecânica através de ensaios de flexão no DMA para os compósitos de SCF e ensaios térmicos através de DSC para ambos os compósitos. Além disso, foram ainda realizados ensaios de densidade para verificar a percentagem de volume de vazios no compósito e a percentagem real de reforço. Após este estudo foram determinadas as composições mais viáveis para melhores propriedades mecânicas e elétricas e qual a percentagem de fibra de carbono com melhores características para formular os compósitos híbridos. Assim sendo, com esta percentagem de fibra de carbono determinada foram formulados os compósitos híbridos variando as percentagens de nanotubos de carbono de igual forma aos nanocompósitos, isto é, variando a percentagem entre 0.1 a 1.0 wt.% de MWCNT. Ao longo deste processo é importante avaliar o efeito que estes reforços têm na viscosidade da matriz epóxi. A estas amostras híbridas foi realizada a mesma caracterização que anteriormente, isto é, ensaios de DSC, condutividade elétrica e densidade. Com esta caracterização selecionou-se uma amostra que apresentava melhor desempenho do ponto de vista térmico, elétrico e mecânico para realizar ensaios de tração e microscopia eletrónica de varrimento (SEM), a fim de observar a distribuição e interface dos reforços na matriz epóxi. Portanto, nesta última etapa, foi avaliado o compósito híbrido e as amostras com as percentagens de incorporação selecionadas para a formulação da amostra híbrida (nanocompósito de MWCNT e compósito de SCF). Para termo de referência, a caracterização realizada ao longo deste projeto para todas as amostras foi efetuada para uma amostra de resina epóxi sem acréscimo de nenhum reforço. A ordem de todo este trabalho encontra-se esquematizado no fluxograma da Figura 15.



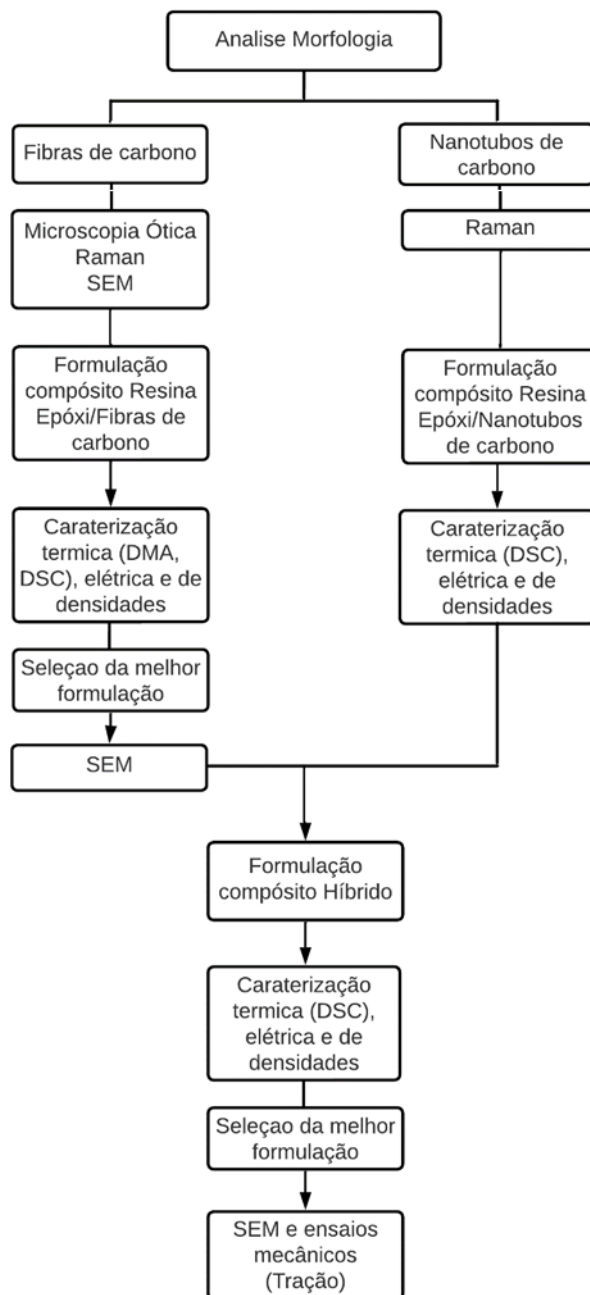


Figura 15 - Fluxograma de atividades

### 3.3.1. Ensaios morfológicos – Microscopia

Previamente à utilização das SCF, estas foram estudadas quanto à sua morfologia através de microscopia ótica, onde o comprimento e o diâmetro destas fibras foram o foco de estudo. Para a análise das amostras, estas foram colocadas em lamelas com bálsamo do Canadá.

Iniciou-se com a medição dos comprimentos das fibras recorrendo ao uso de um microscópio digital (Leica DMS1000). Foram analisadas várias imagens com o software *ImageJ*, com as quais foi possível obter a distribuição e o comprimento médio.

Para o diâmetro foi utilizado o microscópio de transmissão OLYMPUS BH-2, usando uma objetiva de 4x, 10x e 20x, com as quais foram obtidas as imagens para a medição do diâmetro de cada fibra ao longo do comprimento da mesma e determinado a distribuição e o diâmetro médio.

### **3.3.2. Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica não destrutiva muito útil no estudo da composição e estrutura de materiais, muito importante na caracterização de materiais de carbono.

Quando se faz incidir a radiação de um laser num material, esta radiação pode ser refletida de forma elástica (a energia dos fótons incidentes é igual à dos refletidos) ou inelástica (a energia dos fótons incidentes é diferente da dos refletidos), sendo este efeito conhecido como o efeito de Raman. Esta caracterização tem por base a dispersão da luz e transição dos fótons para um “estado virtual” de energia em que o fóton incidente é momentaneamente absorvido e outro é criado e disperso por uma transição a partir desse estado virtual. A dispersão de Rayleigh (elástica) é a mais provável de acontecer, uma vez que o fóton não perde energia, e a dispersão de Raman (inelástica) a menos provável, dado que o fóton disperso resulta da transição entre o estado virtual e o 1º estado excitado vibracional, adquirindo valores de energia e frequência diferentes dos iniciais. Os processos desta dispersão de Raman, podem ser classificados de duas formas: se a frequência da radiação dispersa for menor que a frequência da radiação incidente, ou seja, se a molécula estava inicialmente no estado vibracional fundamental e, após a interação, o sistema perde energia, atribui-se a designação Stokes. Por outro lado, se a molécula estava inicialmente num estado vibracional excitado e a frequência de dispersão é maior que a incidente, o sistema adquire energia e o fenómeno intitula-se de anti-Stokes [51]. Estes processos de dispersão encontram-se esquematizados na Figura 16.

Este tipo de espectroscopia permite medir as energias dos modos normais de vibração que são representadas por bandas bem definidas no espectro. Essas bandas espectrais representam o gap energético entre o estado fundamental e o estado vibracional, dado pela diferença entre a energia do fóton incidente e o fóton disperso dependendo se, depois da interação com a radiação, a energia do sistema aumentou ou diminuiu.

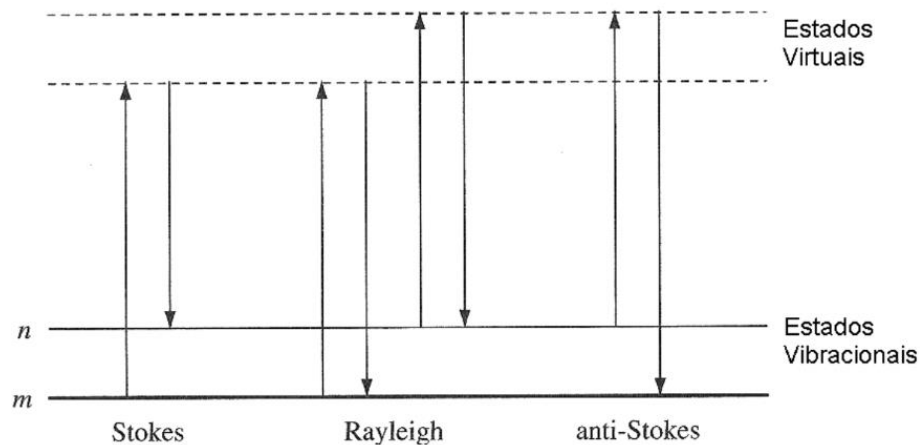


Figura 16 - Diagrama dos processos de dispersão de Rayleigh e de Raman. Retirado de [51].

As principais características dos espectros Raman dos nanotubos de carbono de parede múltipla e fibras de carbono, são a banda D, situada a cerca de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , banda G, situada à volta dos  $1580\text{ cm}^{-1}$  e a banda 2D, situada à volta dos  $2670\text{ cm}^{-1}$ , como se encontram exemplificados nas Figuras 17 e 18 respetivamente. O pico D está associado à presença de carbono com hibridação  $sp^3$  e aos defeitos estruturais do material com estrutura gráfica e, se a banda for intensa, esta pode ter sido induzida tanto por defeitos induzidos por reações químicas ou efeitos físicos, ou pelos limites (extremidades) da própria partícula. Estes defeitos estão muito associados à estrutura amorfa dos materiais de carbono [52], [53]. O pico G está relacionado com a vibração no plano dos átomos de carbono com hibridação  $sp^2$ . Além destes pode existir um processo de segunda ordem, observável entre os  $2500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à banda 2D. Esta está associada a estruturas de  $sp^2$  e muitas vezes referida com um “overtone” da banda D. Esta banda, normalmente, é mais sensível a efeitos ambientais, como temperatura ou pequenas alterações estruturais, ou a estados de tensão/compressão do material [52].

Figura 17 - Espectroscopia de Raman de diferentes MWCNT. Retirado de [54].

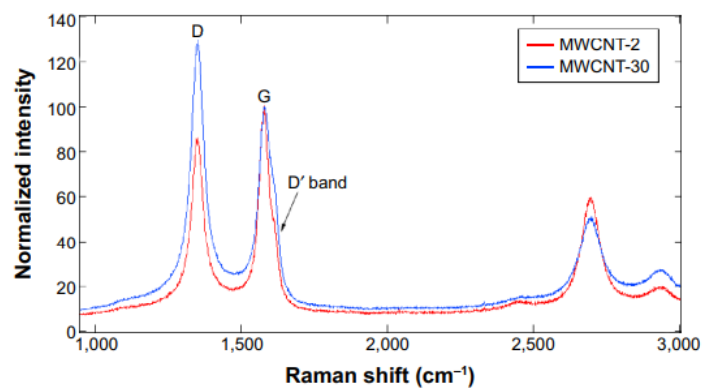
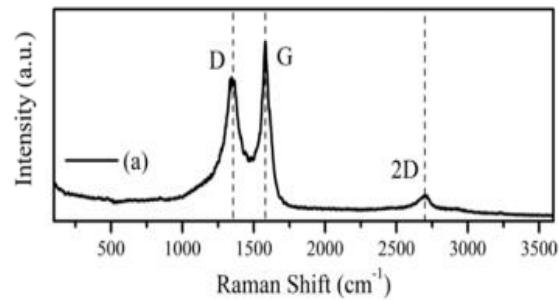


Figura 18 - Espetroscopia de Raman de Fibras de carbono. Adaptado de [55].



Os ensaios de espetroscopia de Raman foram realizados no espectrômetro LabRAM HR Evolution, microscópio de Raman (Horiba Scientific, Japan) usando um laser com um comprimento de onda de 532  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.3. Caracterização Elétrica – Ensaio de Resistividade

O ensaio de condutividade elétrica foi realizado através do método de duas pontas. Neste método, é aplicada uma tensão elétrica ( $U$ ) entre dois terminais, ou elétrodos, colocados sobre uma amostra e é medida a corrente elétrica ( $I$ ). Através das curvas intensidade/voltagem ( $I/U$ ) produzidas em corrente contínua com a voltagem a variar entre os -10V e 10V, a resistência elétrica ( $R$ ) do material corresponde ao inverso do declive da reta ajustada a esta curva.

Com a medição da resistência elétrica do material e utilizando a segunda lei de ohm, obtém-se a resistividade ( $R_0$ ), calculada usando a Equação (1).

$$R_0 = \frac{RA}{l} \quad (1)$$

Em que  $l$  é a distância entre os dois pontos em que é aplicada a voltagem e medida a corrente, e  $A$  a área da secção reta perpendicular à direção da corrente.

Para estes ensaios de resistividade, e atendendo que foram utilizados os provetes para análise de DMA com geometria de paralelepípedo, foram necessárias medições para cada provete em estudo para se proceder de forma correta à obtenção de  $R_0$ , como é ilustrado na Figura 19.

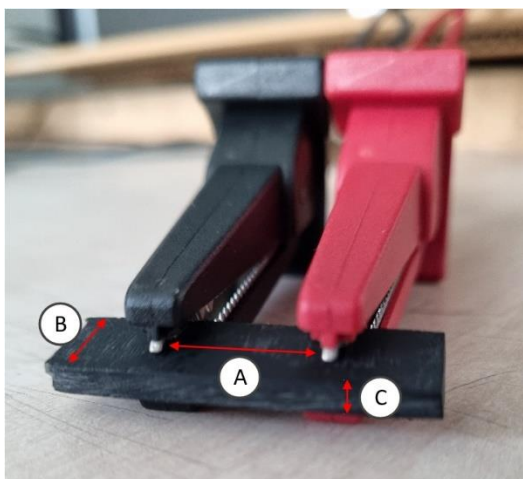


Figura 19 - Ensaio de Resistividade elétrica através do Método de duas pontas.

Em cada provete são afixados dois elementos de medição elétrica que estão ligados ao equipamento Keithley 2635B SYSTEM SourceMeter®, que possibilitam a recolha de informação experimental para a produção das curvas IU. Para tal, é necessário medir a distância (A) que é indicativo da distância entre os dois elétrodos, em que é aplicada a voltagem e medida a corrente. Adicionalmente é necessário, medir as distâncias (B e C) que possibilitam o cálculo de A (área da secção transversal perpendicular à direção da corrente). Sendo que a distância (B) corresponde à largura central do provete e a distância (C) a espessura do provete. Com a obtenção de  $R_0$ , é possível calcular a condutividade elétrica (S), uma vez que esta propriedade é calculada através do inverso da resistividade elétrica, tal como indica a Equação (2).

$$S = \frac{1}{R_0} \quad (2)$$

A condutividade é definida como uma propriedade de comparação do desempenho elétrico dos diversos materiais, sendo que dependendo do seu valor pode considerar-se que apresentam comportamento de materiais isolantes, semicondutores ou de metais, como se esquematiza na Figura 20.

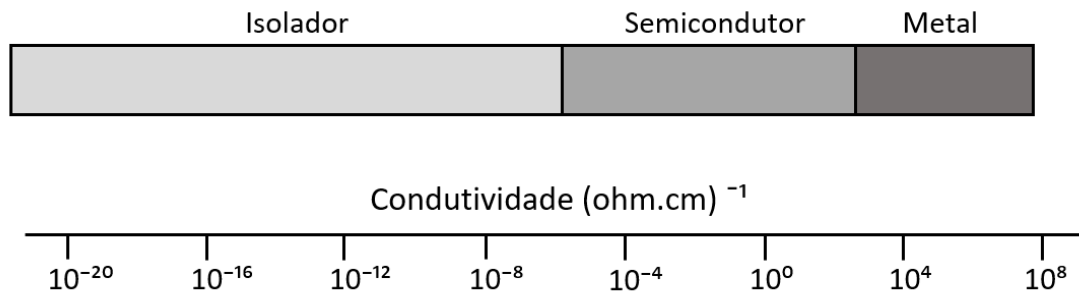


Figura 20 - Representação esquemática dos valores típicos de condutividade elétrica. Adaptado de [56].

### 3.3.4. Ensaio Densidades

Com o intuito de quantificar o volume de vazios e reforços nas amostras, foi realizado um ensaio de densidades segundo a norma ASTM D 792 para o método A (método em água). Para este método é necessário uma amostra sólida livre de rugosidades com uma forma regular e uma massa inferior a 10 gramas. Para certificar estas condições, foi utilizada a geometria dos provetes formulados para os ensaios de DMA. Como materiais de ensaio, foram necessários uma balança analítica, o respetivo equipamento designado para o ensaio (Figura 21), incluindo o suporte para a colocação da amostra em ar e água, um termómetro, um gobelé e água destilada.

Para este ensaio são registadas cinco medições:

- A) Massa cadinho
- B) Massa do cadinho e amostra
- C) Massa da amostra em ar
- D) Massa da amostra em água
- E) Massa cadinho e amostra após mufla

Inicialmente foi medida e registada a massa do cadinho (Figura 22 - A), seguido pela massa do cadinho com a amostra (Figura 22 - B). Após a medição de todas as amostras foi montado o suporte visível na Figura 21 no qual, primeiramente, foi medido a massa da amostra em ar (Figura 22 - C) e, posteriormente, com o auxílio de uma pinça, submerso no gobelé e colocado no suporte de imersão e medido a massa em água (Figura 22 - D). Para o futuro cálculo da densidade do compósito foi necessário também medir a temperatura da água durante a imersão.



Figura 21 - Acessórios para o ensaio de densidades da balança analítica.

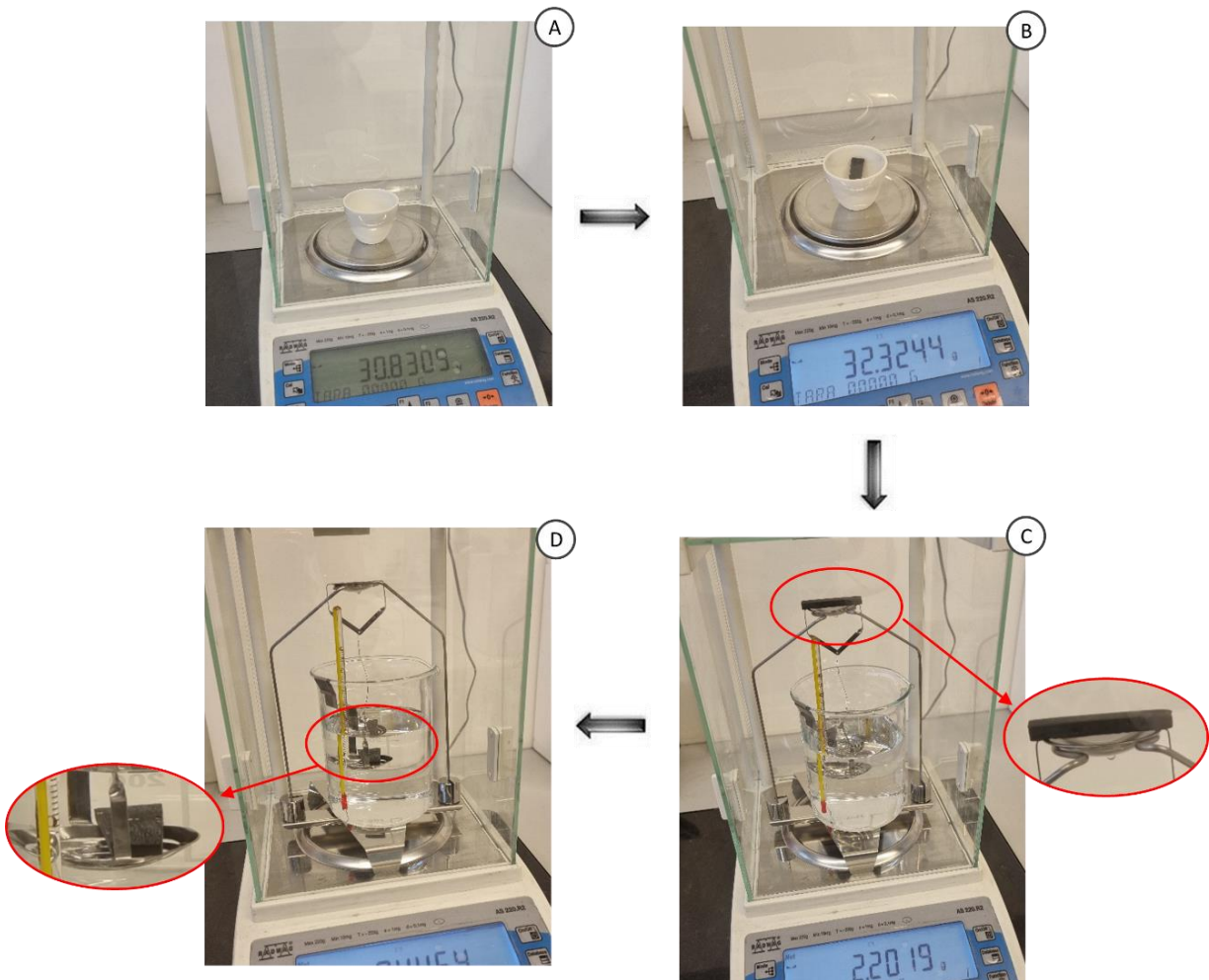


Figura 22 - Medições de massa: massa cadinho (A), massa cadinho e amostra (B), massa amostra em ar (C), massa amostra em água (D)

Seguidamente a estas medições, os cadinhos com as amostras foram colocados numa mufla (Figura 23) a uma temperatura de 425 °C durante 5 horas com o intuito de degradar totalmente a resina, ficando no final e apenas o reforço. Após este tempo, foi pesado e registada a massa do cadinho com o resultante da amostra.



Figura 23 - Mufla (SNOL 3/1100 LHM01)

Por fim, com todas as massas registadas, determinou-se analiticamente os volumes pretendidos (volume da resina, reforço e vazios). Para isto foi necessário calcular a massa do reforço e da resina, as suas percentagens no compósito e a massa e densidade do compósito. Para estes cálculos é preciso conhecer a densidade do reforço e da resina epóxi. Além disso, o valor da densidade da água utilizado no cálculo da densidade da amostra varia segundo a temperatura da mesma, por isso foi utilizado uma tabela com estes dados (Anexo D) para a obtenção deste valor.

$$\text{densidade}_{\text{amostra}} = \frac{m_{\text{amostra em ar (C)}}}{m_{\text{amostra em ar (C)}} - m_{\text{amostra em água (D)}}} \times \text{densidade}_{\text{água}}(\text{g/cm}^3) \quad (3)$$

$$m_{\text{amostra}} = m_{\text{cadinho+amostra (B)}} - m_{\text{cadinho (A)}}(\text{g}) \quad (4)$$

$$m_{\text{reforço}} = m_{\text{cadinho+amostra após mufla (E)}} - m_{\text{cadinho (A)}}(\text{g}) \quad (5)$$

$$\text{Percentagem}_{\text{reforço}} = \frac{m_{\text{reforço}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100(\%) \quad (6)$$

$$m_{\text{resina}} = m_{\text{cadinho+amostra (B)}} - m_{\text{cadinho+amostra após mufla (E)}}(\%) \quad (7)$$



$$\text{Porcentagem}_{\text{resina}} = \frac{m_{\text{amostra}} - m_{\text{reforço}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100(\%) \quad (8)$$

$$\text{Volume}_{\text{reforço}} = \frac{m_{\text{reforço}}}{m_{\text{amostra}}} \times \frac{\text{densidade}_{\text{amostra}}}{\text{densidade}_{\text{reforço}}} \times 100(\%) \quad (9)$$

$$\text{Volume}_{\text{resina}} = \frac{m_{\text{amostra}} - m_{\text{reforço}}}{m_{\text{amostra}}} \times \frac{\text{densidade}_{\text{amostra}}}{\text{densidade}_{\text{resina}}} \times 100(\%) \quad (10)$$

$$\text{Volume}_{\text{vazios}} = 100 - (\text{volume}_{\text{reforço}} + \text{volume}_{\text{resina}})(\%) \quad (11)$$

### 3.3.5. Calorimetria Diferencial de Varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associados com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor) e exotérmicos (libertação de calor) [10]. Esta técnica analítica consiste na medição da energia necessária para estabilizar a zero a diferença de temperatura entre o compósito e um material de referência, quando ambos são submetidos a um regime de temperatura constante ou aquecidos a uma taxa controlada. Esclarecendo estes métodos de ensaio, pode-se obter dois tipos de varrimentos, os isotérmicos e os dinâmicos. Nos isotérmicos a amostra é submetida a um regime de temperatura constante, e o fluxo de calor é medido em função do tempo, e nos dinâmicos, a amostra é submetida a um regime controlado de temperatura, a uma razão de aquecimento ou arrefecimento constante, e o fluxo de calor é medido em função da temperatura. Como o intuito deste ensaio era verificar se a cura da resina foi completa e qual a  $T_g$  de cada amostra, foram realizados ensaios dinâmicos a amostras curadas.

Para obter estes resultados é necessário desenvolver protocolos para os diferentes tipos de ensaios pretendidos e, de seguida, colocar nos respetivos locais a amostra referencia (normalmente vazia) e a amostra em estudo no aparelho de DSC (Figura 24). É de grande relevância a correta colocação e centralização dos cadinhos para garantir uma uniforme distribuição térmica.

O equipamento de DSC utilizado foi o modelo Q20 da TA Instruments. As amostras de aproximadamente 10 mg foram colocadas num cadinho de alumínio aquecidas partir dos 25 °C até aos 250 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de azoto sob fluxo constante de 50 mL/min.

De seguida foram arrefecidas até aos 25 °C e novamente aquecidas até aos 250 °C a uma taxa de 10 °C/min.

Esta análise foi realizada com o objetivo de verificar o efeito que o reforço tem na temperatura de transição vítrea e na cura da resina epóxi.

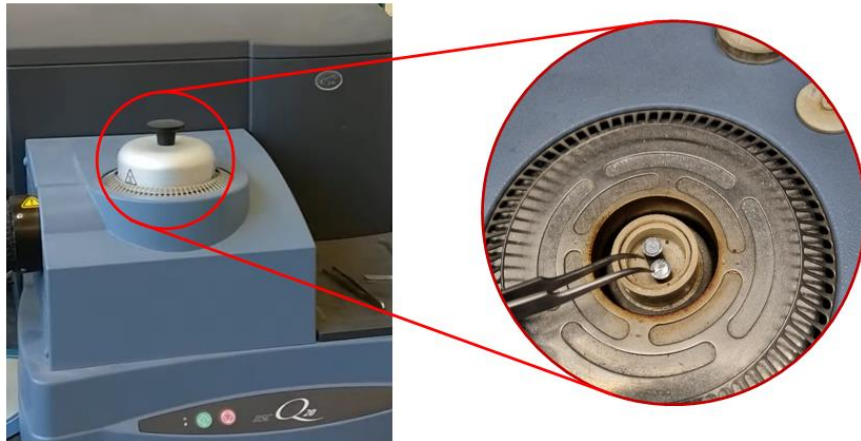


Figura 24 - Equipamento ta Instrument Q20

### 3.3.6. Análise Mecânica Dinâmica

Os ensaios de DMA permitiram uma análise termomecânica, na qual foi possível obter informações sobre propriedades viscoelásticas dos materiais e identificar a temperatura de transição vítrea dos compósitos, avaliando a influência que a temperatura e frequência tem no comportamento termomecânico dos compósitos. Desta forma obteve-se o módulo elástico dinâmico, ou módulo de armazenamento (*storage modulus*), para diferentes temperaturas, e o módulo de perda (*loss modulus*) consoante o aumento da temperatura.

O equipamento utilizado para os testes foi o modelo Q800 da TA Instrument. Os provetes testados, estavam encastrados numa ponta com uma frequência aplicada na ponta oposta (*single cantilever bending*) (Figura 25).

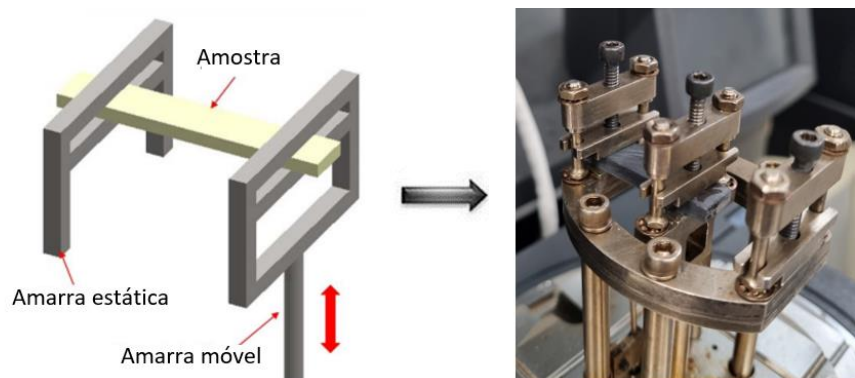


Figura 25 - Esquematização ensaio *Single Cantilever Bending*. Adaptado de [54].

Os ensaios iniciaram a uma temperatura de 30 °C e até aos 150 °C com uma rampa de aquecimento de 2 °C/min. Os ensaios foram feitos para um deslocamento de 0.005 mm a uma frequência de vibração de 1 Hz. É necessário compreender que os valores do módulo de armazenamento,  $E'$ , são referentes a um comportamento elástico, não estático, diferindo dos valores do módulo de *Young*,  $E$ , obtidos por ensaios de tração. Num material considerado viscoelástico a deformação e a tensão, podem relaciona-se pelas seguintes expressões, respetivamente:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \times \sin(\omega t) \quad (12)$$

$$\sigma = \sigma_0 \times \sin(\omega t + \delta) \quad (13)$$

Em que  $\omega = 2\pi f$

Sendo  $f$  a frequência de oscilação da amostra,  $\delta$  a diferença de fase entre a tensão e a deformação.

O módulo de armazenamento,  $E'$ , e o módulo de perda,  $E''$ , representam a energia armazenada (representada pela parte elástica) e a energia dissipada pelo calor (parte viscosa) respetivamente, e são dados pelas seguintes expressões:

$$E' = \frac{\sigma_0}{E_0} \cos(\delta) \quad (14)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{E_0} \sin(\delta) \quad (15)$$

A tangente delta ( $\tan \delta$ ) é a tangente do ângulo de fase e traduz o rácio de perda de elasticidade do material, contando como uma medida de dissipação de energia do próprio material.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (16)$$

### 3.3.7. Tração

Para estes ensaios foi usada a máquina universal para ensaios de tração (Instron 5900R) (Figura 26), usando uma velocidade de extensão de 1mm/min e uma célula de carga de 5kN. Foram testados até à rotura 5 provetes de cada uma das séries seguindo a norma ISO 527-2. Com estes ensaios obtiveram-se as curvas de tensão/deformação para cada série. Estas curvas permitiram obter o valor da tensão de rotura, bem como o módulo de elasticidade e a deformação na rotura. O módulo de elasticidade foi obtido através do declive da parte reta da curva tensão/deformação através da equação (17). A tensão de rotura e a deformação na rotura obtém-se por leitura direta dos resultados obtidos nos ensaios.

$$E = \frac{\sigma(\varepsilon)}{\varepsilon} \quad (17)$$



Figura 26 - Equipamento de tração - Instron 5900R

Após a obtenção do gráfico de tensão/deformação do material é possível verificar as propriedades mecânicas dos materiais, como é o caso da ductilidade. Na Figura 27 podemos observar o gráfico de um material frágil que é caracterizado por possuir elevadas tensões de rotura, porém baixas deformações, sendo que para o material dúctil é caracterizado por possuir baixa tensão de rotura e deformação elevada. Conhecendo a natureza do material em estudo, era expectável um comportamento frágil por parte da resina e do compósito.

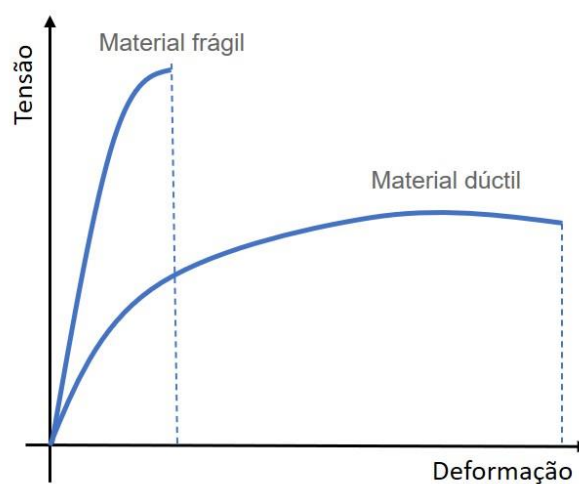


Figura 27 - gráfico tensão-deformação de material dúctil e frágil. Retirado de [55].

Em relação aos provetes, estes tinham a geometria conforme a Figura 28 com 190 mm de comprimento e 10 x 4 mm na zona de ensaio com um distanciamento fixo entre amarras de 115 mm. Contudo, ao realizar o ensaio, para cada provete foi individualmente medida a espessura e a largura da área de ensaio (área transversal).



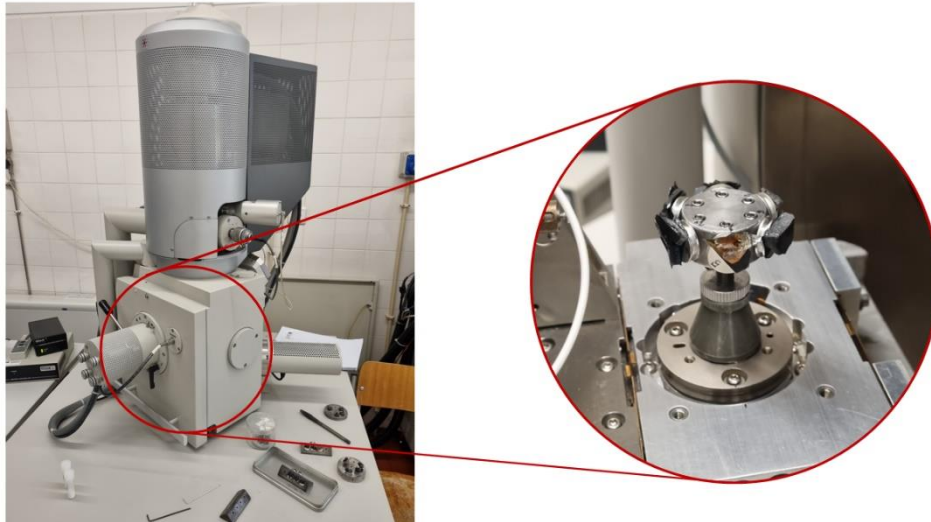
Figura 28 - Provetes tração resina epóxi e compósitos resina epóxi e MWCNT

### **3.3.8. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)**

Os níveis de dispersão dos reforços nos compósitos de epóxi foram avaliados utilizando microscopia eletrônica de varrimento (SEM). Este permite o estudo e análise de características morfológicas estruturais e da topografia da superfície das microestruturas. A apresentação característica da imagem tridimensional da amostra é o resultado da grande profundidade de campo deste equipamento. No SEM, um feixe de elétrons altamente focado percorre a superfície das amostras ponto por ponto, linha a linha. Os elétrons secundários ou retrodifundidos pela amostra são detetados por detetores de elétrons, sendo este sinal tratado de forma a criar uma imagem. O SEM possui vários componentes que são essenciais para o seu funcionamento, como o canhão de elétrons, que produz e acelera elétrons até à amostra. Para que os elétrons se propagem sem que ocorra dispersão é necessário criar vácuo ao longo da coluna. Cada SEM possui um conjunto de lentes, para permitir que o feixe de elétrons seja focado na amostra. Para fazer isso, recorre-se a um campo eletrostático ou eletromagnético. As lentes condensadoras são aquelas que convergem e colimam o feixe de elétrons, controlando a dimensão da sonda. As lentes objetivas são aquelas que dirigem o foco de elétrons para o local a analisar na amostra. Uma escolha apropriada de lentes resulta na redução do diâmetro do feixe de elétrons na amostra e, conseqüentemente, uma melhoria na resolução da imagem, pois são usadas para focar e definir o feixe. O sistema

de varrimento permite que seja formada uma imagem da amostra. Para tal, como já referido, o feixe de elétrons faz o varrimento da amostra horizontalmente em direções perpendiculares (X e Y). na Figura 29 podemos observar a disposição dos componentes no equipamento de SEM [56].

Figura 29 - Esquemática do SEM. Retirado de [57].



Os resultados deste ensaio foram realizados examinando as superfícies de fratura das amostras que foram fraturadas utilizando azoto líquido para facilitar a fratura dos compósitos rígidos e obter fraturas “limpas” sem alongamento dos material.

Estas amostras foram colocadas no suporte específico para o equipamento de SEM para a sua colocação câmara de vácuo conforme a Figura 30.

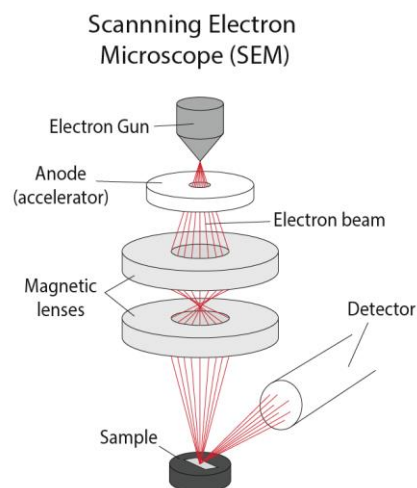


Figura 30 - Suporte de amostras do SEM

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Caracterização morfológica dos reforços

Previamente ao estudo da formulação dos compósitos, e com o intuito de conhecer melhor as características e propriedades dos reforços a serem utilizados, foi analisada a sua morfologia através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varrimento (para as SCF) e espectroscopia de Raman (para as SCF e MWCNT).

#### 4.1.1. Microscopia ótica

O estudo das características morfológicas das SCF foi efetuado através de microscopia ótica. Iniciou-se o estudo com a medição dos comprimentos das SCF, no qual foram analisadas cerca de 50 imagens (Figura 31) utilizando um objetiva com uma aplicação de 6x. A análise estatística com o comprimento médio e a sua distribuição está representada no histograma da Figura 32

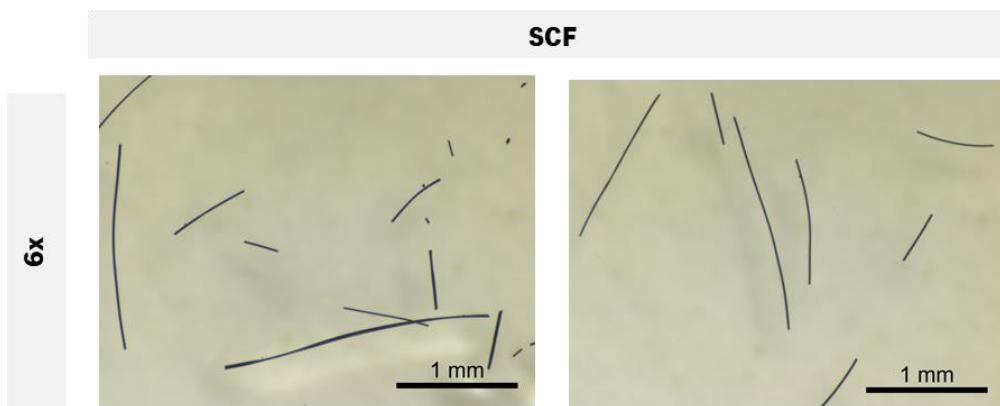


Figura 31 – Imagens de microscopia ótica das SCF

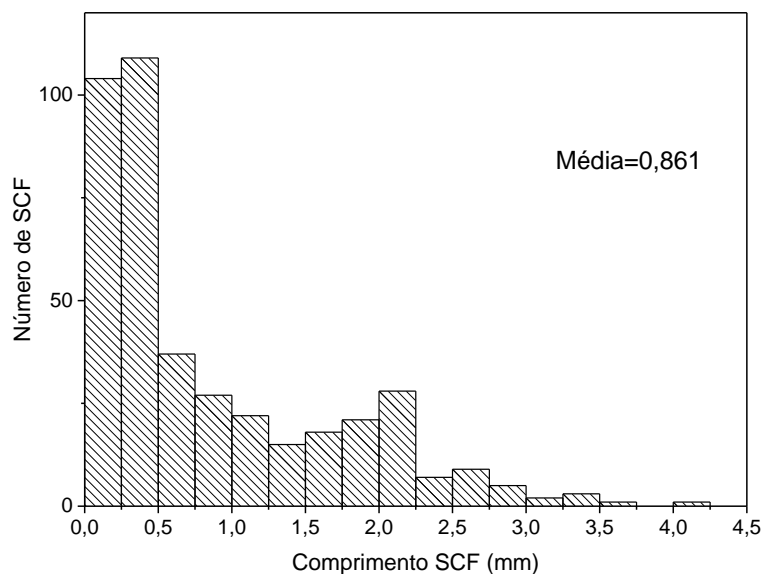


Figura 32 - Distribuição dos comprimentos das SCF

Através da análise estatística verificou-se que as SCF apresentam um comprimento médio de 0.86 mm e uma distribuição tendencial para comprimentos inferiores a 0.5 mm.

A análise do diâmetro das SCF foi também efetuada através de microscopia ótica, onde, foram obtidas cerca de 100 imagens, utilizando uma objetiva com uma ampliação de 20x (Figura 33). Foram efetuadas várias medições do diâmetro ao longo de cada fibra e a distribuição destes diâmetros está representada na Figura 34.

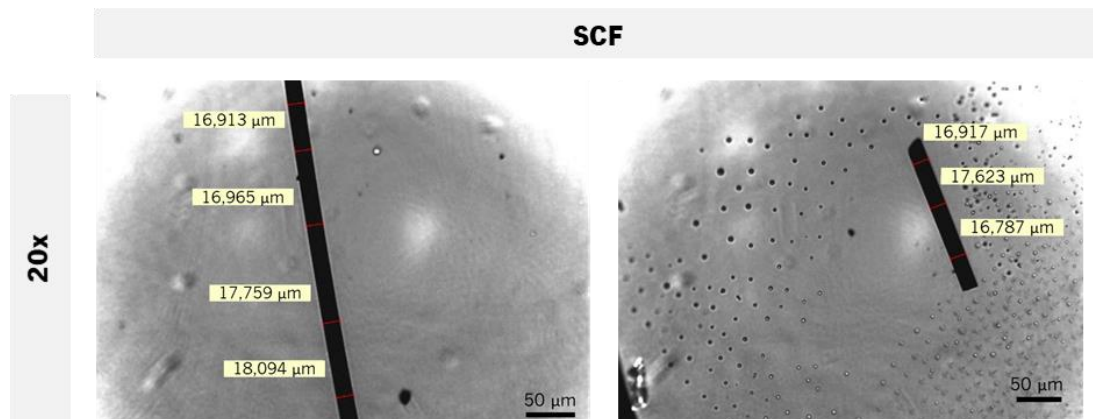


Figura 33 - Microscopia ótica das SCF

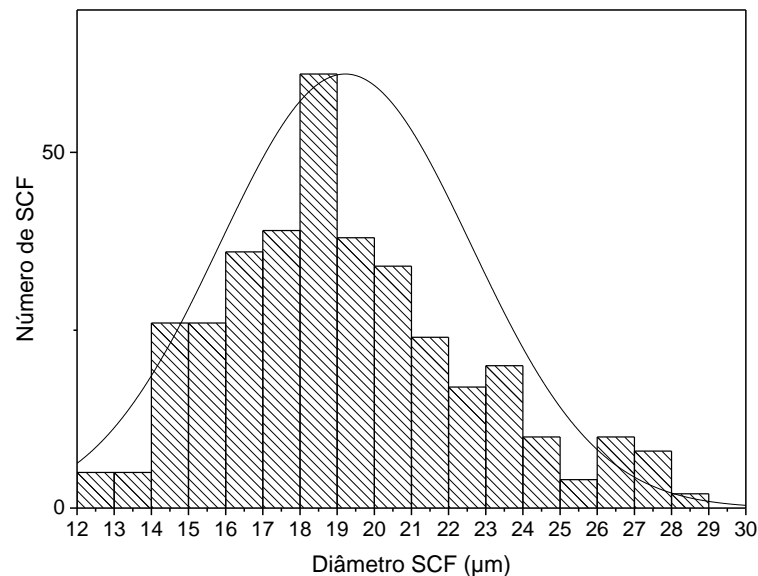


Figura 34 - Distribuição dos diâmetros das SCF

As SCF apresentaram um diâmetro médio de 19.22 μm e uma distribuição tendencial para diâmetros entre 18 e 19 μm. Esta distribuição média dos valores do diâmetro das SCF torna-se importante e necessária para a determinação e ajuste das condições experimentais para a dispersão deste reforço na matriz. Uma vez que o método de dispersão utilizado foi o moinho de 3 rolos, o espaçamento mínimo entre rolos escolhido foi de 30 μm. Desta forma é garantida a integridade morfológica deste reforço, favorecendo também as propriedades finais dos compósitos.



#### 4.1.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) permite obter imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Para este ensaio foi analisada a superfície das SCF para completar a sua caracterização morfológica. Foram obtidas imagens com ampliações de 1000x, 5000x, 15000x, 50000x e 100000x (Figura 35).

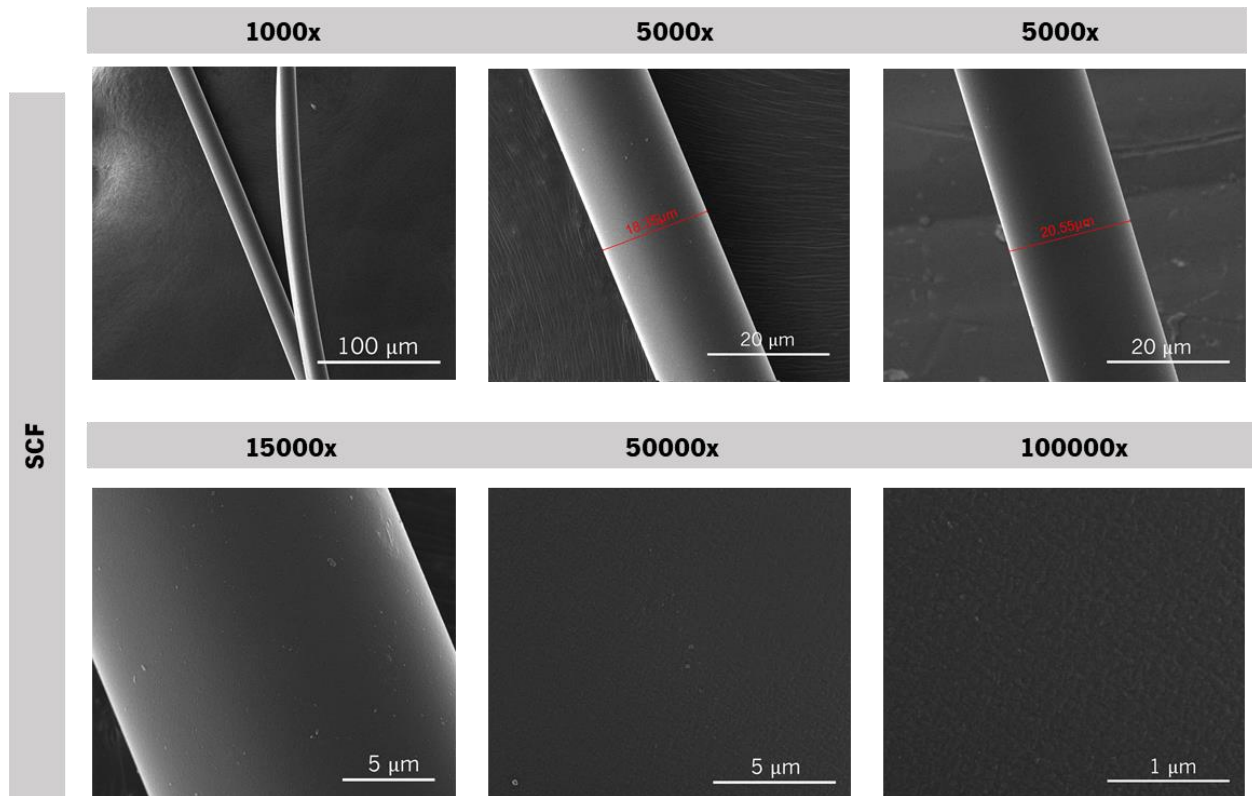


Figura 35 - Imagens SEM das SCF

Como é visível na Figura 35, a superfície das SCF apresentam uma natureza extremamente lisa. Este baixo nível de rugosidade pode limitar a adesão entre as SCF e da matriz de resina epóxi. Alguns estudos recorrem à modificação estrutural da superfície das SCF para contrariar este efeito, como é o caso de Borisov *et al.* [58] onde foi utilizado um feixe iónico para aumentar a porosidade ao longo das fibras e, deste modo, aumentar a aderência entre superfícies através da criação de uma camada rugosa. Neste trabalho não foi efetuado qualquer tipo de tratamento superficial às SFC, estas foram utilizadas tal como recebidas pelo fornecedor. A sua interface e adesão à matriz de resina epóxi será posteriormente avaliada através desta técnica de caracterização

### 4.1.3. Espectroscopia Raman

Os reforços de SCF e MWCNT foram analisados por espectroscopia de Raman. Os espectros de Raman, ilustrados Figura 36, foram obtidos utilizando um microscópio equipado com um laser com um comprimento de onda de 532  $\mu\text{m}$ .

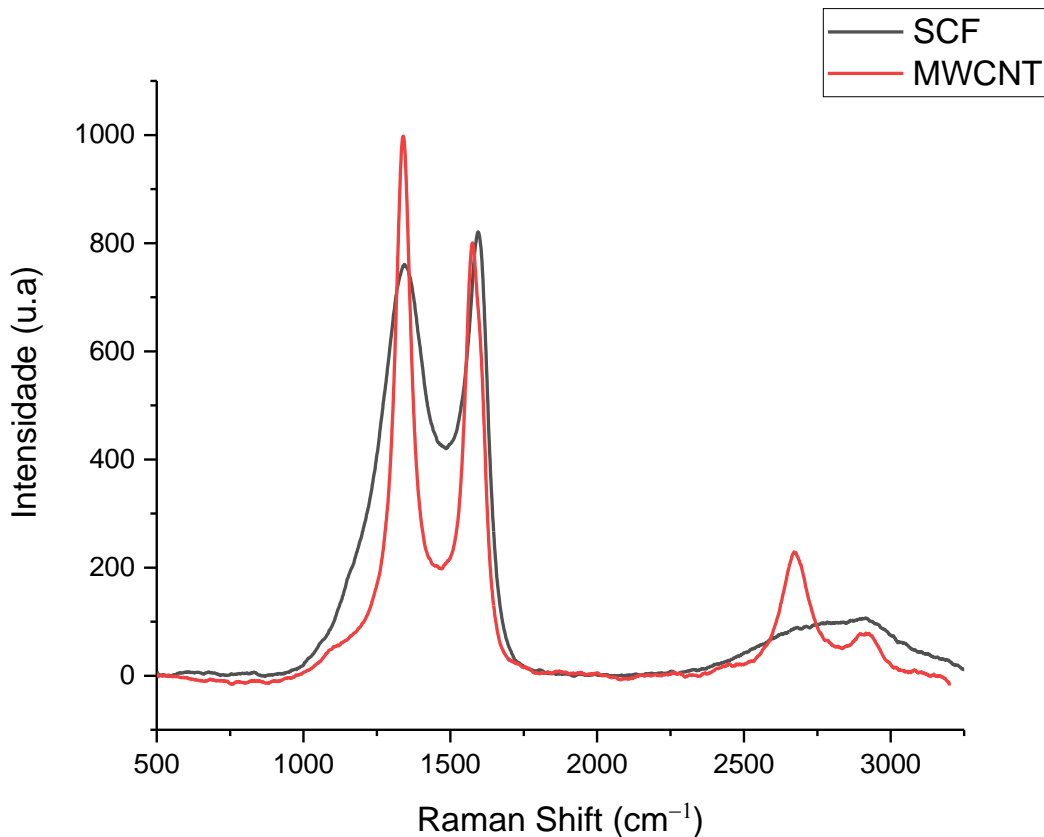


Figura 36 - Espectroscopia de Raman de SCF e MWCNT

A espectroscopia Raman é uma técnica útil para a caracterização de materiais baseados em grafeno. Através da Figura 36 observa-se que os espectros dos reforços analisados revelam três picos principais para os MWCNT, que correspondem à banda D, G e 2D. A primeira banda, perto de 1340  $\text{cm}^{-1}$  (banda D), deve-se à presença de desordem e defeitos na rede hexagonal de carbono  $\text{sp}^2$ . O segundo pico a cerca de 1575  $\text{cm}^{-1}$  (banda G) está relacionado com vibração no plano de átomos de carbono  $\text{sp}^2$  (do plano grafitico). Por fim, o pico perto dos 2700  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à banda 2D e está associado à estrutura  $\text{sp}^2$ , sendo considerada um “overtone” da banda D. No caso do grafeno esta banda dá informação sobre o número de camadas empilhadas no grafeno, podendo este ser determinado pela forma, largura e posição dos picos [59]. A razão da banda D e da banda G ( $I_D/I_G$ ) foi calculada, tendo sido de  $1.22 \pm 0.07$ . A relação entre estes picos tem sido utilizada como método para analisar as perturbações (ou defeitos) na estrutura grafitica causadas, por exemplo, pela modificação química covalente,

ondulações, extremidades e impurezas. Além disso, em SWNCT o pico D revela uma intensidade mais fraca (relativo à banda G) para a conformação em zig-zague e uma intensidade mais forte para conformação do tipo armchair. Com estes dados pode-se prever o tipo de condutividade dos SWCNT, já que estes tem um comportamento metálicos no caso de terem uma estrutura com conformação de armchair e prevê-se que todas as outras estruturas sejam semicondutoras [16].

As SCF apresentam uma banda D menos intensa (relativamente à banda G) que os MWCNT, com o pico perto de  $1350\text{ cm}^{-1}$  e uma banda G com um pico a cerca dos  $1598\text{ cm}^{-1}$ . A razão da banda D e da banda G ( $I_D/I_G$ ) foi também calculada, tendo sido de  $0.920\pm 0.009$ . Tal como os MWCNT, também as SCF apresentam um “overtone” da banda D (Banda 2D), contudo a banda é mais larga e a intensidade é menor, mostrando ter uma estrutura grafitica menos perfeita e organizada do carbono. Esta conclusão é também reforçada pela largura dos pico D e G, ambos largos e coalescentes.

## 4.2. Compósito com Fibras de Carbono

Os compósitos de resina epóxi e SCF analisados através das técnicas de caracterização de condutividade elétrica, densidades, calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e análise mecânica dinâmica (DMA). Algumas destas amostras foram ainda analisadas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM).

### 4.2.1. Caracterização Elétrica – Ensaio de Resistividade

A caracterização da condutividade elétrica dos compósitos de SCF foi efetuada através da determinação da sua resistividade elétrica. Amostras com diferentes percentagens de incorporação de reforço na matriz foram analisadas, sendo que para cada uma, foram testados 3 provetes.

A Tabela 4 apresenta os valores medidos e respetivos desvios da resistividade e da condutividade elétrica de cada compósito de SCF bem como da matriz de resina epóxi (referência).

Tabela 4 - Resistividade e condutividade dos compósitos de SCF

Amostra	Resistividade elétrica ( $\Omega.cm$ )	Condutividade elétrica [ $(\Omega.cm)^{-1}$ ]
Epóxi	$3.95E+12 \pm 1.41E+12$	$2.84E-13 \pm 9.11E-14$
Epóxi/2 wt.% SFC	$1.84E+12 \pm 5.62E+11$	$6.16E-13 \pm 1.99E-13$
Epóxi/4 wt.% SFC	$3.48E+12 \pm 1.38E+12$	$3.41E-13 \pm 1.41E-13$
Epóxi/6 wt.% SFC	$4.95E+12 \pm 1.28E+12$	$2.17E-13 \pm 5.88E-14$
Epóxi/8 wt.% SFC	$2.87E+06 \pm 5.00E+03$	$3.49E-07 \pm 5.0E-10$
Epóxi/10 wt.% SFC	$9.12E+06 \pm 1.07E+07$	$8.64E-07 \pm 5.38E-07$
Epóxi/15 wt.% SFC	$1.50E+06 \pm 1.32E+06$	$3.07E-06 \pm 2.12E-06$
Epóxi/20 wt.% SFC	$1.25E+05 \pm 5.00E+02$	$1.50E-06 \pm 5.00E-09$
Epóxi/25 wt.% SFC	$5.84E+06 \pm 4.76E+06$	$5.10E-07 \pm 4.16E-07$
Epóxi/30 wt.% SFC	$3.56E+07 \pm 7.23E+06$	$2.93E-08 \pm 5.94E-09$
Epóxi/35 wt.% SFC	$7.78E+08 \pm 1.30E+07$	$1.29E-09 \pm 2.5E-11$
Epóxi/40 wt.% SFC	$5.87E+07 \pm 6.87E+07$	$1.08E-07 \pm 1.08E-07$
Epóxi/45 wt.% SFC	$3.10E+06 \pm 2.43E+06$	$8.38E-07 \pm 6.57E-07$
Epóxi/50 wt.% SFC	$5.62E+05 \pm 1.06E+05$	$1.84E-06 \pm 3.48E-07$

Utilizando os resultados experimentais apresentados na tabela, podemos elaborar um gráfico que melhor representa o limiar de percolação elétrica destes materiais compósitos (Figura 37).

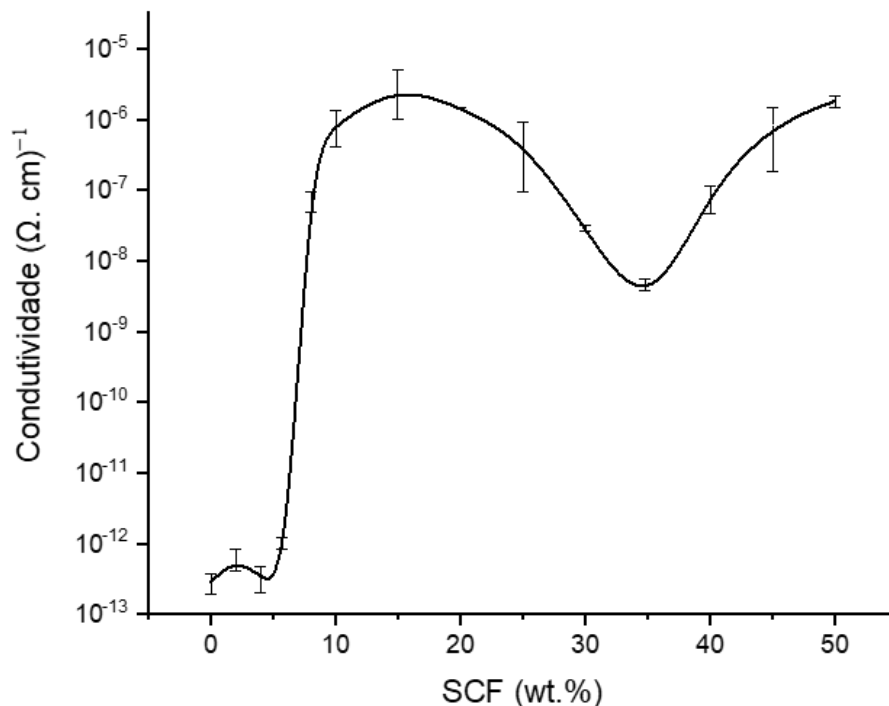


Figura 37 - Condutividade elétrica em função da percentagem de incorporação de SCF (wt.%)

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4, pode-se constatar que os valores de condutividade elétrica para as amostras de SCF oscilam entre  $2.17E-13 (\Omega. cm)^{-1}$  e  $3.07E-06 (\Omega. cm)^{-1}$ , sendo que a resina sem adição de reforços obteve uma condutividade de  $2.84E-13 (\Omega. cm)^{-1}$ . Considerando estes valores de condutividade elétrica tabelados com a informação na Figura 20, onde é apresentado um esquema com a gama de valores típicos de condutividade elétrica e a sua classificação, conclui-se que as formulações em estudo apresentam um comportamento elétrico do tipo isolador e semicondutor.

Através da Figura 37, onde é representada a percolação elétrica dos compósitos, verifica-se que para percentagens de incorporação inferiores a 6 wt.%, o compósito tem um comportamento isolador semelhante ao da matriz. Contudo, a partir de concentrações de 8 wt.%, temos o desenvolvimento da percolação elétrica, a partir da qual o compósito tem um comportamento de semicondutor. O valor de condutividade elétrica mais elevado é alcançado para os compósitos com 15 wt.%, à qual, a contínua adição de reforço tem um efeito adverso com o decréscimo da condutividade elétrica até à percentagem de incorporação de 35 wt.%. Este resultado pode estar relacionado com a grande quantidade de reforço incorporado na matriz resultando numa má dispersão na matriz ou formação de aglomerados e vazios na amostra. Contudo a partir desta percentagem de incorporação até aos 50 wt.% a condutividade

aumenta. Isto pode ser causado pelo volume de SCF presente no compósito ser tão elevado face ao da matriz de resina que, embora possa haver má dispersão ou aglomerados, prevaleça o aumento da condutividade elétrica devido ao caráter condutor do reforço, uma vez que a razão reforço/matriz é muito elevada. Outros estudos [60], também de condutividade elétrica de compósitos com SCF, relatam efeitos semelhantes com percolação elétrica a partir de 10 wt.%. Porém, para o mesmo estudo, as fibras foram trituradas e utilizadas num outro conjunto de amostras e a percolação aumentou para os 25 wt.%, concluindo que a condutividade elétrica deste reforço depende fortemente do seu comprimento. Além disso, existe relatos [61] que o método de processamento dos compósitos e o aumento do reforço na matriz resulta numa diminuição do comprimento médio das fibras, diminuindo desta forma sua a condutividade elétrica.

#### 4.2.2. Ensaio de Determinação de Densidade

Para a determinação dos vazios e a concentração real de SCF, foram realizados ensaios de densidade para as amostras de 2, 6, 10, 15, 25, 30, 35, 40 e 50 wt.%. Com este ensaio obtiveram-se os resultados da Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados dos ensaios de densidade para os compósitos de SCF - Volume vazios (%)

Amostra	Volume Fibra (%)	Volume Resina (%)	Volume Vazios (%)
Epóxi	/	101.12	-1.12
Epóxi/2 wt.% SFC	0.11	102.81	-2.92
Epóxi/6 wt.% SFC	1.34	101.28	-2.61
Epóxi/10 wt.% SFC	3.2	99.15	-2.36
Epóxi/15 wt.% SFC	6.03	96.27	-2.3
Epóxi/25 wt.% SFC	8.76	94.39	-3.15
Epóxi/30 wt.% SFC	13.25	89.93	-3.18
Epóxi/35 wt.% SFC	10.26	93.03	-3.29
Epóxi/40 wt.% SFC	16.57	87.04	-3.61
Epóxi/50 wt.% SFC	21.35	80.29	-1.64

Utilizando os resultados experimentais apresentados na tabela, podemos elaborar um gráfico que representa o volume de vazios em função das diferentes concentrações de SCF (Figura 38).

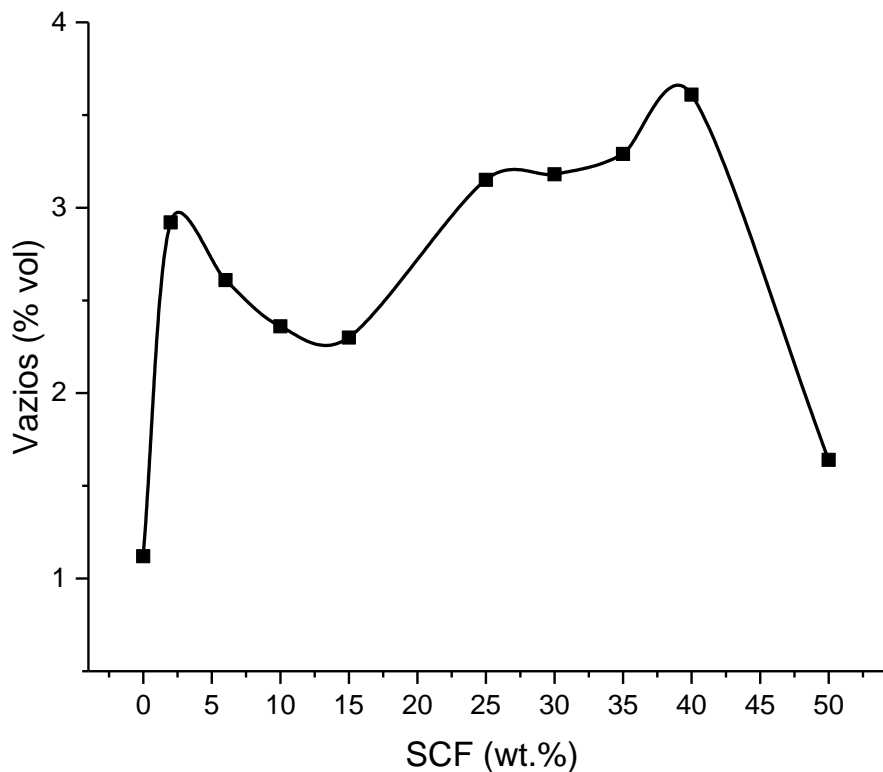


Figura 38 - Volume de vazios em função da percentagem de incorporação de SCF (wt.%)

Verifica-se que a adição de reforço na matriz tende a causar um aumento de vazios. Foi obtido para a percentagem de incorporação de SCF de 50 wt.% o menor volume de vazios, aproximando-se do valor apresentado para a matriz. Contudo, para as percentagens de incorporação compreendidas entre 25 e 45 wt.% obtém-se a maior percentagem de volume de vazios com valores entre 3 e 3.5%. Estes valores podem justificar os resultados obtidos nos ensaios de condutividade elétrica, onde se verifica uma diminuição significativa de condutividade para este intervalo de concentrações de SCF. Os compósitos com percentagens de incorporação do reforço de 10 e 15 wt.% apresentam o menor volume de vazios a seguir aos 50 wt.%. O efeito dos vazios na utilização de SCF numa matriz polimérica já foi estudado [61]. Nesse trabalho os autores reportam que o aumento do conteúdo de fibras no compósito aumenta o volume de vazios resultando na deterioração das propriedades mecânicas do compósito. Além disso os autores apresentam uma relação entre a diminuição do comprimento das fibras durante o processamento com a incorporação de maior quantidade de reforço devido à deterioração da integridade morfológica, que resultou no aumento de vazios.

O ensaio de densidades permite também determinar a percentagem de incorporação real de SCF presente nos compósitos. Os valores das percentagens de incorporação e de perda de reforço durante o processamento encontram-se apresentados na seguinte tabela.

Tabela 6 - Resultados dos ensaios de densidade para os compósitos de SCF - Concentração de SCF

Amostra	Concentração real (%)	Perda de reforço (%)
Epóxi/2 wt.% SFC	0.14	93.0
Epóxi/6 wt.% SFC	1.76	70.7
Epóxi/10 wt.% SFC	4.21	57.9
Epóxi/15 wt.% SFC	7.84	47.7
Epóxi/25 wt.% SFC	11.19	55.2
Epóxi/30 wt.% SFC	16.68	44.4
Epóxi/35 wt.% SFC	13.02	62.8
Epóxi/40 wt.% SFC	20.55	48.6
Epóxi/50 wt.% SFC	26.54	46.9

A Figura 39 representa diferença entre a percentagem de incorporação teórica e real de SCF no compósito.

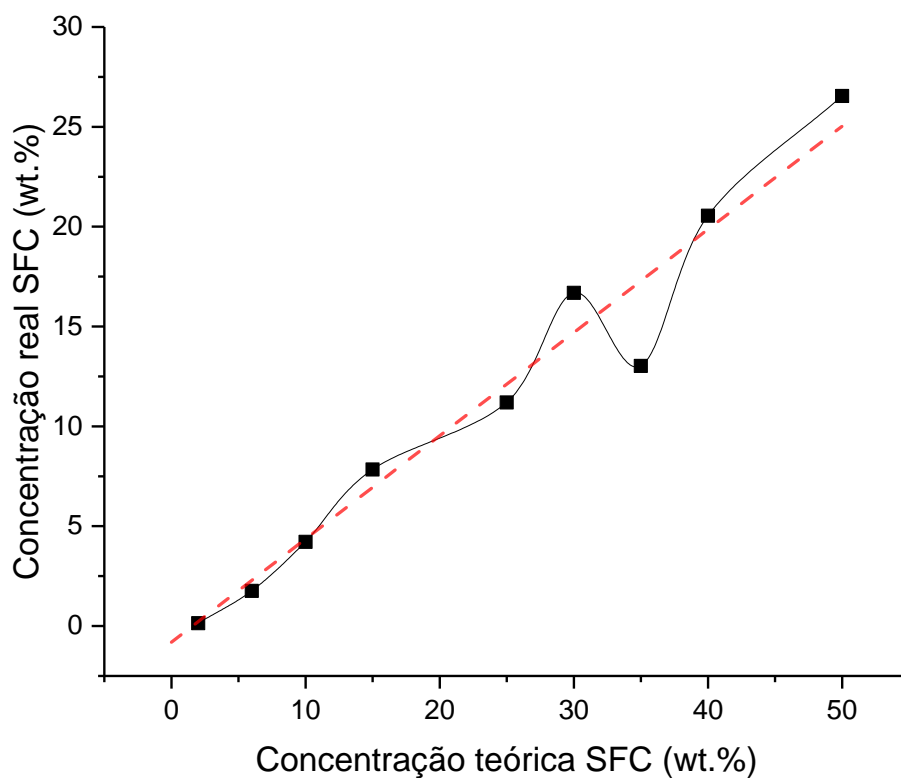


Figura 39 - Concentração real em função da concentração teórica de SCF



Verifica-se que para todas as concentrações existe uma perda de reforço sempre superior a 44%. Esta perda tem tendência a ser reduzida com a adição de reforço. Para a amostra de 35 wt.%, este valor desvia-se da tendência, sendo das formulações com maior perda de reforço. A amostra de 15 wt.% de SCF tem a melhor relação entre vazios e perda de reforço para o processamento.

### 4.2.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) tem como objetivo analisar as propriedades térmicas dos compósitos. Os compósitos de SCF foram analisados por DSC e comparados com a matriz (referência). As amostras foram submetidas a 3 ciclos diferentes de aquecimento e arrefecimento. Inicialmente, a amostra é aquecida (1º ciclo) e, de seguida, arrefecida até à temperatura ambiente (2º ciclo). Por fim, é novamente aquecida no último ciclo (3º ciclo). O foco desta análise foi verificar o efeito da percentagem de incorporação de reforço na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da matriz. Os resultados estão representados nas Figura 41, 41 e 42.

#### 1º Ciclo (aquecimento)

Nesta primeira etapa, as amostras foram submetidas a um aquecimento até à temperatura de 250 °C. Os resultados encontram-se representados na Figura 40.

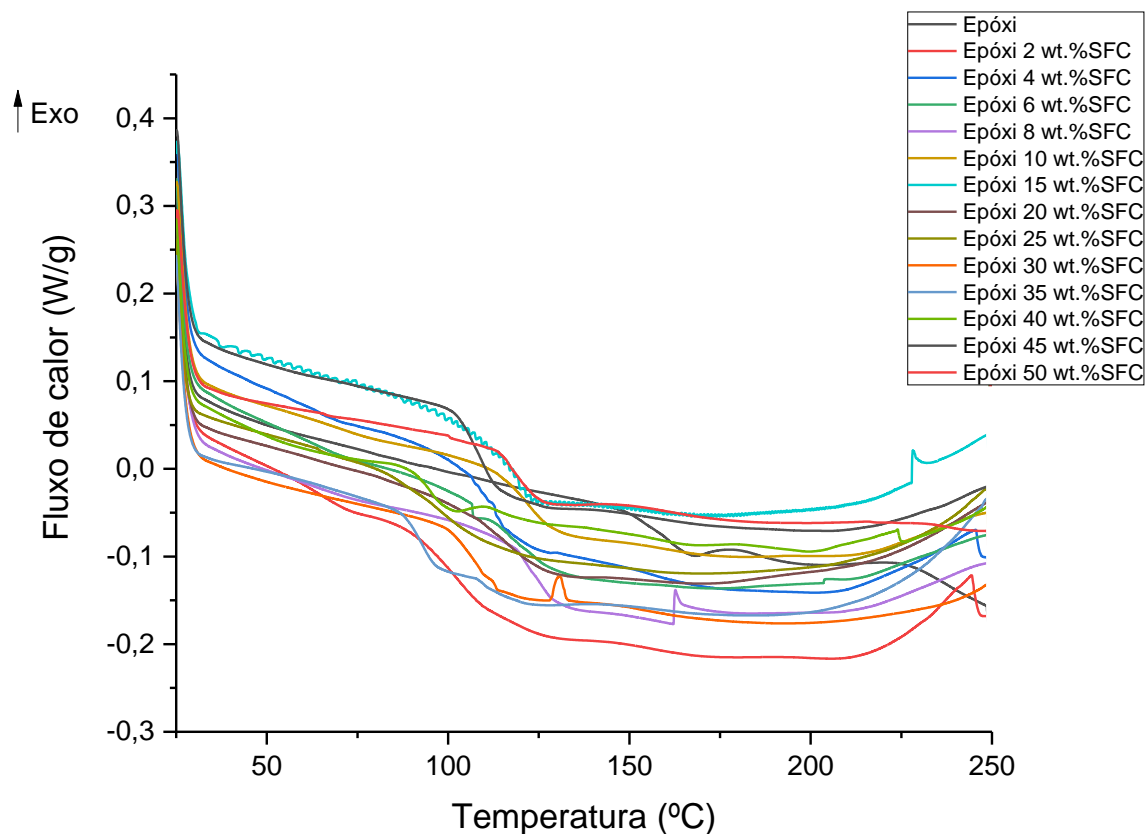


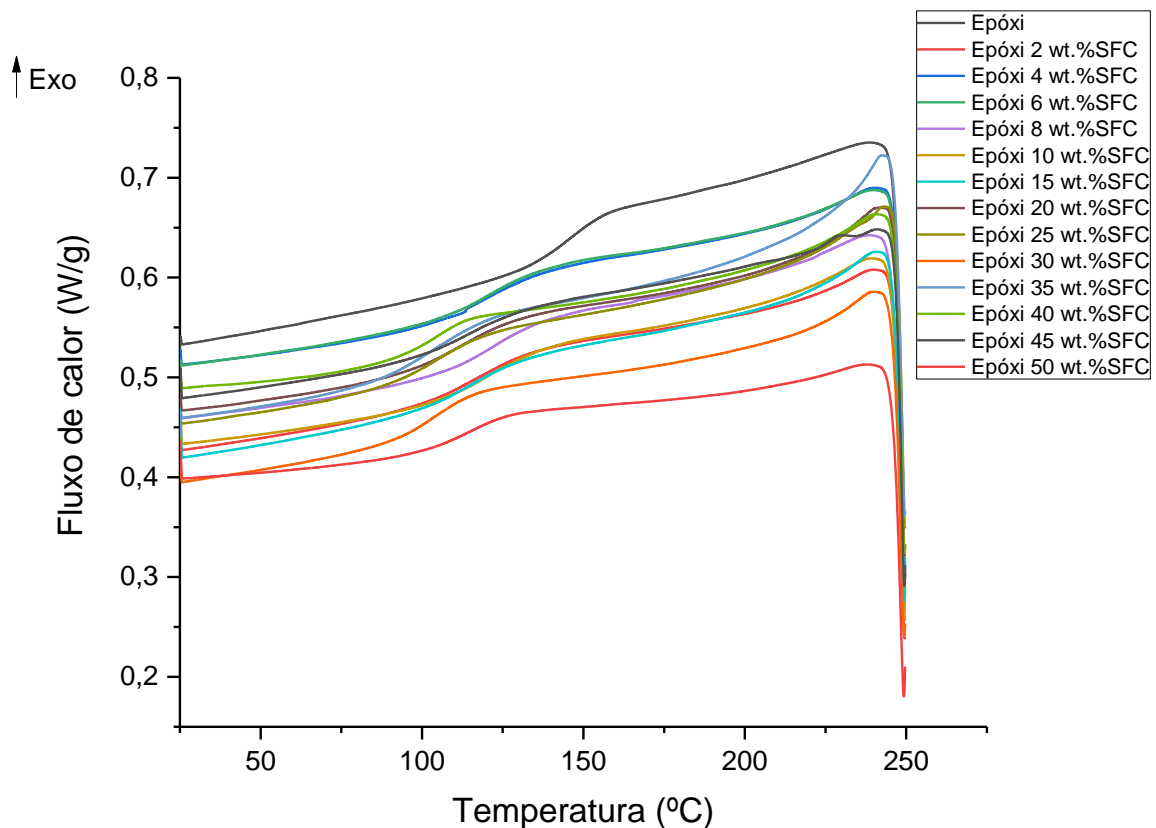
Figura 40 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 1º ciclo das amostras de SFC

Através da figura é possível observar transições correspondentes à  $T_g$  e informações do histórico térmico da resina, bem como transições exotérmicas acima dos 125 °C, possivelmente associado a uma cura incompleta do compósito [62]. Estudos reportados na literatura [63], mostram que a presença de fibras de carbono em epóxi curado por anidrido provoca uma restrição do movimento molecular e a presença de grupos funcionais na superfície da fibra atua para reduzir a densidade de reticulações próxima dessa superfície. Contudo, estas reações também podem estar associadas a tensões residuais que, após a  $T_g$ , como há maior mobilidade das cadeias poliméricas, relaxam libertando energia que origina pequenos picos exotérmicos. Estas reações exotérmicas foram evidentes para todas as amostras no primeiro ciclo de aquecimento. Este efeito é mais significativo para percentagens de incorporação de reforço mais elevadas, nomeadamente a partir de 30 wt.%.

### 2º Ciclo (arrefecimento)

Sequencialmente, as amostras foram sujeitas a um ciclo de arrefecimento (Figura 41), onde mostraram um desempenho muito semelhante entre si.

Figura 41 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 2º ciclo das amostras de SFC



### 3º Ciclo (aquecimento)

Por fim, as amostras foram submetidas a um 3º ciclo de aquecimento novamente até ao 250 °C. Os resultados estão representados na Figura 42.

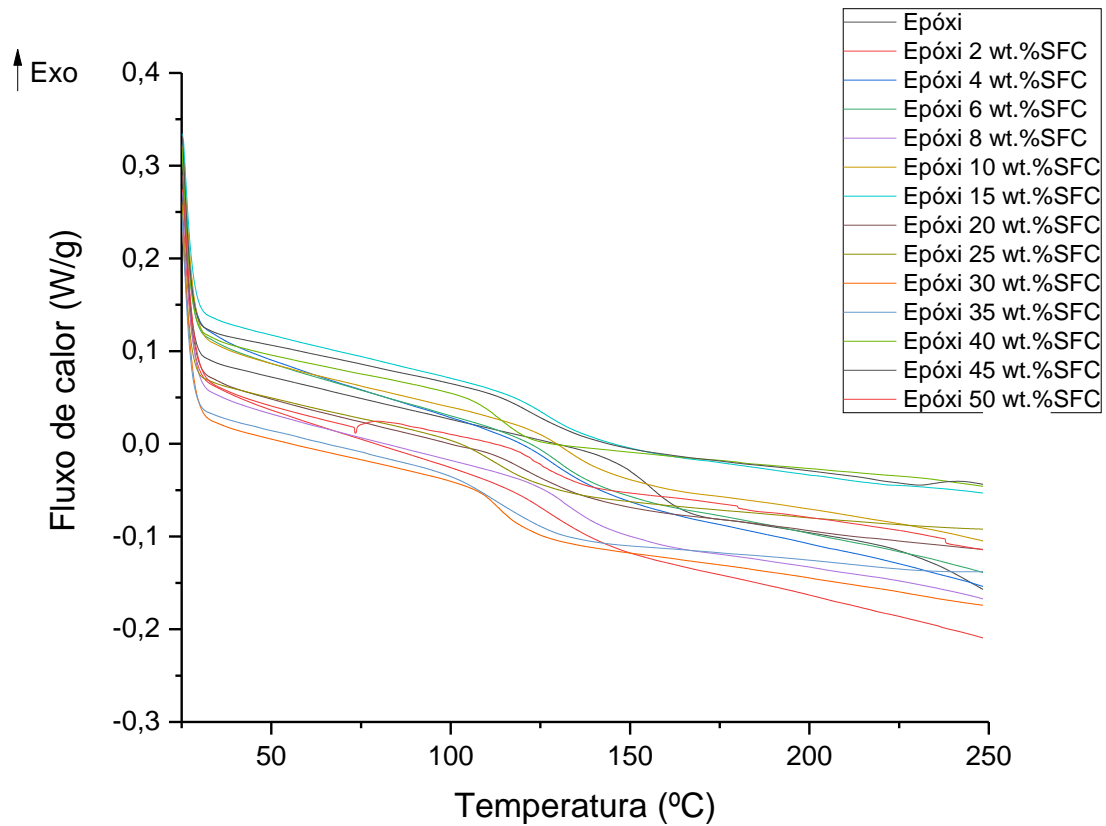


Figura 42 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 3º ciclo das amostras de SFC

Analisando a Figura 42, verifica-se que, neste 3º ciclo de aquecimento não se identificam picos exotérmicos, o que indica que todo o histórico térmico foi eliminado após o primeiro ciclo de aquecimento. Na tabela 7 estão representados os valores da  $T_g$  calculados para o 1º e 3º ciclo (aquecimento).

Tabela 7 - Resultados da temperatura de transição vítrea para o 1º e 2º aquecimento

Amostra	T <sub>g</sub> (°C) (1° Aquecimento)	T <sub>g</sub> (°C) (2° Aquecimento)
Epóxi	159.5 ± 0.9	156.4 ± 1.1
Epóxi/2 wt.% SFC	100.3 ± 3	125.6 ± 1.2
Epóxi/4 wt.% SFC	112.5 ± 1.8	129.5 ± 0.9
Epóxi/6 wt.% SFC	114.1 ± 5.5	128.2 ± 1.5
Epóxi/8 wt.% SFC	122.7 ± 1.1	131.8 ± 1.2
Epóxi/10 wt.% SFC	122.7 ± 1	131.7 ± 0.4
Epóxi/15 wt.% SFC	114.5 ± 4	127.1 ± 2.6
Epóxi/20 wt.% SFC	114 ± 0.9	120.6 ± 0.5
Epóxi/25 wt.% SFC	103.9 ± 5.6	114.3 ± 2.3
Epóxi/30 wt.% SFC	104.5 ± 3.9	113.1 ± 0.5
Epóxi/35 wt.% SFC	94 ± 2.1	113.1 ± 0.5
Epóxi/40 wt.% SFC	94.4 ± 0.5	112.3 ± 1.5
Epóxi/45 wt.% SFC	105.5 ± 2.3	121.5 ± 1.1
Epóxi/50 wt.% SFC	117.6 ± 18	125.3 ± 11.6

Utilizando os dados desta tabela podemos formular um gráfico (figura 43) que melhor represente visualmente a tendência da T<sub>g</sub> para os dois aquecimentos.

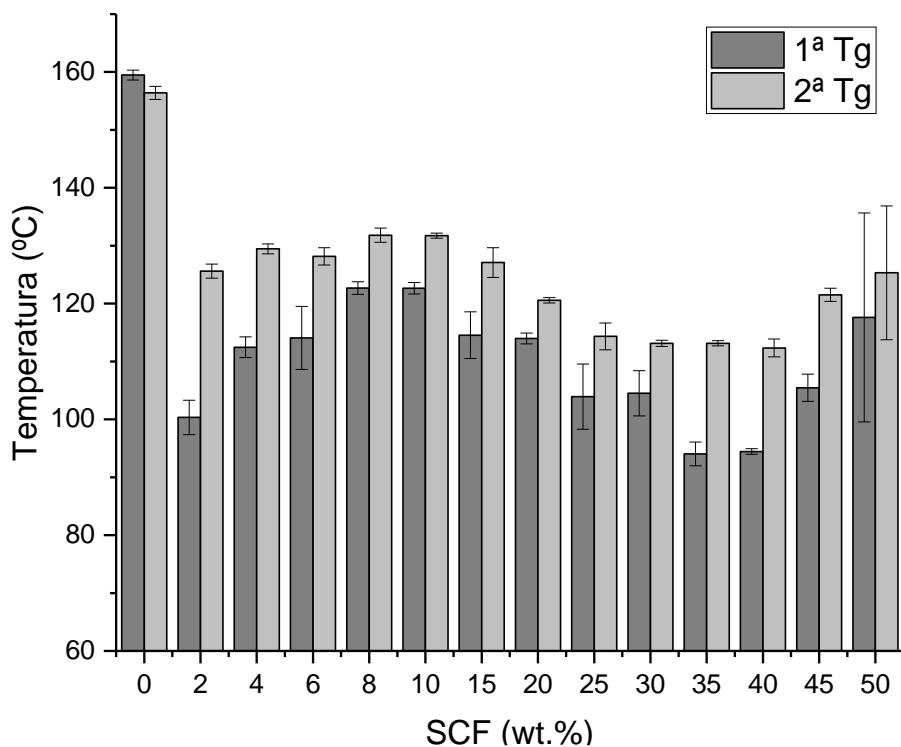


Figura 43 - Resultados da temperatura de transição vítrea para o 1º e 2º aquecimento

Para ambos os aquecimentos, podemos concluir que qualquer percentagem de incorporação de reforço, diminui a  $T_g$  do compósito quando comparado com a matriz. Este comportamento está de acordo com estudos reportados na literatura, onde é apresentado mesmo efeito para materiais compósitos com base no carbono [46]. Comparando as temperaturas para os dois ciclos diferentes, podemos inferir que o segundo aquecimento apresenta um valor de  $T_g$  maior. Contudo, para ambos, estas temperaturas seguem um comportamento tendencial, o qual aumenta até a percentagem de incorporação de 10 wt.% e, de seguida, diminui até aos 35 wt.%. A partir deste ponto volta a aumentar para as restantes percentagens de incorporação. Este efeito pode ser justificado pelas mesmas razões referidas anteriormente no primeiro aquecimento. Além disso, complicações no processamento ou má dispersão também podem condicionar esta diminuição da  $T_g$ .

#### 4.2.4. Análise Mecânica Dinâmica

Os ensaios de DMA foram realizados para todos os compósitos de SCF e comparados com a matriz (referencia). Os módulos de armazenamento das amostras em função da temperatura bem como e as curvas da  $\tan(\delta)$  estão representadas na Figura 44 e 45, respetivamente.

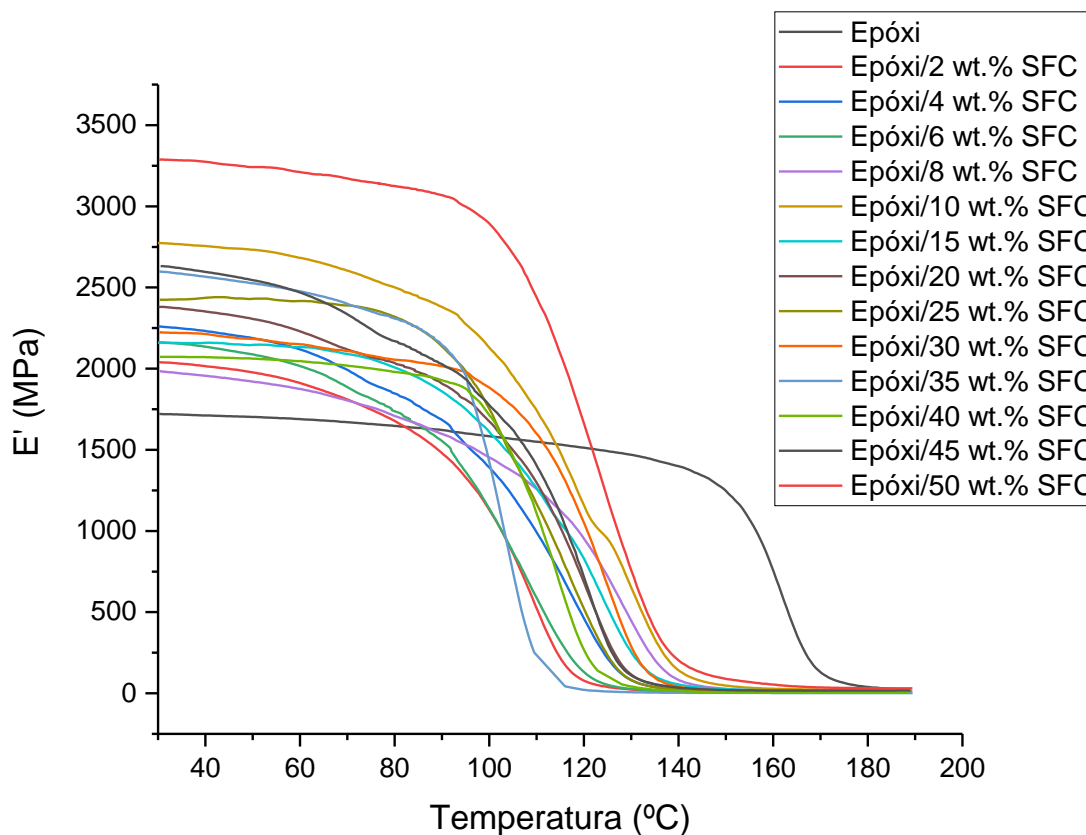


Figura 44 - Módulo de armazenamento em função da temperatura para o epóxi e os compósitos de SCF

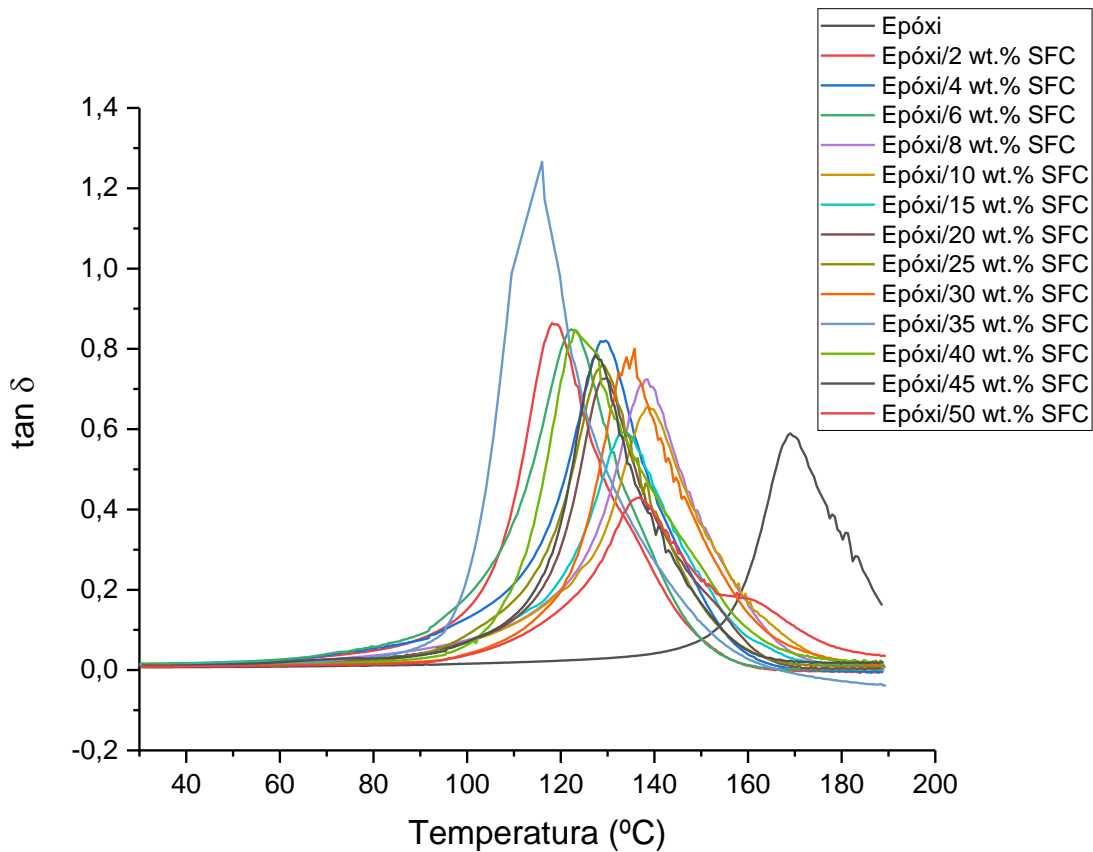


Figura 45 - Curva DMA da tan ( $\delta$ ) em função da temperatura para o epóxi e os compósitos de SCF

Os valores do módulo de armazenamento bem como da  $T_g$  estão representados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados de DMA do Módulo de armazenamento e  $T_g$

Amostra	Módulo de armazenamento a 40 °C (MPa)	$T_g$ (°C)
Epóxi	1939 ± 76	167.9 ± 1.2
Epóxi 2%FC	1944 ± 71	118.8 ± 0.7
Epóxi 4%FC	2217 ± 15	129.4 ± 0.2
Epóxi 6%FC	2085.5 ± 49.5	123.7 ± 1.4
Epóxi 8%FC	2032 ± 76	138.8 ± 0.2
Epóxi 10%FC	2697.5 ± 57.5	139.2 ± 0.5
Epóxi 15%FC	2195.5 ± 35.5	131.6 ± 2
Epóxi 20%FC	2141.5 ± 210.5	128.6 ± 1.2
Epóxi 25%FC	2279.5 ± 157.5	129.2 ± 0.3
Epóxi 30%FC	2306.5 ± 93.5	134.5 ± 1.3
Epóxi 35%FC	2200 ± 366	112.5 ± 3.5
Epóxi 40%FC	2192 ± 122	123.7 ± 0.8

Epóxi 45%FC	2986 ± 390	125.1 ± 2.4
Epóxi 50%FC	2493.5 ± 781.5	135.8 ± 1.1

Para uma melhor representação e visualização dos resultados, a Figura 46 apresenta um gráfico com ambos valores de módulo de armazenamento e  $T_g$  para as diferentes composições estudadas para os compósitos de SCF

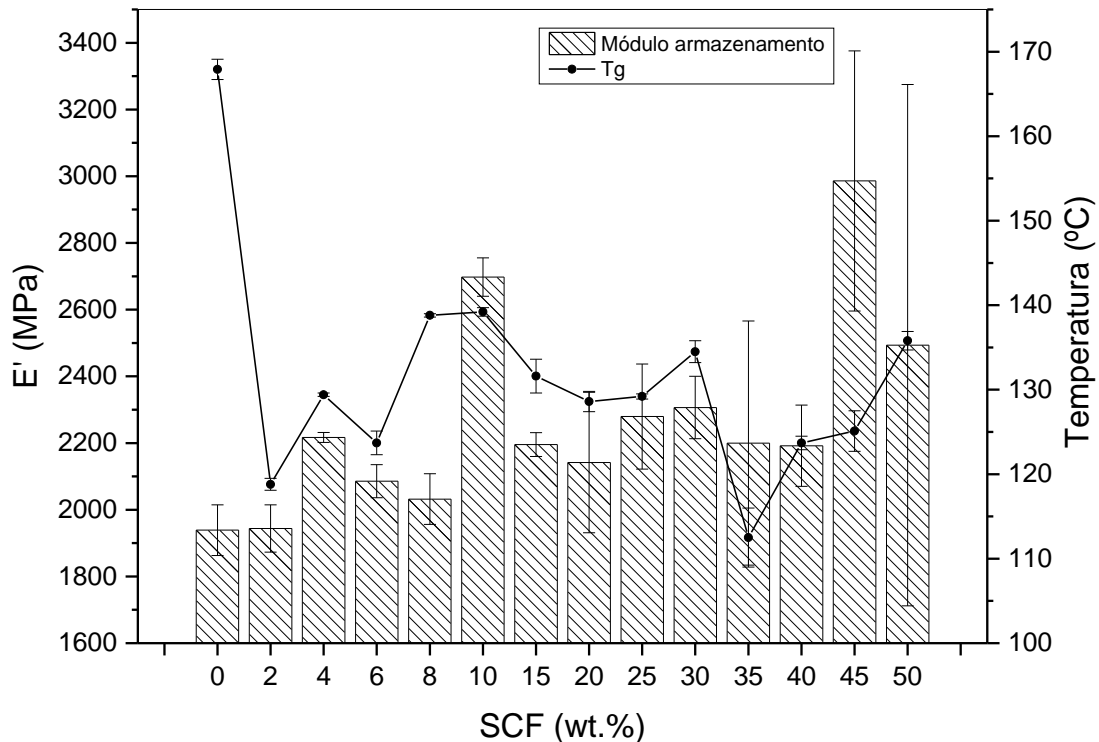


Figura 46 - Resultados do DMA relativos ao Módulo de armazenamento e  $T_g$

Os resultados mostram que o módulo de armazenamento da resina epóxi aumentou com a adição de SCF independentemente da sua percentagem de incorporação. De forma geral, a adição de reforço aumenta o módulo, contudo, este não aparenta ter uma relação direta com o aumento da percentagem de incorporação do reforço, sendo que o valor maior de módulo de armazenamento é apresentado para os compósitos com percentagens de incorporação de 10 e 45 wt.% com um valor médio de 2697.5 e 2986 MPa, respetivamente.

A  $T_g$  foi determinada a partir do valor máximo da curva da  $\tan(\delta)$ . O valor mais elevado de  $T_g$  para os compósitos é cerca de 139 °C, o que representa um decréscimo superior a 15% face à matriz epóxi. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por DSC, onde é identificado um aumento significativo da  $T_g$  até a percentagem de incorporação de 10 wt.% seguida de uma diminuição até aos 35 wt.%. Da mesma forma este efeito pode ser justificado pela adição da SCF que diminui a densidade de

reticulação da resina epóxi, diminuindo a  $T_g$ . Complicações no processamento, como por exemplo má dispersão podem também condicionar e justificar esta diminuição da  $T_g$ . Outros estudos realizados em compósitos de resina epóxi e fibra de carbono [64], [65] demonstram, através de ensaios de DMA, uma forte relação entre as condições de cura e a  $T_g$ , onde, por exemplo, uma maior temperatura de cura resulta num aumento da  $T_g$ . Tendo em conta esta informação e ainda que a presença de SCF induz restrições do movimento das cadeias moleculares no sistema da resina epóxi [63], o comportamento das amostras com percentagem de incorporação de 35 wt.% pode ser justificado. Adicionalmente, a presença de aglomerados de SCF podem impedir a reticulação da resina afetando as suas propriedades. Este efeito também é visível no modulo de armazenamento, onde esta amostra e outras com elevada percentagem de incorporação de SCF apresentam módulos baixos em relação às restantes amostras com menor percentagem de incorporação.

#### **4.2.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento**

Para este ensaio foram analisadas 3 amostras dos compósitos de SCF. Foi observado a amostra com percentagem de incorporação de 15 wt.% (Figura 47), já que esta composição foi a selecionada para a preparação do compósito híbrido. Foi também analisada a amostra com percentagem de incorporação de 35 wt.% (Figura 48 e 49), para averiguar o possível motivo das propriedades inferiores obtidas nos ensaios realizados (mecânicos e condutividade elétrica). Por fim, foi analisada a amostra com percentagem de incorporação de 50 wt.% (Figura 50, 51 e 52), para verificar o efeito de levados teores de reforço na matriz. A partir das imagens foi identificado que os compósitos com percentagens de incorporação mais elevadas apresentavam uma distribuição não uniforme na secção transversal analisada, estando o reforço mais concentrado na parte inferior, o que indica alguma sedimentação por gravidade das SCF na matriz. Por este motivo, foram observadas secções diferentes na mesma amostra: a parte superior e inferior da secção transversal analisada. Para o compósito com percentagem de incorporação de 50 wt.% foi ainda observado com mais detalhe a interface entre o reforço e a matriz.



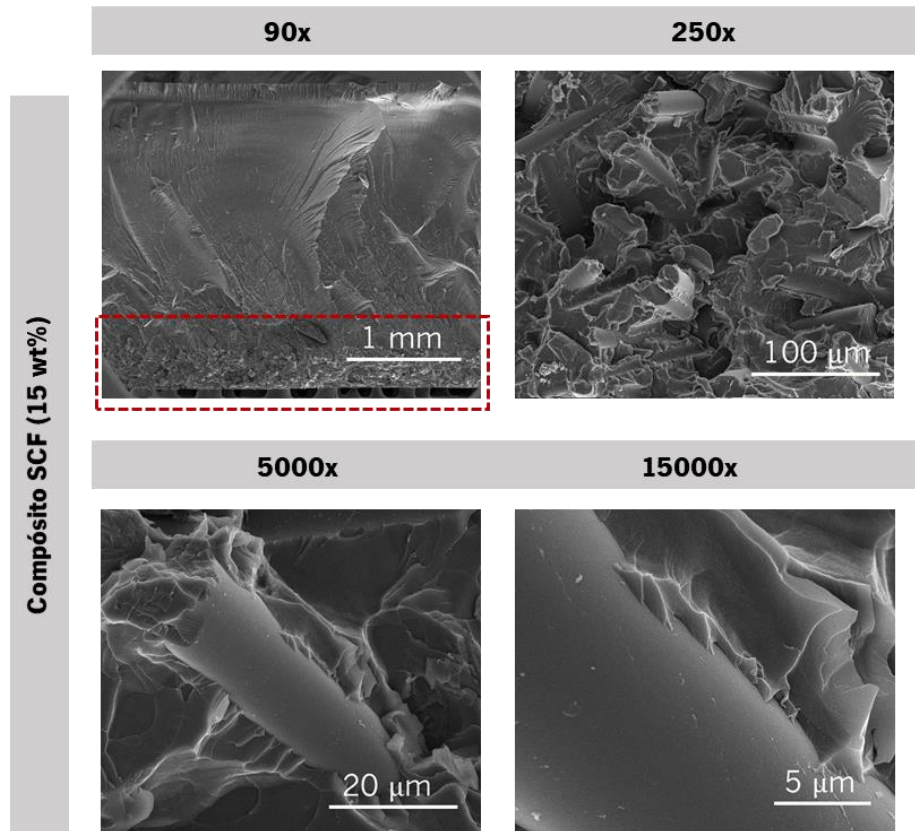


Figura 47 - Imagens SEM da amostra de 15 wt.% SCF

Na Figura 47, através da ampliação de 90x, verifica-se separação de fases entre a matriz e o reforço, concluindo assim que a adição de SCF conduz a uma deposição das mesmas durante a preparação da amostra. As SCF, depositam por gravidade, sendo que no lado rico em SCF não se verifica formação de aglomerados, e que a estrutura e morfologia das SCF não aparenta ter sido danificada pelo processamento. Ademais, a ampliação de 15000x demonstra uma boa adesão e envolvimento da matriz no reforço, apesar da sua superfície lisa, o que influencia fortemente várias propriedades do compósito, como as propriedades mecânicas.

Para análise do compósito com 35 wt.%, as imagens de SEM relativas aos dois lados da amostra, a parte inferior (Figura 48) e superior (Figura 49) do compósito foram obtidas.

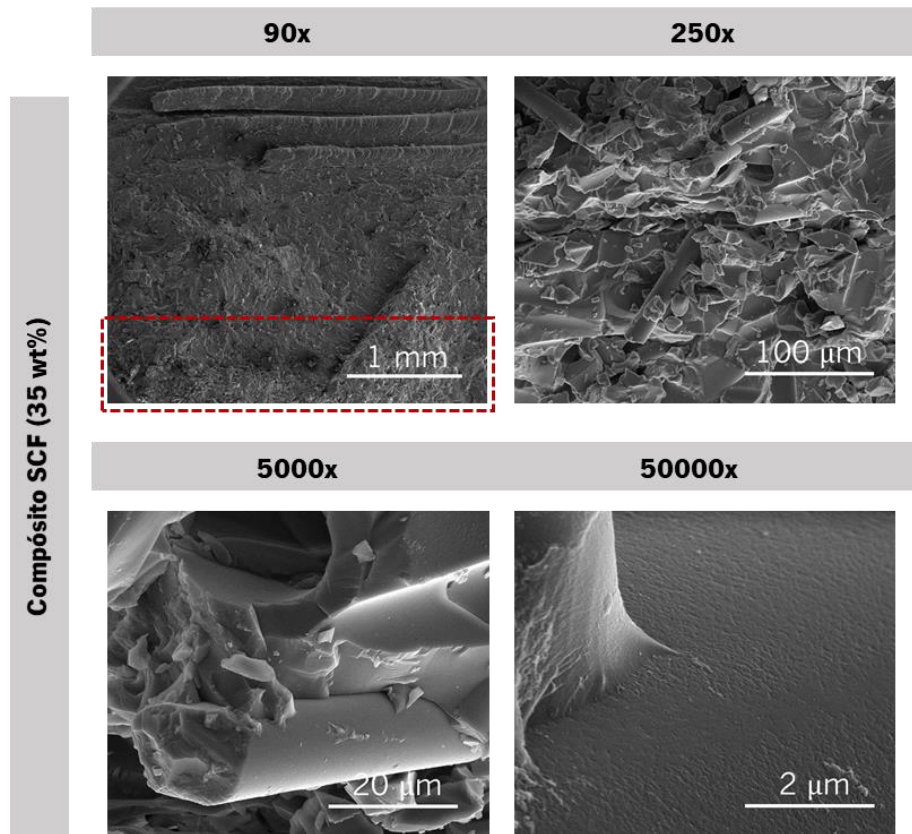


Figura 48 - Imagens SEM da amostra de 35 wt.% SCF (parte inferior)

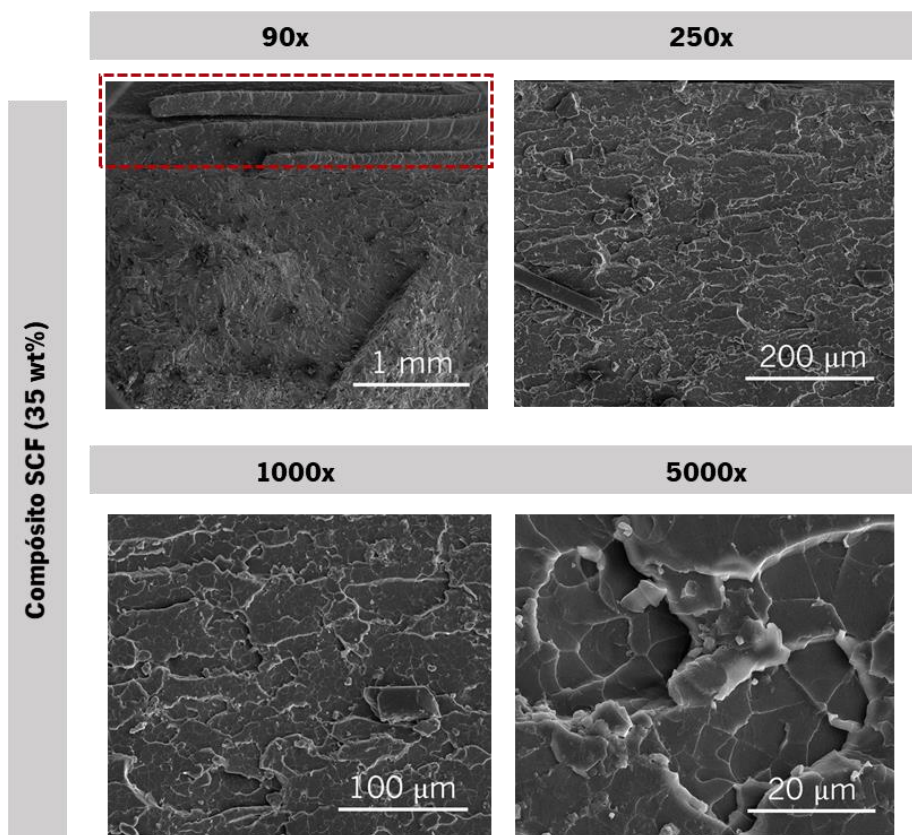


Figura 49 - Imagens SEM da amostra de 35 wt.% SCF (parte superior)

Relativamente à parte inferior da amostra, observa-se que, havendo maior concentração de fibras, a camada de deposição das SCF por gravidade é maior para esta amostra. Por este motivo, a razão reforço/matriz é muito elevada para esta percentagem de incorporação, podendo levar a um menor molhamento das SCF por escassez de resina epóxi. Este efeito é visível para a ampliação de 250x, na qual, para a zona de fratura, existe um elevado número de SCF que foram separadas da matriz (efeito “pull-out”).

Por outro lado, para a parte superior da mesma secção transversal da amostra, esta é apenas constituída por resina epóxi, não sendo visível nenhuma SCF (Figura 49). Esta distribuição não uniforme das SCF na matriz epóxi, acoplada com a formação de aglomerado maiores para percentagens de incorporação mais elevados, está na origem da deterioração das propriedades mecânicas para esta composição.

Para análise do compósito com 50 wt.% de SCF, as imagens de SEM relativas à parte inferior da amostra (Figura 50), superior (Figura 51) e a interface entre as duas (Figura 52) foram obtidas.

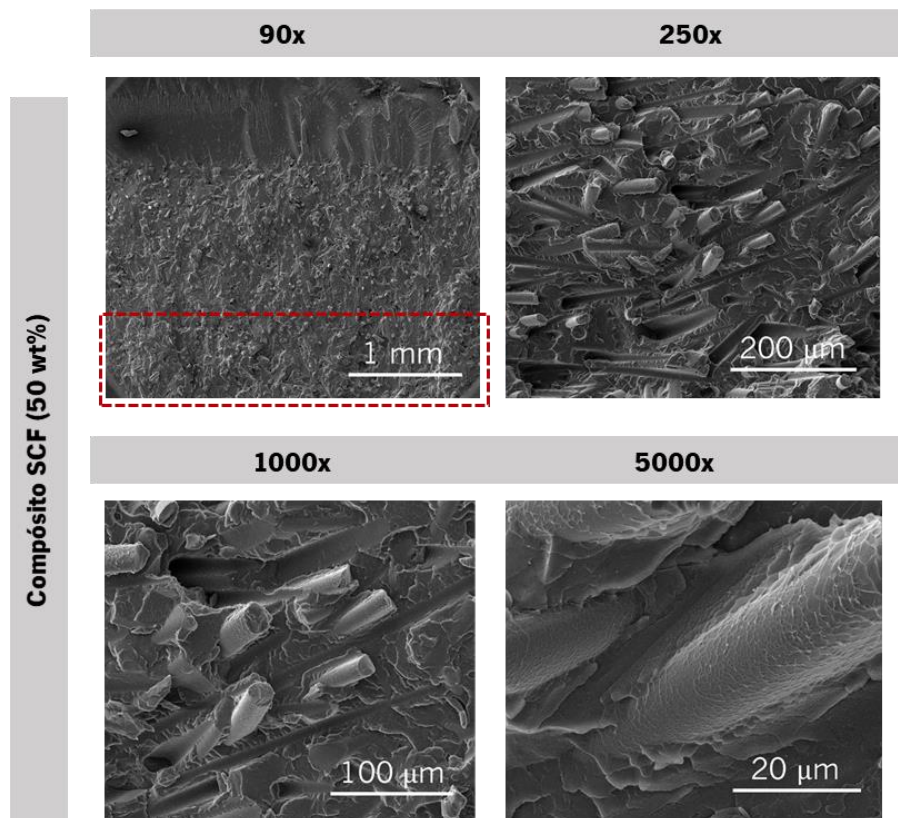


Figura 50 - Imagens SEM da amostra de 50 wt.% SCF (parte inferior)

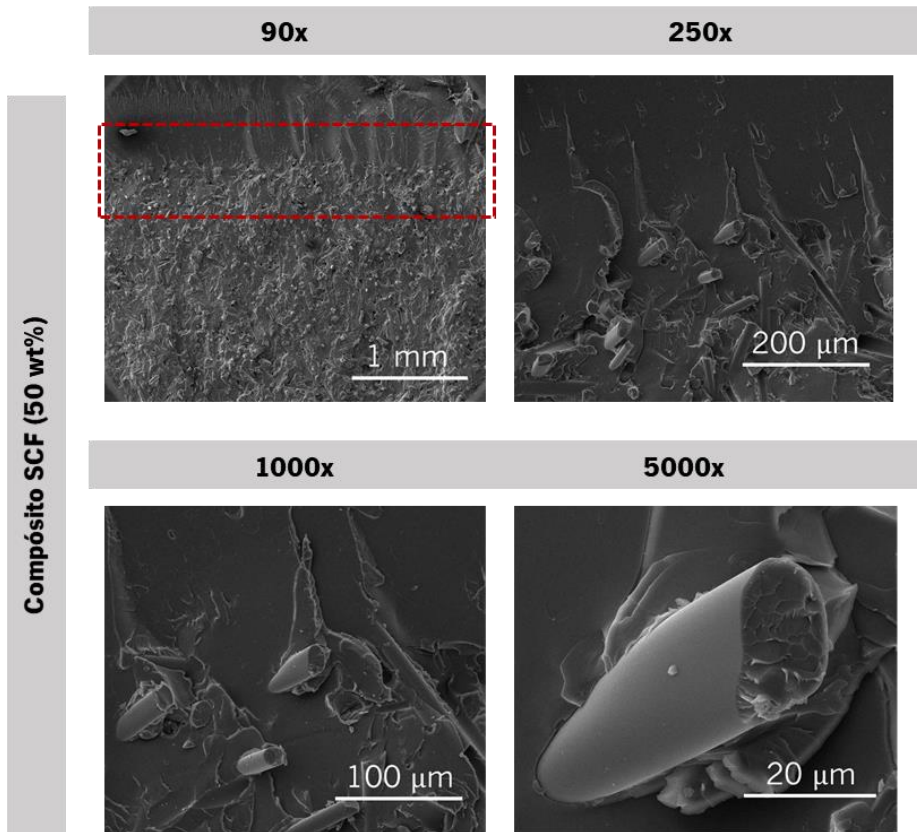


Figura 51 - Imagens SEM da amostra de 50 wt.% SCF (parte superior)

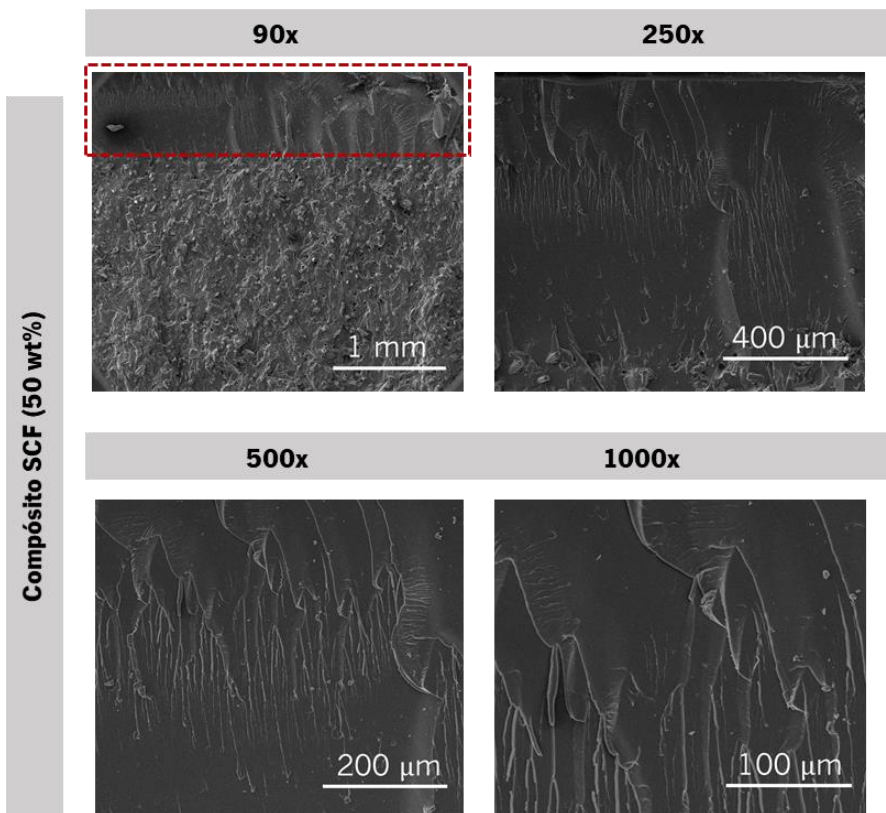


Figura 52 - Imagens SEM da amostra de 50 wt.% SCF (interface)

Relativamente à parte inferior, o mesmo que ocorreu para a amostra de 35 wt.%, se observou para esta, isto é, observa-se deposição das SCF, mas apesar da sua grande concentração, encontram-se distribuídas de uma forma mais uniforme e homogenia ao longo de cerca de 2/3 da espessura da amostra. Por este motivo é possível identificar uma face com maior quantidade de SCF, uma face com menor quantidade e uma sem a presença de SCF. Além disso, nesta área de maior concentração, as SCF estão bem dispersas e existe uma ótima adesão com a matriz. Para a ampliação de 5000x da Figura 50 verifica-se que a resina envolve na totalidade as SCF.

### 4.3. Compósitos com Nanotubos de Carbono

As amostras de resina epóxi e MWCNT foram avaliadas por ensaios de caracterização elétrica, medição de densidades e DSC. A amostra que apresentou melhores resultados foi também analisada por SEM.

#### 4.3.1. Caracterização Elétrica – Ensaio de Resistividade

A caracterização da condutividade elétrica dos nanocompósitos MWCNT por determinação da sua resistividade elétrica foi efetuada, da mesma forma que anteriormente, para todos os compósitos, sendo que para cada um foram testadas 3 amostras.

A Tabela 9 apresenta os valores medidos e respectivos desvios da resistividade e da condutividade elétrica de cada nanocompósito com MWCNT e da matriz de resina epóxi como referência.

Tabela 9 - Resistividade e condutividade dos compósitos de MWCNT

Amostra	Resistividade elétrica ( $\Omega.cm$ )	Condutividade elétrica [ $(\Omega.cm)^{-1}$ ]
Epóxi	$3.95E+12 \pm 1.41E+12$	$2.84E-13 \pm 9.11E-14$
Epóxi/0.1 wt.%MWCNT	$2.19E+09 \pm 3.29E+09$	$1.93E-08 \pm 2.57E-08$
Epóxi/0.3 wt.%MWCNT	$6.89E+06 \pm 6.41E+06$	$3.77E-07 \pm 3.29E-07$
Epóxi/0.5 wt.%MWCNT	$5.79E+05 \pm 8.36E+05$	$1.61E-06 \pm 2.8E-06$
Epóxi/0.7 wt.%MWCNT	$5.21E+06 \pm 1.06E+07$	$1.54E-06 \pm 8.57E-07$
Epóxi/0.9 wt.%MWCNT	$1.29E+05 \pm 3.43E+04$	$8.44E-06 \pm 2.59E-06$
Epóxi/1.0 wt.%MWCNT	$1.45E+05 \pm 1.27E+05$	$1.74E-05 \pm 1.47E-05$

Utilizando os resultados experimentais apresentados na tabela, podemos elaborar um gráfico que melhor representa o limiar de percolação destes materiais compósitos condutores, apresentados na Figura 53.

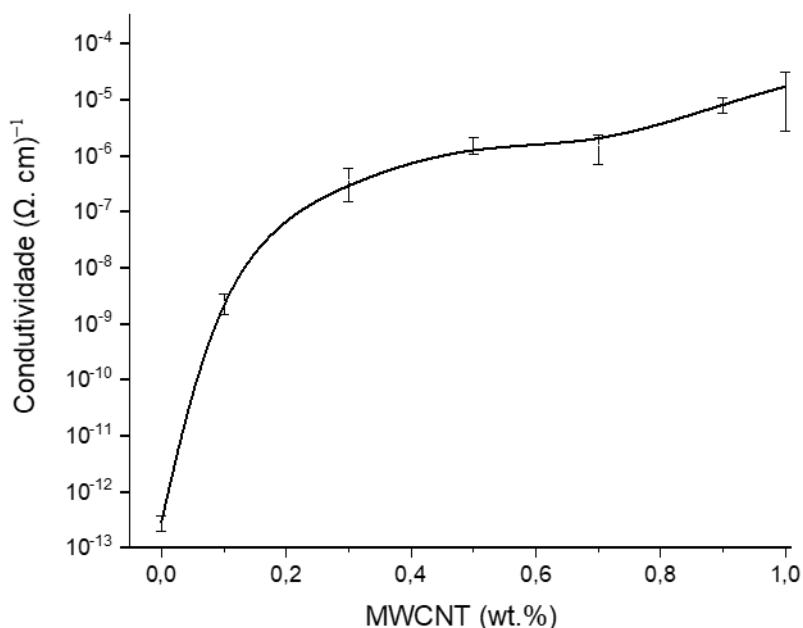


Figura 53 - Condutividade elétrica em função da porcentagem de incorporação de MWCNT

Analisando os resultados apresentados na Tabela 9, pode-se constatar que os seus valores de condutividade elétrica para os compósitos de MWCNT oscilam entre  $1.93E-08 (\Omega. cm)^{-1}$  e  $1.74E-05 (\Omega. cm)^{-1}$ . Considerando estes valores de condutividade elétrica podemos concluir que as amostras apresentam um comportamento elétrico do tipo semicondutor.

Segundo o gráfico da percolação elétrica, verifica-se que após a adição de 0.1% de MWCNT a condutividade aumenta, havendo percolação logo após a adição desta porcentagem de reforço. O comportamento tendencial das amostras é o aumento da condutividade elétrica com o aumento da adição de reforço na matriz epóxi. A partir da porcentagem de incorporação mais baixa de MWCNT, a resina epóxi deixa de ter um comportamento isolador, passando para um comportamento semicondutor. Esta caracterização já foi realizada noutros estudos [66]–[68], nos quais concluíram resultados semelhantes, tendo sido produzidos e testados também nanocompósitos de epóxi e MWCNT para porcentagens de incorporação inferior 1.0 wt%, obtendo percolação elétrica a partir de porcentagens de incorporação superiores a 0.05 wt%, confirmando a elevada condutividade desta reforço para baixas concentrações.

#### 4.3.2. Ensaio de Determinação de Densidade

Para a determinação dos vazios e a concentração real de MWCNT, foram realizados ensaios de densidade para as amostras de 0.1, 0.5, e 1 wt.%. Com este ensaio obteve-se os resultados reportados da Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados dos ensaios de densidade para os compósitos de MWCNT - Volume vazios (%)

Amostra	Volume MWCNT (%)	Volume Resina (%)	Volume Vazios (%)
Epóxi	/	101.12	-1.12
Epóxi/0.1 wt.% MWCNT	0.05	102.68	-2.73
Epóxi/0.5wt.% MWCNT	0.35	101.20	-1.55
Epóxi/1.0 wt.% MWCNT	0.57	100.11	-0.68

Utilizando os resultados experimentais apresentados na tabela, elaborou-se um gráfico que representa o volume de vazios em função das diferentes concentrações de MWCNT, apresentado na Figura 54.

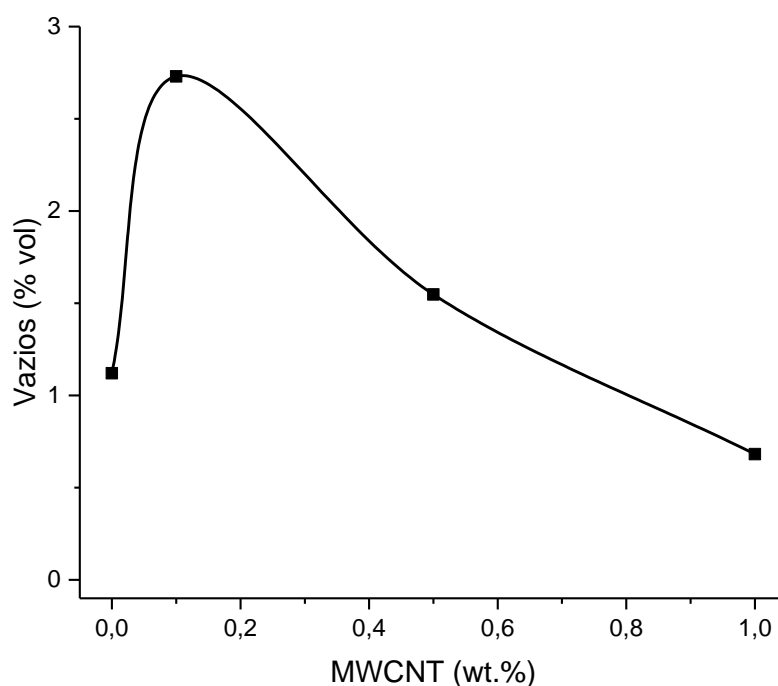


Figura 54 - Volume de vazios em função da percentagem de incorporação de MWCNTs

A partir dos resultados da Figura 54 verifica-se que a adição de reforço na matriz causa um aumento de vazios para a percentagem de incorporação mais baixa. Contudo, com o aumento deste reforço temos a diminuição dos vazios até uma percentagem inferior à da matriz. Este efeito contraria alguns estudos [69] de nanocompósitos semelhantes, ao quais foram realizados o mesmo ensaio de densidades que indica que a continua adição de reforço resulta num aumento linear de vazios não superior a 1.5% para uma elevada percentagem de incorporação deste reforço. Os resultados obtidos foram



satisfatórios, visto que o volume de vazios não deve ser superior a 5% [70] para não afetar de forma drástica as propriedades elétricas e mecânicas do nanocompósito

Além do volume de vazios, foi determinado a concentração real de MWCNT presente nas amostras. Os valores das concentrações e percentagem de perda de reforço durante o processamento encontram-se apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados dos ensaios de densidade para os compósitos de MWCNT - Concentração de MWCNT

Amostra	Concentração real (%)	Perda de reforço (%)
Epóxi/0.1 wt.% MWCNT	0.07	30.0
Epóxi/0.5wt.% MWCNT	0.46	8.0
Epóxi/1.0 wt.% MWCNT	0.77	23.0

Utilizando os resultados apresentados na tabela, podemos elaborar a Figura 55 que representa a diferença entre a percentagem de incorporação teórica e real de MWCNT.

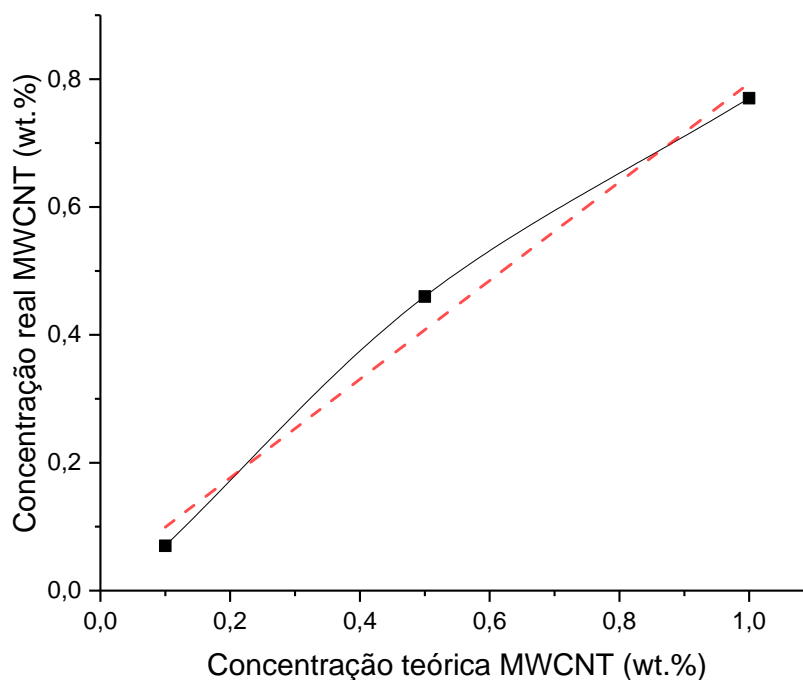


Figura 55 - Concentração real em função da concentração teórica de FC

No Figura 55 temos a representação da diferença entre a concentração teórica e real de MWCNT, para a qual se verifica que para todas as concentrações existe uma perda de reforço máxima de 30%. Esta perda tem tendência a ser reduzida com a adição de reforço, sendo que, a amostra de 0.5 wt.% apresenta a melhor relação entre vazios e perda de reforço para o processamento, o que aponta para melhores propriedades do nanocompósito [70].

### 4.3.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento

Para o ensaio de DSC, da mesma forma que anteriormente, as amostras sofreram 3 ciclos diferentes de aquecimento e arrefecimento. Para este ensaio foram analisados os compósitos de MWCNT bem como uma amostra de resina epóxi (referencia).

#### 1º Ciclo (aquecimento)

Nesta primeira etapa, as amostras foram aquecidas até à temperatura de 250 °C, com um intuito de determinar a temperatura de transição vítrea e permitir um varrimento térmico. Os resultados deste ensaio estão representados na Figura 56.

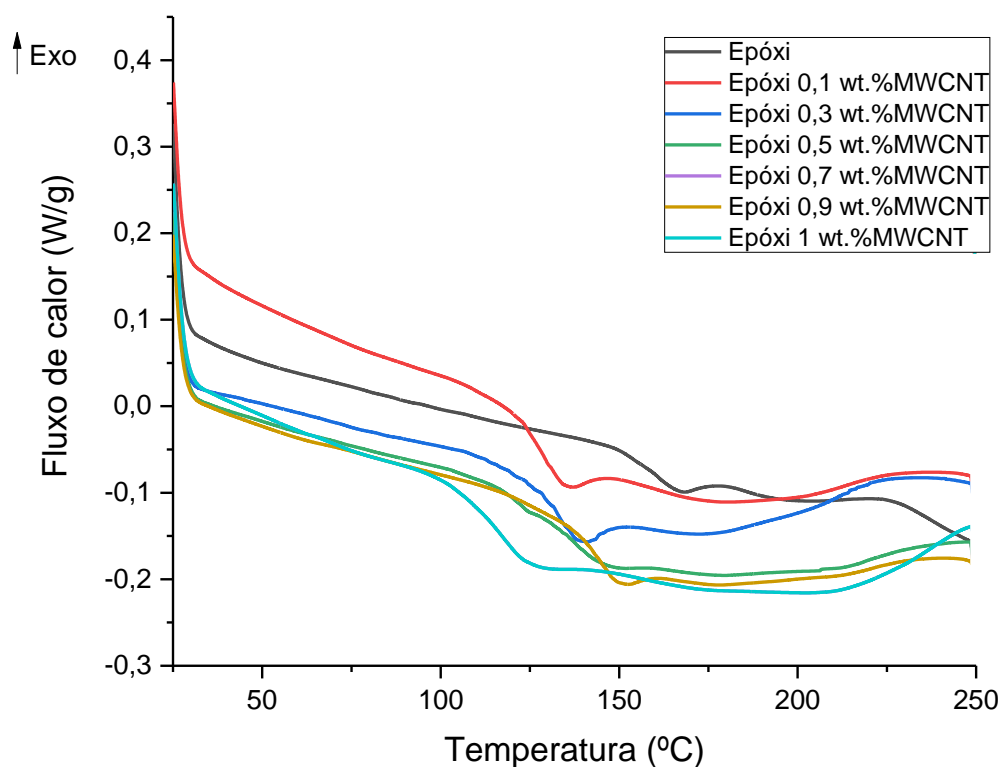


Figura 56 -Termograma obtido do ensaio DSC para o 1º ciclo de aquecimento dos compósitos com MWCNT

Da mesma forma que anteriormente, no estudo térmico do efeito das SCF na resina epóxi, observa-se na Figura 56 transições correspondente à  $T_g$  e transições exotérmicas acima dos 130 °C. Estas reações exotérmicas foram evidentes para todas as amostras no primeiro aquecimento. Estes resultados são semelhantes a evidencias anteriores [46], nos quais foram analisados o mesmo tipo de nanocompósitos com intervalos de percentagem de reforços iguais, aos quais concluíram que a adição de MWCNT obstrui a reticulação da resina

### 2º Ciclo (arrefecimento)

Neste segundo ciclo do ensaio, as amostras foram sujeitas a um arrefecimento, e tiveram um desempenho muito semelhante (Figura 57).

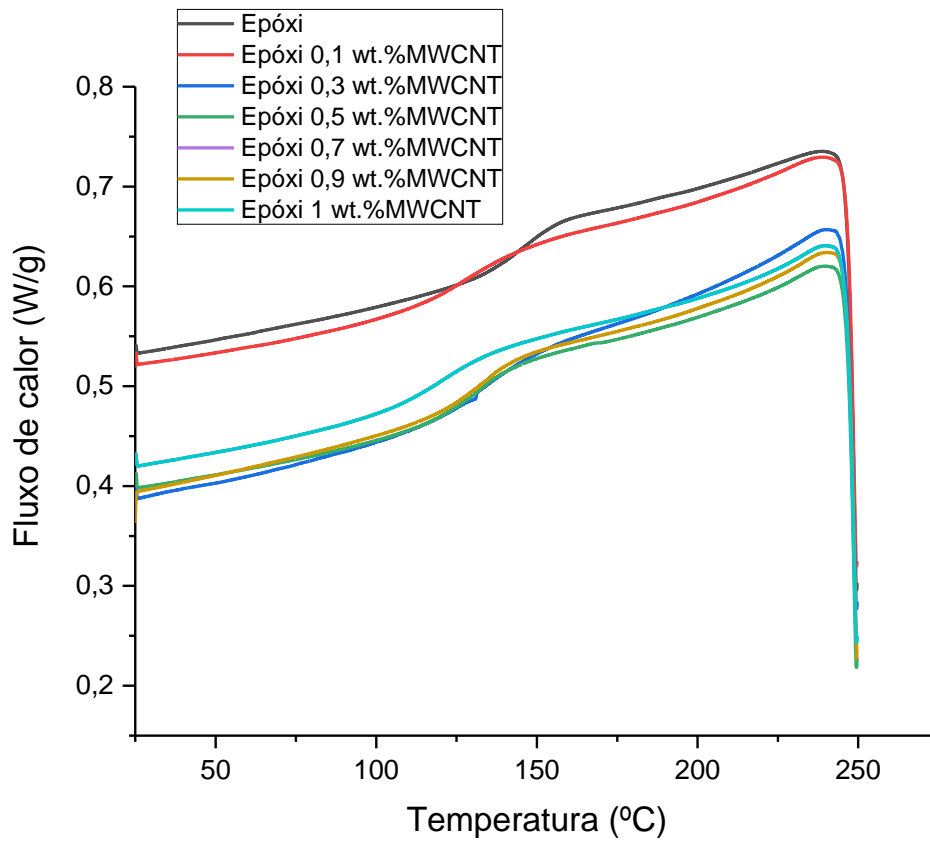


Figura 57 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 2º ciclo dos compósitos com MWCNT

### 3º Ciclo (aquecimento)

Por fim, a Figura 58 representa o último ciclo do ensaio, correspondente a um aquecimento novamente até ao 250 °C.

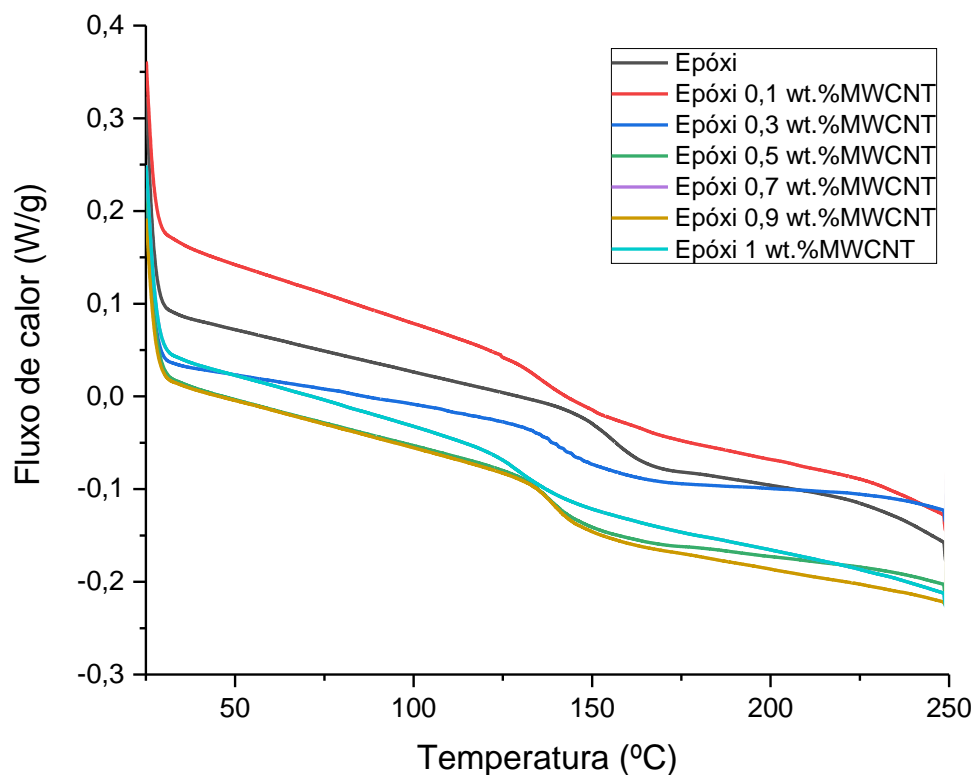


Figura 58 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 3º ciclo de aquecimento dos compostos com MWCNT

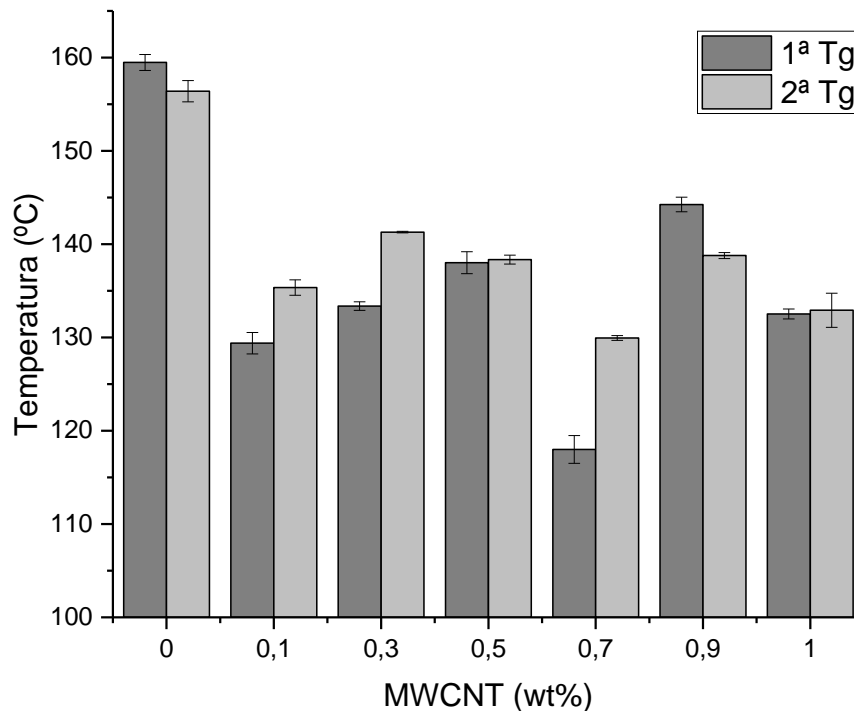
Na tabela 12 estão representados os valores da  $T_g$  calculados para o 1º e 3º ciclo (aquecimento).

Tabela 12 - Resultados da temperatura de transição vítrea para o 1º e 2º aquecimento

Amostra	$T_g$ (°C) (1º Aquecimento)	$T_g$ (°C) (2º Aquecimento)
Epóxi	159.5 ± 0.9	156.4 ± 1.1
Epóxi/0.1 wt.% MWCNT	129.4 ± 1.2	135.4 ± 0.8
Epóxi/0.3wt.% MWCNT	133.4 ± 0.5	141.3 ± 0.1
Epóxi/0.5 wt.% MWCNT	138.0 ± 1.2	138.3 ± 0.5
Epóxi/0.7 wt.% MWCNT	118.0 ± 1.5	130.0 ± 0.3
Epóxi/0.9wt.% MWCNT	144.3 ± 0.8	138.8 ± 0.3
Epóxi/1.0 wt.% MWCNT	132.5 ± 0.5	132.9 ± 1.8

Utilizando os resultados apresentados na tabela, podemos elaborar um gráfico (Figura 59) que representa a temperatura de transição vítrea para o 1º e 2º aquecimento.

Figura 59 - Resultados da temperatura de transição vítrea para o 1º e 2º aquecimento

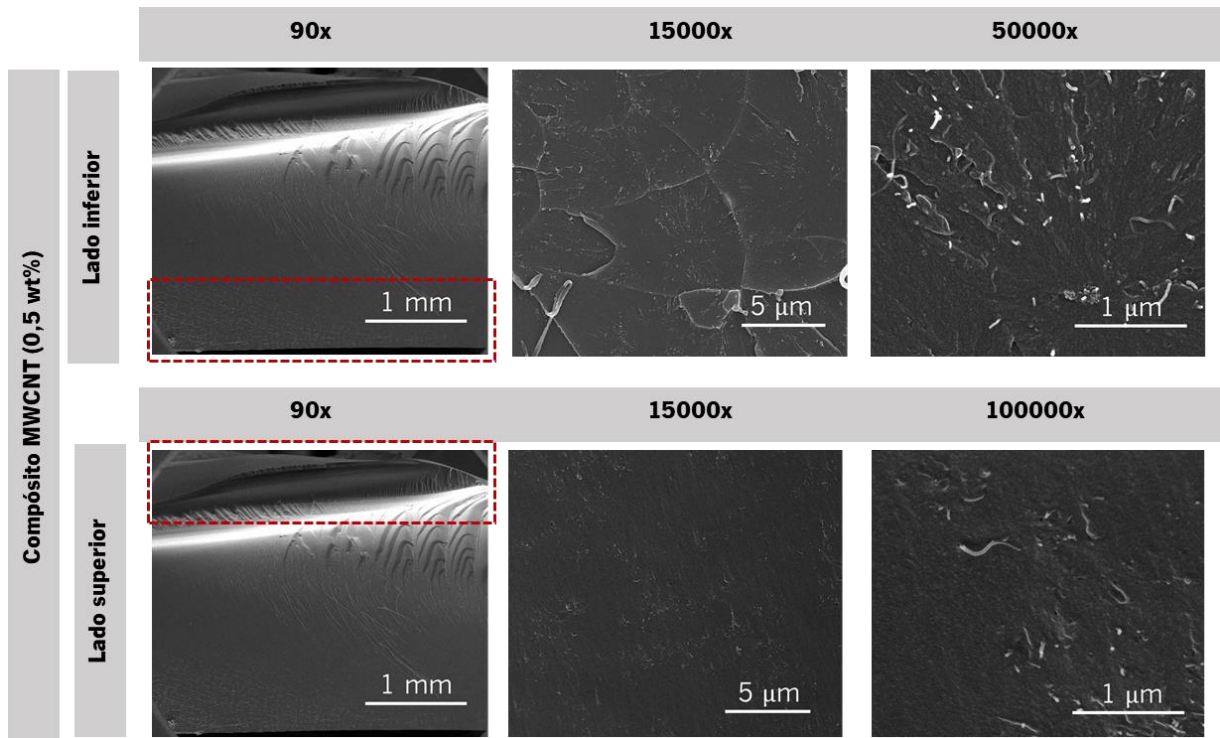


Para ambos os aquecimentos, a incorporação de qualquer percentagem de incorporação de reforço diminui a  $T_g$  do compósito em relação à matriz. Comparando as temperaturas para os dois ciclos diferentes, podemos inferir que o segundo aquecimento obteve uma  $T_g$  maior. Os valores de  $T_g$  variam sensivelmente entre os 130 °C e 140 °C, sendo que não se verifica uma tendência com a adição de reforço, apenas uma diminuição comparando com o epóxi. A formação de aglomerados ou a maior dificuldade que a resina tem de reticular com a presença dos MWCNT pode estar na origem da variação da  $T_g$  para as diferentes amostras, ou ainda o efeito de aumento da condutividade térmica dos nanocompósitos relativamente à matriz, pois este reforço é um excelente condutor de calor. De facto, este efeito foi igualmente demonstrado num estudo [46], no qual confirmaram que a adição de MWCNT diminui a  $T_g$  do nanocompósito relativamente à matriz. No entanto, verificaram também que a  $T_g$  aumentou após o primeiro aquecimento a elevada temperatura, atribuído a grupos epoxídicos residuais não reagidos. A amostra de 0.5 wt.% de MWCNT apresentou das maiores temperaturas de transição vítrea e ainda a ausência da reação exotérmica no primeiro aquecimento que, possivelmente, é o motivo da baixa discrepância entre a  $T_g$  do primeiro e segundo aquecimento.

#### 4.3.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento

Foi analisado o nanocompósito com 0.5 wt.% MWCNT, dado que este foi o nanocompósito selecionado para a produção do compósito híbrido SCF/MWCNT. Para confirmar a distribuição dos MWCNT por todo o compósito foi analisada a parte superior e inferior da amostra, como se ilustra na Figura 62.

Figura 60 - Imagens SEM da amostra de 0.5 wt.% MWCNT (parte inferior e superior)



A análise das imagens das zonas superior e inferior do compósito mostra que as partículas estão bem distribuídas por toda a amostra. Embora exista a tendência para formação de pequenos aglomerados (Figura 62 – lado inferior, 150000x), estes estão dispersos pela matriz, permitindo a formação de uma rede tridimensional que contribui principalmente para uma maior condutividade elétrica e também propriedades mecânicas superiores. Estas imagens mostram um nanocompósito sem defeitos como bolhas de ar, com distribuição do reforço homogénea. Vários estudos recorrem a esta análise [71], [72] onde se observa que os nanocompósitos de matriz epóxi com percentagens de incorporação de nanotubos de carbono semelhantes aos em estudo dispõem, de igual forma, de uma dispersão uniforme de reforço na matriz.

#### 4.4. Compósitos Híbridos

As amostras híbridas de resina epóxi com SCF e MWCNT foram analisadas por ensaios de caracterização elétrica, medição de densidades e DSC. A amostra que melhor resultado apresentou foi avaliada por ensaios de tração e SEM.

##### 4.4.1. Caracterização Elétrica – Ensaio de Resistividade

Para a caracterização elétrica dos compósitos híbridos de SCF e MWCNT foi determinada a sua resistividade elétrica, da mesma forma que anteriormente, para todos os compósitos preparados. Estes serão comparados com os resultados obtidos para os compósitos de MWCNT e de 15 wt.% de SCF.

A Tabela 13 apresenta os valores medidos e respectivos desvios da resistividade e da condutividade elétrica de cada compósito híbrido e da matriz de resina epóxi como referência.

Tabela 13 - Resistividade e condutividade dos compósitos Híbridos

Amostra	Resistividade elétrica ( $\Omega$ .cm)	Condutividade elétrica [ $(\Omega$ . cm) $^{-1}$ ]
Epóxi	$3.95E+12 \pm 1.41E+12$	$2.84E-13 \pm 9.11E-14$
Epóxi/0.1 wt.% MWCNT + 15 wt.% SCF	$1.00E+07 \pm 1.35E+07$	$9.30E-07 \pm 6.56E-07$
Epóxi/0.3 wt.% MWCNT + 15 wt.% SCF	$9.45E+04 \pm 2.84E+04$	$1.15E-05 \pm 2.93E-06$
Epóxi/0.5 wt.% MWCNT + 15 wt.% SCF	$2.56E+04 \pm 2.40E+03$	$3.95E-05 \pm 3.6E-06$
Epóxi/0.7 wt.% MWCNT + 15 wt.% SCF	$5.92E+03 \pm 1.85E+03$	$1.87E-04 \pm 6.06E-05$
Epóxi/0.9 wt.% MWCNT + 15 wt.% SCF	$4.84E+03 \pm 1.68E+03$	$2.39E-04 \pm 9.57E-05$
Epóxi/1.0 wt.% MWCNT + 15 wt.% SCF	$1.25E+04 \pm 4.01E+03$	$8.80E-05 \pm 2.42E-05$

Os resultados experimentais apresentados na tabela estão representados de forma gráfica na Figura 63 para melhor visualizar o limiar de percolação destes materiais compósitos condutores.

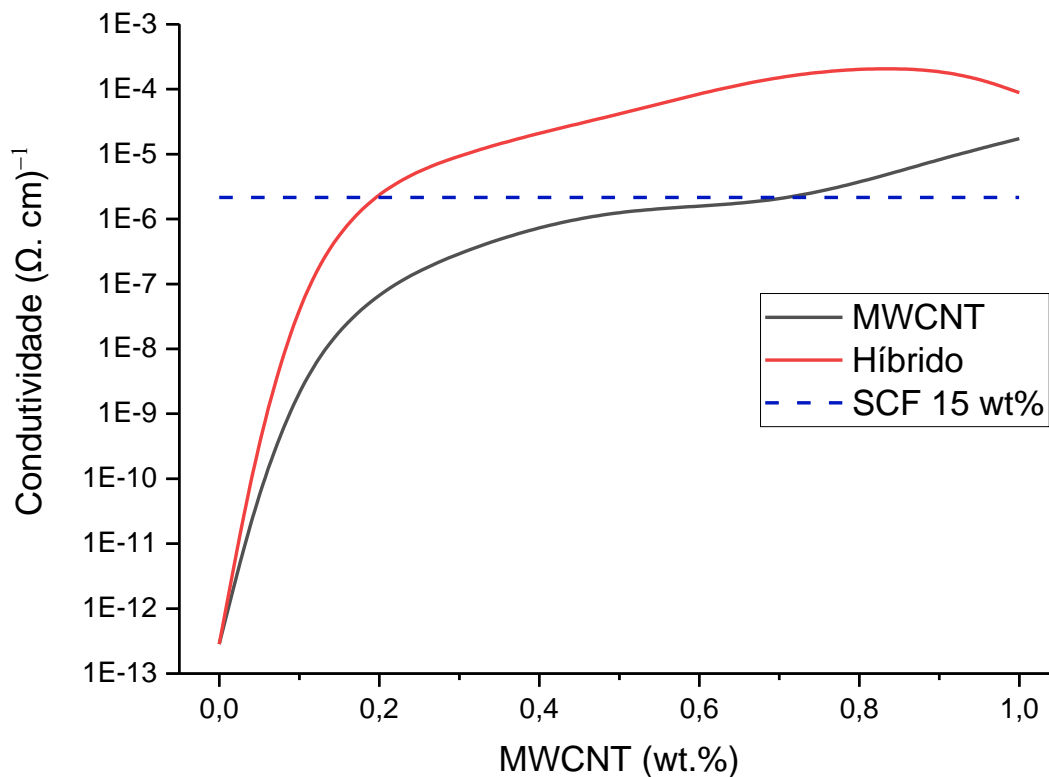


Figura 61 - Condutividade elétrica em função da porcentagem de incorporação de MWCNT das amostras híbridas

Analisando os resultados apresentados na Tabela 13, verifica-se que os valores de condutividade elétrica para as amostras híbridas variam entre  $9.30E-07 (\Omega. cm)^{-1}$  e  $2.39E-04 (\Omega. cm)^{-1}$ . Considerando estes valores de condutividade elétrica podemos inferir que os compósitos híbridos apresentam um comportamento elétrico do tipo semicondutor.

Segundo o gráfico da percolação elétrica, o comportamento dos compósitos híbridos foi semelhante ao dos compósitos de MWCNT, onde a adição de 0.1 wt.% de MWCNT no híbrido reduz a resistividade, observando-se a percolação elétrica logo após a adição deste reforço. O comportamento tendencial das amostras é maioritariamente o aumento da condutividade elétrica com o aumento da adição dos reforços na matriz epóxi. A condutividade é superior nos compósitos híbridos quando comparada com os compósitos de MWCNT, onde se conclui que as SCF têm influência sobre a resposta elétrica. Este efeito era esperado, tendo sido reportado da mesma forma em outros estudos [73]–[76] nos quais afirmam que a adição de fibras de carbono e nanotubos de carbono na resina aumenta a condutividade elétrica da matriz polimérica através da formação de uma rede, sendo esta fortemente afetada pelo alinhamento, rácio e distancia dos reforços. Para a percentagem de incorporação de 0.3 wt.% de MWCNT



no compósito híbrido, a condutividade foi maior do que para o compósito com 15 wt.% de SFC e quase o mesmo valor que a amostra com maior teor de reforço das amostras com apenas MWCNT. Concluindo-se que os compósitos híbridos alcançam valores de condutividade superiores em relação aos seus reforços individualmente para concentrações inferiores, comprovando-se o efeito sinérgico destes dois reforços na matriz

#### 4.4.2. Ensaio de Determinação de Densidade

Para a determinação dos vazios e a concentração real dos reforços para os compósitos híbridos, foram realizados, como anteriormente, ensaios de densidade para as amostras híbridas com percentagens de incorporação 0.1, 0.5, e 1.0 wt.% de MWCNT com 15 wt.% de SCF. Com este ensaio obteve-se os resultados da Tabela 14, que se encontram representados graficamente na Figura 64.

Tabela 14 - Resultados dos ensaios de densidade para as amostras híbridas - Volume vazios (%)

Amostra	Volume Fibra (%)	Volume Resina (%)	Volume Vazios (%)
Epóxi	/	101.12	-1.12
Epóxi/0.1 wt.% MWCNT + 15 wt.% SCF	5.18	95.49	-0.67
Epóxi/0.5 wt.% MWCNT + 15 wt.% SCF	7.58	92.88	-0.45
Epóxi/1.0 wt.% MWCNT + 15 wt.% SCF	7.363	93.07	-0.43

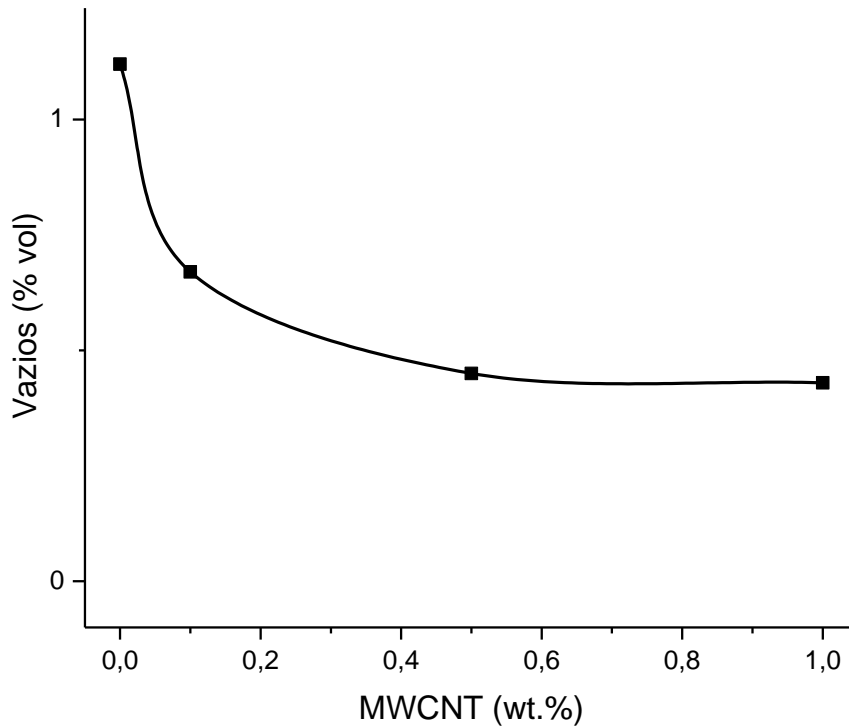


Figura 62 - Volume de vazios em função da porcentagem de incorporação dos MWCNT para as amostras híbridas

A adição de reforços na matriz de resina epóxi, por norma, induz um aumento do número de vazios, visto que, a viscosidade aumenta facilitando o aprisionamento de ar, sendo que a adição de mais do que um tipo de reforço pode acentuar este efeito [77]. Contudo, para o caso em estudo, foi obtido um comportamento diferente, onde a adição de 15 wt% de SFC em compósitos com MWCNT diminui os vazios para valores abaixo da matriz sem reforço, o que poderá resultar num melhor desempenho mecânico e elétrico.

#### 4.4.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento

Para o ensaio de DSC foram analisados os compósitos híbridos bem como a resina como referência.

##### 1º Ciclo (aquecimento)

Nesta primeira etapa, as amostras foram aquecidas até à temperatura de 250 °C, com um intuito de determinar a temperatura de transição vítrea. Os resultados deste ensaio encontram-se na Figura 65.

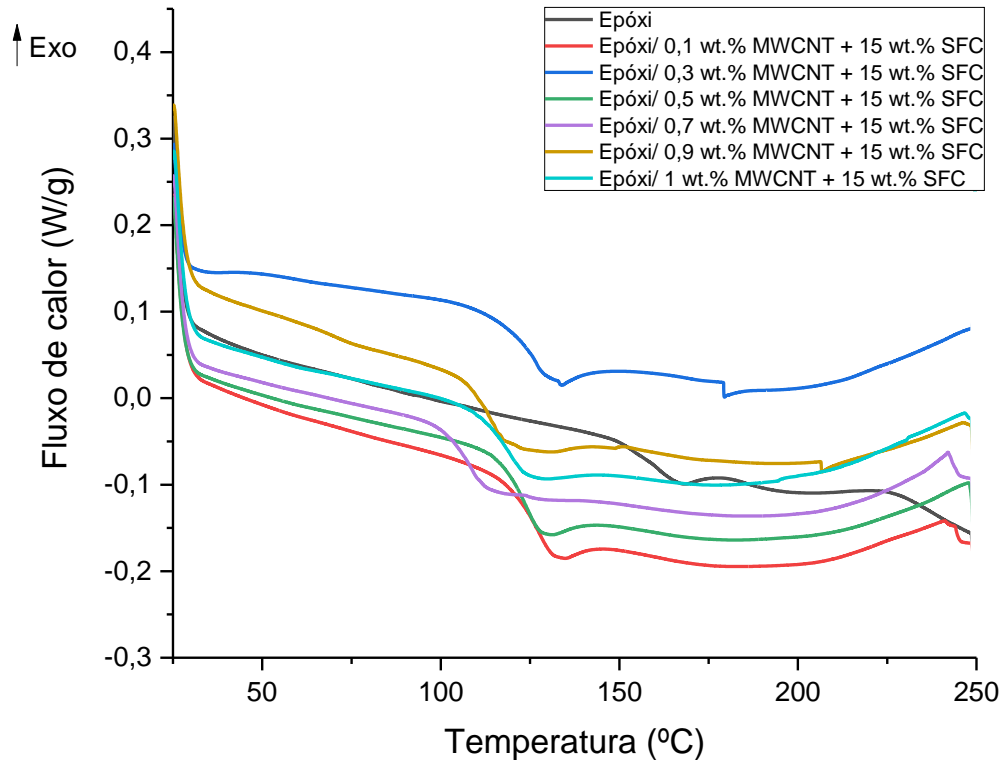


Figura 63 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 1º ciclo das amostras híbridas

Os compósitos híbridos apresentaram, do mesmo modo que os compósitos de SFC e MWCNT, pequenas transformações exotérmicas após a curva correspondente à  $T_g$ . Estas transformações são visíveis na Figura 65, e devem, tal como discutido para os outros compósitos, estar associadas a resina que não tinha ainda reticulado devido às restrições de mobilidade impostas pelo reforço, ou relaxações de tensões residuais induzidas durante a cura.

### 2º Ciclo (arrefecimento)

Neste segundo ciclo do ensaio, as amostras foram sujeitas a um arrefecimento, e tiveram um desempenho muito semelhante entre si (Figura 66).

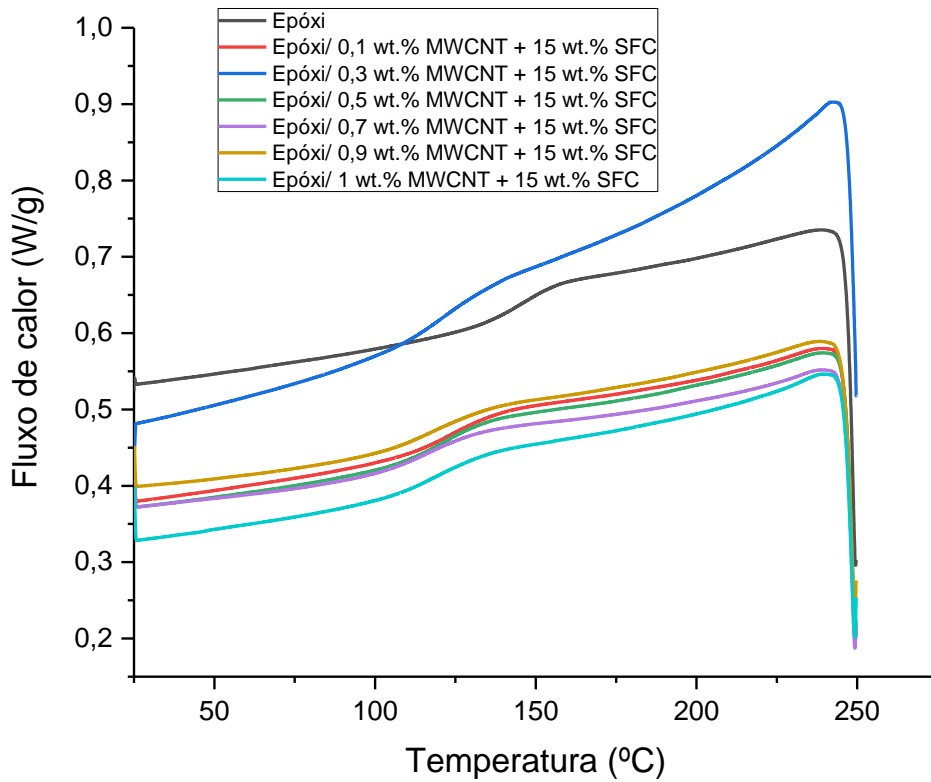


Figura 64 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 2º ciclo das amostras de híbridas

### 3º Ciclo (aquecimento)

Por fim, o último ciclo do ensaio correspondente a um 2º aquecimento até 250°C, representado na Figura 67.

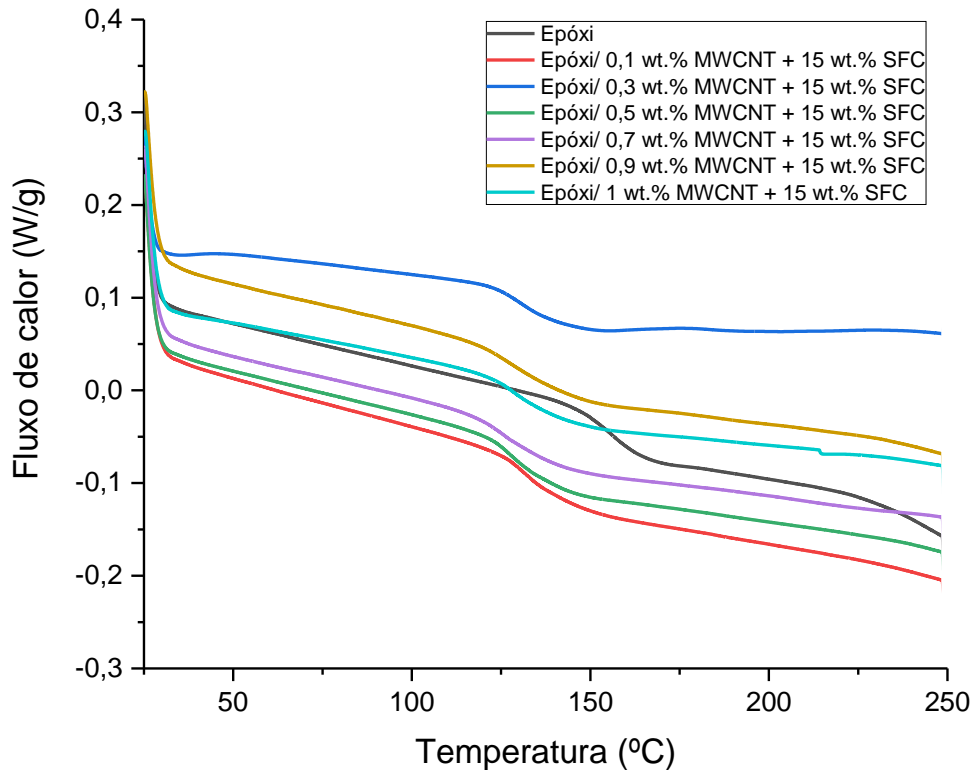


Figura 65 - Termograma obtido do ensaio DSC para o 3º ciclo das amostras de híbridas

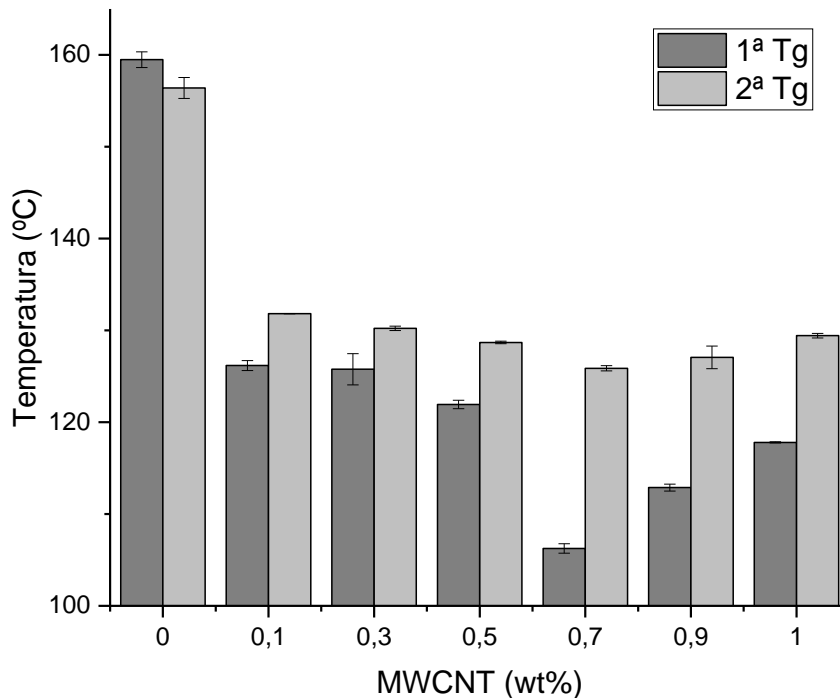
Na tabela 12 estão representados os valores da T<sub>g</sub> calculados para o 1º e 3º ciclo (aquecimento).

Tabela 15 - Resultados da temperatura de transição vítrea para o 1º e 2º aquecimento

Amostra	T <sub>g</sub> (°C) (1º Aquecimento)	T <sub>g</sub> (°C) (2º Aquecimento)
Epóxi	159.5 ± 0.9	156.4 ± 1.1
Epóxi/0.1 wt.% MWCNT + 15 wt.% SCF	126.2 ± 0.5	131.8 ± 0.0
Epóxi/0.3 wt.% MWCNT+ 15 wt.% SCF	125.8 ± 1.7	130.2 ± 0.2
Epóxi/0.5 wt.% MWCNT+ 15 wt.% SCF	121.9 ± 0.5	128.7 ± 0.1
Epóxi/0.7 wt.% MWCNT+ 15 wt.% SCF	106.3 ± 0.5	125.9 ± 0.3
Epóxi/0.9 wt.% MWCNT+ 15 wt.% SCF	112.9 ± 0.4	127.1 ± 1.2
Epóxi/1.0 wt.% MWCNT+ 15 wt.% SCF	117.8 ± 0.1	129.4 ± 0.2

Utilizando os resultados apresentados na tabela, podemos elaborar um gráfico (Figura 68) que representa a temperatura de transição vítrea para o 1º e 2º aquecimento.

Figura 66 - Resultados da temperatura de transição vítrea para o 1º e 2º aquecimento



As Figuras 65 e 67 mostram que a incorporação de qualquer percentagem de incorporação de reforço diminui a  $T_g$  da matriz, estando de acordo com os resultados anteriores de análise por DSC para os compósitos de SCF e nanocompósitos de MWCNT. Para estes compósitos híbridos, ao contrário das restantes, o desfasamento entre as temperaturas de transição vítrea é inferior a 5 °C, onde a amostra com a percentagem de incorporação de 0.7 wt.% apresenta o menor valor: 126 °C. Comparando estes resultados com os nanocompósitos de MWCNT, é perceptível que a adição de 15 wt.% de SCF tende a diminuir a  $T_g$  de todas as amostras híbridas. De facto, a tendência da  $T_g$  dos compósitos híbridos é para o valor de  $T_g$  obtido nos ensaios anteriores para as amostras de 15 wt.% de SFC, isto é, a influencia da SCF foi superior aos MWCNT tendo sido dominante no resultado final das  $T_g$ . Este efeito foi referido num estudo [78] no qual a adição de nanotubos de carbono numa matriz epóxi, que já continha reforço de fibra de carbono no sistema, não afetou significativamente a  $T_g$  com a continua adição deste reforço.

#### 4.4.4. Tração

Para a realização deste ensaio foi selecionada a amostra com as melhores características do ponto de vista térmico, mecânico e elétrico, tendo sido selecionado o compósito com 15 wt.% SCF com 0.5 wt% MWCNT. Além disso, foram testados, como referências, a matriz de resina epóxi e um compósito de SCF e outro de MWCNT com as mesmas percentagens utilizadas no compósito híbrido.

Para cada composição foram realizados 5 ensaios, os resultados e respectivos desvios encontram-se representados na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados do ensaio de tração

Amostra	Módulo de <i>Young</i> (GPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
Epóxi	$3.92 \pm 0.12$	$69.99 \pm 4.39$	$2.05 \pm 0.16$
Epóxi 15 wt.% SFC	$5.15 \pm 0.22$	$46.78 \pm 2.22$	$0.92 \pm 0.06$
Epóxi 0.5 wt.% MWCNT	$3.99 \pm 0.23$	$36.37 \pm 4.21$	$0.88 \pm 0.09$
Epóxi 0.5 wt.% MWCNT + 15 wt.% SFC	$5.23 \pm 0.46$	$37.86 \pm 7.93$	$0.74 \pm 0.16$

Na Figura 69, são ilustradas as respostas típicas de tensão-deformação da resina epóxi e três compósitos com o conteúdo de reforço de 15 wt.% SCF, 0.5 wt% MWCNT e 15 wt.% SCF + 0.5 wt% MWCNT.

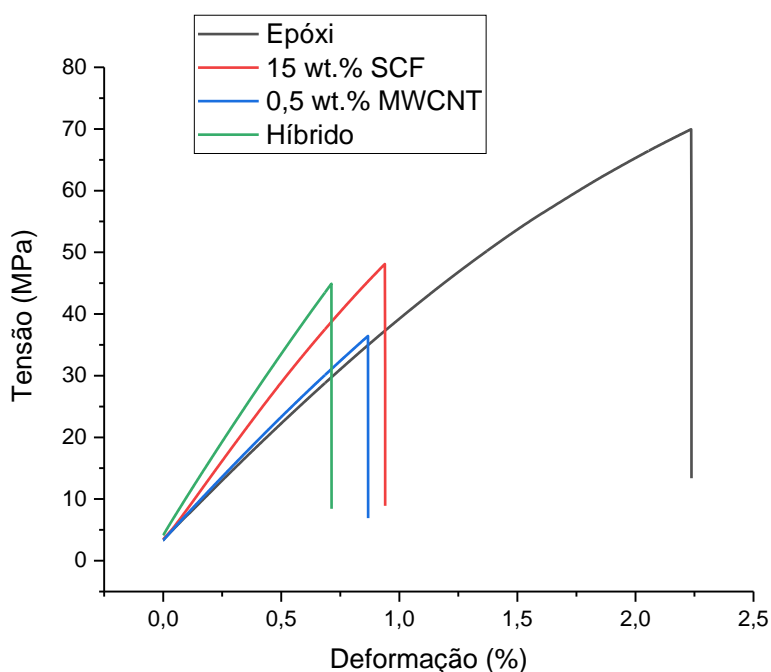


Figura 67 - Gráfico tensão/deformação

As curvas apresentadas demonstram alterações no comportamento mecânico dos compósitos relativamente à resina epóxi sob tração. Os gráficos das amostras de epóxi reforçado mostram aumento do módulo e uma diminuição da tensão rotura em comparação com a epóxi puro. Portanto, podemos inferir que tanto a SCF como os MWCNT tiveram influência na resposta mecânica dos compósitos. Em relação ao compósito com SCF, como seria de esperar, estes tiveram uma influência direta no aumento

do módulo de *Young* em cerca de 32%. Por outro lado, para o compósito com MWCNT, o módulo não foi afetado de forma considerável pela adição deste reforço. Contudo, ambos os reforços de forma individual diminuíram o valor da tensão e da deformação de rotura. Isto pode ser justificável devido à inclusão de reforços na matriz que inevitavelmente adicionam micro defeitos, que podem ter um efeito muito negativo na estrutura rígida da matriz. Relativamente ao compósito híbrido, o módulo de *Young* foi ligeiramente superior ao compósito com SCF, porém a tensão de rotura e deformação sofreram o mesmo efeito que anteriormente, tendo sido a amostra com menor deformação. Outros estudos realizados [79]–[82] concluíram de forma generalizada que a adição destes reforços na matriz aumenta o módulo de *Young*, sendo que a tensão de rotura, e em particular a deformação de rotura, é afetada negativamente, diminuindo em todos os casos. Um dos estudo [79] analisou a linha de fratura resultante do ensaio de tração e concluiu que a formação de aglomerados de CNT face ao aumento progressivo deste reforço é um dos principais fatores na diminuição da tensão e deformação de rotura.

#### **4.4.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento**

Para este ensaio foi analisado o compósito híbrido constituído por 0.5 wt.% de MWCNT e 15 wt.% de SCF, que também foi testado em tração. Analisou-se o compósito ao longo da espessura de modo a avaliar a distribuição e dispersão das partículas desde o lado superior ao lado inferior da secção de amostra. As imagens representativas estão apresentadas nas Figuras 70 e 71.



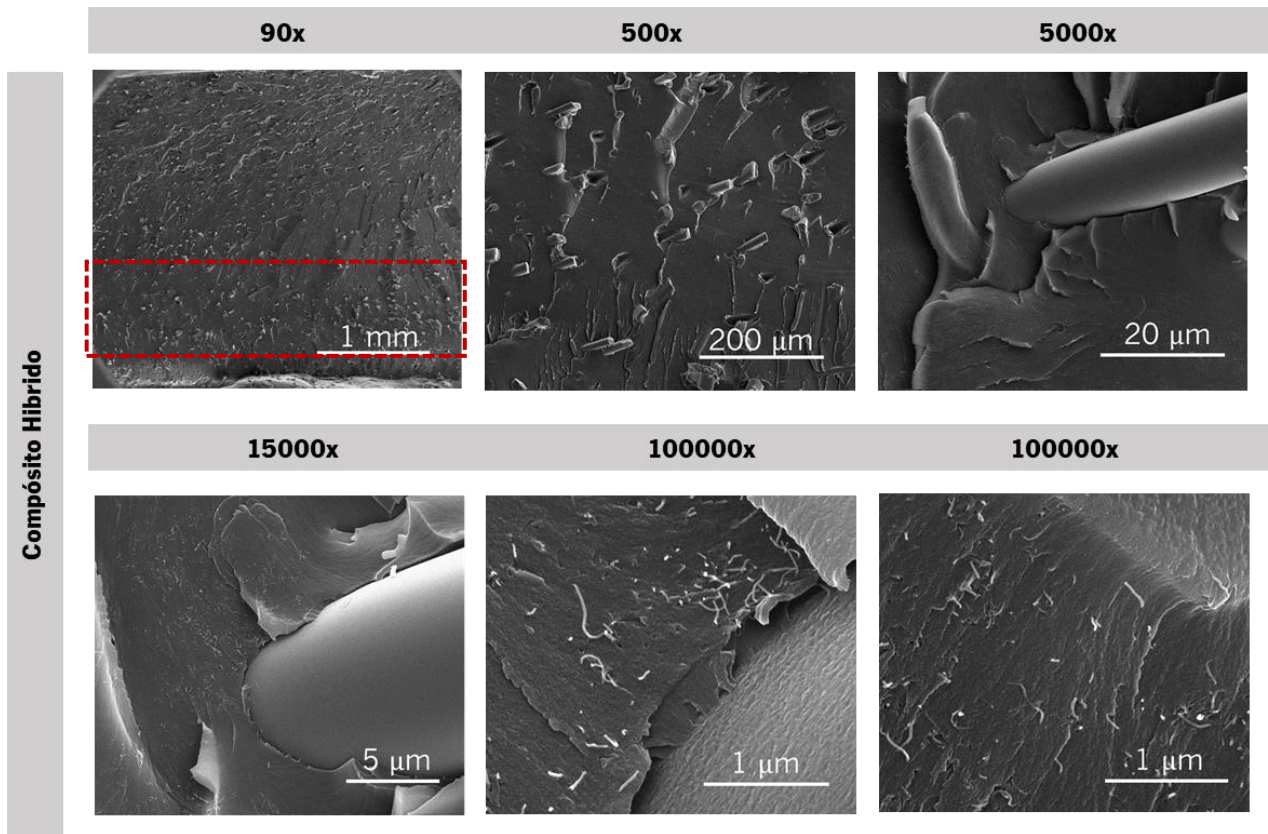


Figura 68 - Imagens SEM da amostra Híbrida (parte inferior)

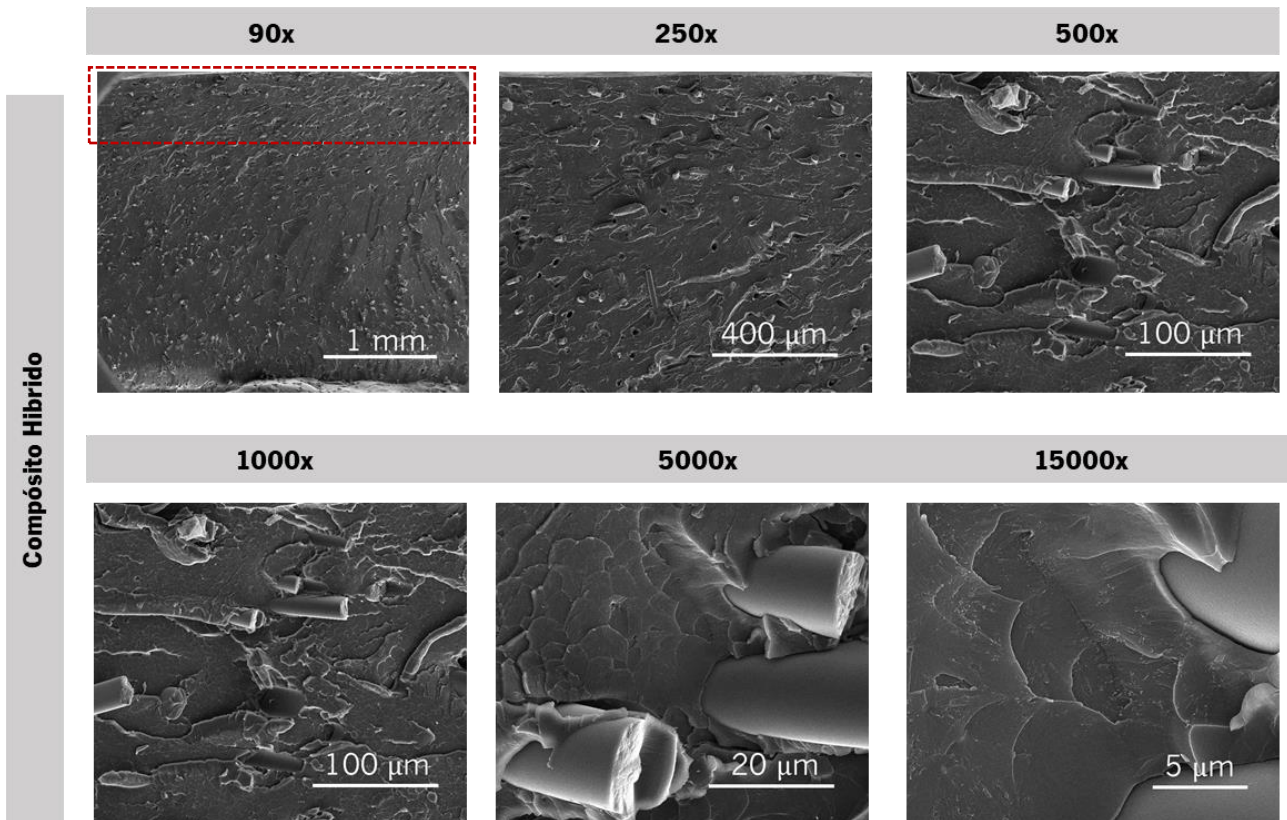


Figura 69 - Imagens SEM da amostra Híbrida (parte superior)

Através da microscopia eletrónica de varrimento, verifica-se a interação que os diferentes reforços têm entre si e com a matriz. Além disso pode ser visível a presença de vazios e aglomerados, auxiliando a prever ou justificar as propriedades mecânicas e elétricas dos compósitos. De facto, esta análise já foi realizada a este tipo de compósitos, nos quais verificaram a presença de aglomerados de CNT, contudo bem dispersos pela matriz [73]. Outros estudos mostram que a presença de fibras de carbono dá origem a microfissuras que, quando suscetíveis a tração, tendem a fraturar com maior facilidade [83]. Apesar de esporadicamente surgirem estas microfissuras, outros estudos demonstraram uma boa adesão da matriz com os reforços e principalmente uma forte adesão das fibras de carbono com os nanotubos de carbono, sendo as fibras muitas das vezes envolvidas totalmente pelos nanotubos de carbono [83], [84].

Em relação às imagens obtidas neste estudo observa-se, nas ampliações menores, que a distribuição das SCF é uniforme ao longo da espessura da amostra de compósito. Verificando em maior pormenor, para a zona inferior (Figura 70), não existe deposição das SCF tal como verificado no compósito com SCF apenas, tendo estas uma boa adesão com a matriz. Além disso, os MWCNT encontram-se dispersos na matriz (Figura 70 – 15000x). Como referido, a dispersão das partículas é uniforme, portanto o mesmo comportamento visível na parte inferior verifica-se para a parte superior. Pode-se concluir que os MWNCT tiveram um efeito de auxiliar na distribuição das SCF no compósito. O efeito de aumento de viscosidade causado pela dispersão dos MWCNT na resina ajudou à mistura homogénea das SCF e impediram a sua deposição por gravidade.

## 5. Conclusão

O presente trabalho envolveu a preparação e a caracterização de compósitos de resina epóxi reforçados com SFC e MWCNT. Foram processados compósitos de resina epóxi, reforçados com diferentes percentagens de SFC e de MWCNT, individualmente, com o propósito de formular um compósito híbrido que juntasse as melhores propriedades dos dois reforços.

Os resultados da caracterização elétrica dos compósitos de SCF demonstraram maior condutividade elétrica para o compósito com 15 wt.%, sendo que alguns compósitos com percentagens de incorporação superiores apresentaram um comportamento inferior. É relevante referir que, durante o processamento dos compósitos no moinho de 3 rolos, foi notório que para concentrações acima de 20 wt.% a viscosidade era elevada, podendo causar dificuldades no processamento dos compósitos, como por exemplo, má dispersão ou aglomeração do reforço, que influencia diretamente as propriedades finais. Os compósitos foram caracterizados por ensaios de medição de densidade, que permitiu estimar a percentagem de vazios e cruzar esta informação com os resultados de condutividade elétrica, tendo-se observado que os compósitos com maior condutividade continham a menor percentagem de vazios, e as amostras com menor condutividade continham maior percentagem de vazios. Além disso, a concentração real de reforço foi calculada, revelando que existe uma perda substancial durante o processamento. Ademais, os resultados de DSC mostraram uma diminuição da  $T_g$  para os compósitos, sendo que, os valores mais elevados encontram-se entre os intervalos de 8 wt.% a 15 wt.%. Pelos ensaios de DMA, o mesmo efeito da  $T_g$  foi visível, sendo que, o módulo de armazenamento também foi determinado e obteve-se o maior módulo para o compósito com 10 wt.%. Por fim, realizou-se SEM às amostras e apurou-se que a SCF tem tendência a depositar, causando variações de concentração ao longo da espessura das amostras preparadas.

Em relação aos nanocompósitos de MWCNT, a condutividade elétrica é alterada significativamente a incorporação de apenas 0.1 wt.% (menor teor utilizado), sendo que esta aumenta com o aumento do teor de reforço. Da mesma forma que anteriormente, a viscosidade dos compósitos aumenta com a adição de MWCNT durante o processamento, torna-se elevada acima de 0.5 wt.%, o que dificulta a dispersão das nanopartículas na matriz. Os ensaios de densidade demonstram a presença de volume de vazios reduzida e perda de reforço pequena para a percentagem de incorporação de 0.5 wt.%. Além disso, em ensaio de DSC, este compósito também apresentou dos maiores valores de  $T_g$ , contudo sempre inferior à matriz. Na análise por SEM, foi visível a formação de pequenos aglomerados, contudo bem distribuídos pela matriz.

Por fim, com a caracterização realizada aos dois tipos de compósitos, foi selecionada a percentagem de incorporação de 15 wt.% de SCF que apresentou o melhor conjunto de características e adicionou-se diferentes teores de MWCT para a preparação de compósitos híbridos. A combinação entre estes dois reforços resultou numa melhoria da condutividade elétrica, sendo que, com apenas a adição de 0.3 wt.% de MWCNT foi possível superar a condutividade dos reforços de forma individual. Como resultados do ensaio de DSC, verificou-se que a adição de MWCNT não influenciou de forma significativa o valor da  $T_g$ , sendo estas próximas do valor determinado para o compósito de 15 wt.% de SCF. Relativamente às propriedades mecânicas, o compósito híbrido apresentou o maior módulo de *Young* em relação aos compósitos que continham as mesmas concentrações de reforço individualmente, apesar de ter menores deformações e tensões de rotura. Finaliza-se o estudo com a análise SEM do compósito híbrido e constatou-se que, para este compósito, as SCF encontravam-se bem dispersas, assumindo-se que os MWCNT aumentaram significativamente a viscosidade e impediram a deposição deste reforço. Além disso, o número de vazios diminuiu com a adição de qualquer percentagem de incorporação de MWCNT. Conclui-se que a formulação do compósito híbrido realça as características únicas de cada um dos reforços, principalmente no que diz respeito à condutividade elétrica e propriedades mecânicas, através do efeito sinérgico entre os reforços que permite uma dispersão e adesão entre as SCF e os MWCNT e ainda destes reforços com a matriz.

### **Propostas para trabalhos futuros**

De modo a dar continuidade a este trabalho de investigação, sugerem-se as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- Otimizar o processamento dos compósitos, de modo a melhorar a dispersão e reduzir a perda dos reforços
- Caracterizar os compósitos em ensaios de condutividade térmica
- Investigar diferentes reforços para atingir maior condutividade elétrica

## 6. Referencias

- [1] M. Abreu, "Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes técnicas de análise.," *Univ. São Paulo*, pp. 25–40, 2008.
- [2] Mc. G. W. Lebrão, "Fibra de Carbono," *Rev. Plast. Sul*, 2018.
- [3] C. Pereira, "Tese Mestrado: Fadiga em Elementos Tubulares de Matriz Epoxídica Reforçada com Fibras de Carbono sujeitos a Solicitações de Torção e Flexão," p. 133, 2013.
- [4] P. J. e T. T. X. Huang, "A Review of Dielectric Polymer Composites With High Thermal Conductivity," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 27, no. 4, pp. 8–16, 2011.
- [5] L. S. Orientador:, "Estudo de Cargas Cerâmicas que Aumentam a Condutividade Térmica da Resina Epoxi, mas que Mantêm Elevadas a Resistividade Elétrica e a Rigidez Dielétrica," pp. 1–9, 2020.
- [6] D. de F. Kersting, "Avaliação de Resinas Epóxi para Fabricação de Materiais Compósitos pelo Processo de Pultrusão," *Univ. Federal do Rio Gd. do Sul*, vol. 2004, pp. 31–37, 2004.
- [7] T. P. Amaral, G. M. O. Barra, F. L. Barcia, and B. G. Soares, "Estudo das Propriedades de Compósitos de Polianilina e Resina Epoxídica," *UFRJ*, vol. 11, no. 3, pp. 149–157, 2001.
- [8] R. H. Bello, "Efeitos da funcionalização química em nanotubos de carbono e nanoplateletes de grafeno por sinalização em matriz epóxi," *UDESC*, pp. 22–35, 2015.
- [9] D. D. F. KERSTING, "Cura de Compósitos de Sistemas Epóxi via Irradiação de Microondas," *Esc. Politécnica da Univ. São Paulo*, pp. 26–40, 2014.
- [10] L. Nunes, "Cinética de degradação do sistema resina epóxi/fibra de carbono," *Aleph*, 2013.
- [11] Helder Gomes, Luisa M. Pastrana-Martínez, Sergio Morales-Torres, and Adrián M.T. Silva, "Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono," *Bol. da Soc. Port. Química*, pp. 21–24, 2013.
- [12] L. D. S. Santos, "Nanotubos De Carbono: Propriedades E Aplicações," pp. 7–10, 2017.
- [13] J. J. C. León and P. E. R. , Leidy Viviana Novoa , Fernando Martínez Ortega, "Carbon nanotubes-chitosan in HOS and THP-1 cells," 2010.
- [14] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, and J. K. Kim, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, 2010.
- [15] M. Disserta, "Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto," *PUC-Rio*, 2007.

- [16] L. Y. M. P. Anantram, Jie Han, "Electromechanical properties of carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. C*, 1998.
- [17] B. J. M. da Silva, "Estruturas Inteligentes Utilizando Betão e Polímero."
- [18] R. Naslain, "Carbon Fibers From Pan and Pitch," pp. 233–264, 2000.
- [19] J. Liu, X. Chen, D. Liang, and Q. Xie, "Development of pitch-based carbon fibers: a review," *Energy Sources*, vol. 00, no. 00, pp. 1–21, 2020.
- [20] J. S. Lee and I. Rhee, "Functional properties of a pitch-based carbon fiber-mortar composite as a thin overlay for concrete pavement," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 7, 2019.
- [21] D. D. Edie, "The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers," *Carbon N. Y.*, vol. 36, no. 4, pp. 345–362, 1998.
- [22] I. M. P. Figueiredo, "Tese Mestrado: Previsão do Comportamento Mecânico e Otimização de Placas em Material Compósito Híbrido Engenharia Aeroespacial Júri," 2016.
- [23] G. S. M. Guerra, "Estudo das propriedades mecânicas de compósitos usados na construção de embarcações de médio porte," 2014.
- [24] A. B. Nair and R. Joseph, *Eco-friendly bio-composites using natural rubber (NR) matrices and natural fiber reinforcements*. 2014.
- [25] C. Capela, S. E. Oliveira, and J. A. M. Ferreira, "Fatigue behavior of short carbon fiber reinforced epoxy composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 164, no. September 2018, pp. 191–197, 2019.
- [26] G. Q. Chai, Z. Wang, and X. Zhang, "Study of the flame retardant properties of short carbon fiber-reinforced epoxy composites," *High Perform. Polym.*, vol. 30, no. 9, pp. 1027–1035, 2018.
- [27] A. Dorigato, G. Fredi, and A. Pegoretti, "Application of the thermal energy storage concept to novel epoxy-short carbon fiber composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 21, 2019.
- [28] W. Dong, H. C. Liu, S. J. Park, and F. L. Jin, "Fracture toughness improvement of epoxy resins with short carbon fibers," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1220–1222, 2014.
- [29] J. Pestana, "Tese Mestrado: Análise do comportamento mecânico de compósitos de fibras curtas carbono / epóxi."
- [30] S. Kumar *et al.*, "Study on mechanical, morphological and electrical properties of carbon nanofiber/polyetherimide composites," vol. 141, no. 1–2, pp. 61–70, 2007.
- [31] J. V. M. de C. Gonçalves, "Efeito do comportamento reológico de formulações de resina de epóxido contendo nanotubos de carbono para processos de fabrico de compósitos,"

*Fac. Eng. da Univ. do Porto*, 2015.

- [32] C. Kaynak, O. Orgun, and T. Tincer, "Matrix and interface modification of short carbon fiber-reinforced epoxy," *Polym. Test.*, vol. 24, no. 4, pp. 455–462, 2005.
- [33] S. P. Z. R. Ryszard Pilawka, "Epoxy Composites with Carbon Nanotubes," *Adv. Manuf. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 3, 2012.
- [34] Y. S. Song and J. R. Youn, "Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 7, pp. 1378–1385, 2005.
- [35] G. Gkikas, N. M. Barkoula, and A. S. Paipetis, "Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 6, pp. 2697–2705, 2012.
- [36] M. Aravand, S. V. Lomov, I. Verpoest, and L. Gorbatikh, "Evolution of carbon nanotube dispersion in preparation of epoxy-based composites: From a masterbatch to a nanocomposite," *Express Polym. Lett.*, vol. 8, no. 8, pp. 596–608, 2014.
- [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] S. C. Schulz *et al.*, "Combined electrical and rheological properties of shear induced multiwall carbon nanotube agglomerates in epoxy suspensions," *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 11, pp. 2069–2077, 2011.
- [39] I. Alig, T. Skipa, D. Lellinger, and P. Pötschke, "Destruction and formation of a carbon nanotube network in polymer melts: Rheology and conductivity spectroscopy," *Polymer (Guildf)*, vol. 49, no. 16, pp. 3524–3532, 2008.
- [40] L. S. C. Boris I. Yakobson Rice, "Carbon Nanotubes: Supramolecular Mechanics," *Dekker Encycl. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 1, pp. 587–601, 2007.
- [41] C. Li and T. W. Chou, "Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 11, pp. 1517–1524, 2003.
- [42] P. Karapappas, A. Vavouliotis, P. Tsotra, V. Kostopoulos, and A. Paipetis, "Enhanced fracture properties of carbon reinforced composites by the addition of multi-wall carbon nanotubes," *J. Compos. Mater.*, vol. 43, no. 9, pp. 977–985, 2009.
- [43] Z. Fan, M. H. Santare, and S. G. Advani, "Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 3, pp. 540–554, 2008.
- [44] I. Igor Maria De Rosa, Fabrizio Sarasini, Maria Sabrina Sarto, Senior Member and I. and Alessio Tamburrano, Member, "EMC impact of advanced carbon fiber/carbon nanotube reinforced composites for next-generation aerospace applications," *IEEE*

- Trans. Electromagn. Compat.*, vol. 50, no. 3 PART 1, pp. 556–563, 2008.
- [45] O. J. Gbadeyan, K. Kanny, and M. T. Pandurangan, “Tribological, Mechanical, and Microstructural of Multiwalled Carbon Nanotubes/Short Carbon Fiber Epoxy Composites,” *J. Tribol.*, vol. 140, no. 2, pp. 1–6, 2018.
- [46] A. C. Jung-Hoon Sul, B. Gangadhara Prusty, “Effect of the Addition of Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Thermomechanical Properties of Epoxy Resin,” 2017.
- [47] A. Kumar, P. K. Ghosh, K. L. Yadav, and K. Kumar, “Thermo-mechanical and anti-corrosive properties of MWCNT/epoxy nanocomposite fabricated by innovative dispersion technique,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 113, pp. 291–299, 2017.
- [48] J. Li, P. S. Wong, and J. K. Kim, “Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 483–484, no. 1-2 C, pp. 660–663, 2008.
- [49] G. V. Salmoria *et al.*, “Método de previsão de limiar de percolação e condutividade elétrica em compósitos poliméricos por simulação de monte carlo,” *Rev. Bras. Ciências Farm.*, vol. 44, no. 2, pp. 249–259, 2008.
- [50] R. M. Santos, D. Vale, J. Rocha, C. Martins, S. T. Mould, and N. Rocha, “Multiscale carbon fibre–reinforced polymer (CFRP) composites containing carbon nanotubes with tailored interfaces,” *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, vol. 42, no. 7, pp. 1521–1533, 2019.
- [51] M. Monteiro, “Espectroscopia Raman e técnicas complementares no diagnóstico e intervenção em lesões do tecido dentário,” 2017.
- [52] G. J. Frehofer, “Enhancing Cnt-composites With Raman Spectroscopy,” no. 2011, pp. 2004–2019, 2011.
- [53] Z. Yao *et al.*, “Tensile properties of CNTs-grown carbon fiber fabrics prepared using Fe–Co bimetallic catalysts at low temperature,” *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 18, 2019.
- [54] P. Gao, E. Lara-Curzio, R. Trejo, and M. Radovic, “Dynamic Mechanical Analysis of Phase Transformations and Anelastic Relaxation in Stabilized Zirconias,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 1, pp. F14–F22, 2015.
- [55] Biopdi, “Ductilidade: principais conceitos,” 2022. <https://biopdi.com.br/artigos/ductilidade/>.
- [56] H. H. Ferreira, “Importância do estudo em Microscopia Eletrônica de Varrimento de amostras incluídas em parafina para fins de diagnóstico,” 2016.
- [57] University of Cambridge, “The Scanning Electron Microscope,” 2022. <https://www.eng-atoms.msm.cam.ac.uk/RoyalSocDemos/SEM>.
- [58] A. M. Borisov, A. V. Makunin, E. S. Mashkova, V. A. Kazakov, M. A. Ovchinnikov, and



- V. V. Sleptsov, "Ion-beam modification of carbon textile Busofit T-040," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1121, no. 1, 2018.
- [59] E. P. F. Cunha, "Tese de Doutorado: Functionalized graphene for polymer composites," 2016.
- [60] J. Z. Liang and Q. Q. Yang, "Effects of carbon fiber content and size on electric conductive properties of reinforced high density polyethylene composites," *Compos. Eng.*, vol. 114, pp. 457–466, 2017.
- [61] H. L. Tekinalp *et al.*, "Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 105, pp. 144–150, 2014.
- [62] N. Rabearison, C. Jochum, and J. C. Grandidier, "A cure kinetics, diffusion controlled and temperature dependent, identification of the Araldite LY556 epoxy," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 787–796, 2011.
- [63] K. E. Atkinson and C. Jones, "A study of the interphase region in carbon fibre/epoxy composites using dynamic mechanical thermal analysis," *J. Adhes.*, vol. 56, no. 1–4, pp. 247–260, 1996.
- [64] W. K. Goertzen and M. R. Kessler, "Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair," *Compos. Part B Eng.*, vol. 38, no. 1, pp. 1–9, 2007.
- [65] S. Dong and R. Gauvin, "Application of dynamic mechanical analysis for the study of the interfacial region in carbon fiber/epoxy composite materials," *Polym. Compos.*, vol. 14, no. 5, pp. 414–420, 1993.
- [66] A. Moisala, Q. Li, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, "Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 10, pp. 1285–1288, 2006.
- [67] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties," *Polymer (Guildf.)*, vol. 40, no. 21, pp. 5967–5971, 1999.
- [68] Y. J. Kim, T. S. Shin, H. Do Choi, J. H. Kwon, Y. C. Chung, and H. G. Yoon, "Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 1, pp. 23–30, 2005.
- [69] Y. K. Choi, Y. Gotoh, K. I. Sugimoto, S. M. Song, T. Yanagisawa, and M. Endo, "Processing and characterization of epoxy nanocomposites reinforced by cup-stacked carbon nanotubes," *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 25, pp. 11489–11498, 2005.
- [70] S. A. Hashemi and S. M. Mousavi, "Effect of bubble based degradation on the physical properties of Single Wall Carbon Nanotube/Epoxy Resin composite and new approach

- in bubbles reduction," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 90, pp. 457–469, 2016.
- [71] L. Yue, G. Pircheraghi, S. A. Monemian, and I. Manas-Zloczower, "Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets - Dispersion and synergy effects," *Carbon N. Y.*, vol. 78, pp. 268–278, 2014.
- [72] F. L. Jin, C. J. Ma, and S. J. Park, "Thermal and mechanical interfacial properties of epoxy composites based on functionalized carbon nanotubes," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 29–30, pp. 8517–8522, 2011.
- [73] M. Yourdkhani, W. Liu, S. Baril-Gosselin, F. Robitaille, and P. Hubert, "Carbon nanotube-reinforced carbon fibre-epoxy composites manufactured by resin film infusion," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 166, pp. 169–175, 2018.
- [74] M. Haghgoo, R. Ansari, and M. K. Hassanzadeh-Aghdam, "Prediction of electrical conductivity of carbon fiber-carbon nanotube-reinforced polymer hybrid composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 167, pp. 728–735, 2019.
- [75] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, and C. Lacabanne, "Electrical conductivity improvement of aeronautical carbon fiber reinforced polyepoxy composites by insertion of carbon nanotubes," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 15, pp. 1859–1862, 2012.
- [76] G. Pal and S. Kumar, "Multiscale modeling of effective electrical conductivity of short carbon fiber-carbon nanotube-polymer matrix hybrid composites," *Mater. Des.*, vol. 89, pp. 129–136, 2016.
- [77] M. S. Zainol Abidin, T. Herceg, E. S. Greenhalgh, M. Shaffer, and A. Bismarck, "Enhanced fracture toughness of hierarchical carbon nanotube reinforced carbon fibre epoxy composites with engineered matrix microstructure," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 170, pp. 85–92, 2019.
- [78] Y. C. Uz and M. Tanoğlu, "Determination of activation energy for carbon/epoxy prepregs containing carbon nanotubes by differential scanning calorimetry," *High Perform. Polym.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–15, 2022.
- [79] S. Rahmanian, A. R. Suraya, M. A. Shazed, R. Zahari, and E. S. Zainudin, "Mechanical characterization of epoxy composite with multiscale reinforcements : Carbon nanotubes and short carbon fibers," *J. Mater. Des.*, vol. 60, pp. 34–40, 2014.
- [80] F. Puch and C. Hopmann, "Morphology and tensile properties of unreinforced and short carbon fibre reinforced Nylon 6/multiwalled carbon nanotube-composites," *Polymer (Guildf.)*, 2014.
- [81] F. An, C. Lu, Y. Li, J. Guo, X. Lu, and H. Lu, "Preparation and characterization of carbon nanotube-hybridized carbon fiber to reinforce epoxy composite," *J. Mater. Des.*, vol. 33, pp. 197–202, 2012.

- [82] P. Taylor *et al.*, “Thermal and Mechanical Properties of Epoxy/Carbon Fiber Composites Reinforced with Multi-walled Carbon Nanotubes,” no. April 2013, pp. 37–41, 2012.
- [83] T. Yokozeki, “Mechanical properties of CFRP laminates manufactured from unidirectional prepregs using CSCNT-dispersed epoxy,” vol. 38, pp. 2121–2130, 2007.
- [84] X. Liu *et al.*, “Fabrication and electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanotube reinforced carbon fiber / pyrolytic carbon composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 68, pp. 501–510, 2013.

## 7. Anexos

### Anexo A – Ficha técnica Resina Epóxi (Araldite® LY 556)



#### Advanced Materials

### Araldite® LY 556\* / Aradur® 917\* / Accelerator DY 070\*

#### HOT CURING EPOXY MATRIX SYSTEM

Araldite® LY 556 is an epoxy resin  
 Aradur® 917 is an anhydride hardener  
 Accelerator DY 070 is an imidazole accelerator

<b>APPLICATIONS</b>	High performance composite parts		
<b>PROPERTIES</b>	Anhydride-cured, low-viscosity standard matrix system with extremely long pot life. The reactivity of the system is adjustable by variation of the accelerator content. The system is easy to process, has good fibre impregnation properties and exhibits excellent mechanical, dynamic and thermal properties. It has an excellent chemical resistance especially to acids at temperatures up to 80 °C. This epoxy system fulfills MIL specifications R 9300.		
<b>PROCESSING</b>	Filament Winding Pultrusion Pressure Moulding		
<b>KEY DATA</b>	<b>Araldite® LY 556</b>		
	Aspect (visual)	clear, pale yellow liquid	
	Colour (Gardner, ISO 4630)	≤ 2	
	Epoxy content (ISO 3000)	5.30 - 5.45	[eq/kg]
	Viscosity at 25 °C (ISO 12058-1)	10000 - 12000	[mPa s]
	Density at 25 °C (ISO 1675)	1.15 - 1.20	[g/cm <sup>3</sup> ]
	Flash point (ISO 2719)	> 200	[°C]
	<b>Aradur® 917</b>		
	Aspect (visual)	clear liquid	
	Colour (Gardner, ISO 4630)	≤ 2	
	Viscosity at 25 °C (ISO 12058-1)	50 - 100	[mPa s]
	Density at 25 °C (ISO 1675)	1.20 - 1.25	[g/cm <sup>3</sup> ]
	Flash point (ISO 2719)	195	[°C]
	<b>Accelerator DY 070</b>		
	Aspect (visual)	clear liquid	
	Colour (Gardner, ISO 4630)	≤ 9	
	Viscosity at 25 °C (ISO 12058-1)	≤ 50	[mPa s]
	Density at 25 °C (ISO 1675)	0.95 - 1.05	[g/cm <sup>3</sup> ]
	Flash point (ISO 2719)	92	[°C]
	Storage temperature (see expiry date on original container)	2 - 40 °C	[°C]

In addition to the brand name product denomination may show different appendices, which allows us to differentiate between our production sites: e.g. BD = Germany, US = United States, IN = India, CI = China, etc. These appendices are in use on packaging, transport and invoicing documents. Generally the same specifications apply for all versions. Please address any additional need for clarification to the appropriate Huntsman contact

## Anexo B – Ficha técnica Fibras de carbono curtas tipo pitch (KRECA Chop KCF-100)

### ■ Basic Properties and Product Lineup of KRECA

**As a pioneer of petroleum pitch type carbon fiber, Kureha's carbon fiber "KRECA" is desired by the worldwide industry for its high purity, flexibility, and variety of types.**

#### Features of Kureha's Carbon Fiber "KRECA"

##### ■ Knowledge of the world's pioneer

In 1970, Kureha industrialized pitch type carbon fiber for the first time in history. Since then, our innovative technology has been satisfying the challenging and various requirements of our customers all over the world.

##### ■ High purity products

KRECA carbon fiber is made from petroleum pitch, which has low metal impurity. Therefore, it is superior in oxidation resistance and has a longer lifetime inside a furnace.

##### ■ Produced using an integrated process from raw material.

Kureha produces carbon fiber through an integrated process from raw material pitch, which is then chopped, milled, felt punched, and machined for the insulation we manufacture. Therefore, we achieve flexible and sustainable production with high quality results.

##### ■ Various product lineup

KRECA has various product lineup such as yarn, felt, chopped fiber, rigid felt, and rigid slurry to accommodate various needs.

##### ■ Received certificates of quality control and environmental management system.

Kureha's mother factory in Iwaki, Japan obtained quality control standard ISO9001 and environmental management system standard ISO14001.



#### Basic Characteristics of KRECA

##### ■ Basic Physical Properties of KRECA

measuring method: Kureha standard test method

Fiber Diameter Classification		Carbon Fiber KCF-100			Graphite Fiber KGF-200	
		F	S	T	F	S
Fiber Diameter	μm	12.5	14.5	18.0	12.5	14.5
Tensile Strength	MPa	850	800	670	850	800
Tensile Elastic Modulus	GPa	37	35	30	37	35
Elongation	%	2.3	2.3	2.2	2.3	2.3
Carbon Content	wt %	min 95			min 99	
Thermal Conductivity	W/m/K	5~10			100	
Coefficient of Linear Expansion	× 10 <sup>-6</sup> /K	3~5			1.7	
Electrical Resistivity	μΩ·m	150			50	
Specific Gravity		1.63			1.60	
Moisture Content	wt %	max 12			nil	
Oxidation Onset Temperature*	°C	310			390	

\* Temperature at which weight reduction is 1% when held 24 hours

## SONGHAN

Plastic Technology Co., Ltd.

www.lookpolymers.com email : sales@lookpolymers.com

### Nanocyl NANOCYL™ NC7000 Thin Multi-Wall Carbon Nanotubes

Category : Carbon

#### Material Notes:

NANOCYL™ NC7000 Series, thin multi-wall carbon nanotubes, are produced via the catalytic carbon vapor deposition (CCVD) process. These carbon nanotubes are unique and prized world-wide because their small size and high aspect ratio (>150) lets them form a network of conductivity at a very low concentration. A primary interest is in applications requiring low electrical percolation threshold such as high-performance electrostatic dissipative plastics or coatings. During their production, Nanocyl uses exclusive catalysts that make the Nanocyl™ NC7000 the most electrically conductive carbon nanotubes available today. NC7000 carbon nanotubes have one of the most perfect chemical surfaces enabling high efficiency in the matrix in which they're embedded. NC7000 is available in powder form in quantities starting at 2 kg to multi-tons. Pre-dispersed forms are also available (PLASTICYL™, EPOCYL™, AQUACYL™)

Order this product through the following link:

[http://www.lookpolymers.com/polymer\\_Nanocyl-NANOCYL-NC7000-Thin-Multi-Wall-Carbon-Nanotubes.php](http://www.lookpolymers.com/polymer_Nanocyl-NANOCYL-NC7000-Thin-Multi-Wall-Carbon-Nanotubes.php)

Physical Properties	Metric	English	Comments
Specific Gravity	1.30 - 2.00 g/cc	1.30 - 2.00 g/cc	
Specific Surface Area	250 - 300 m <sup>2</sup> /g	250 - 300 m <sup>2</sup> /g	BET

Mechanical Properties	Metric	English	Comments
Tensile Strength	10000 - 60000 MPa	1.45e+6 - 8.70e+6 psi	
Elongation at Break	10 %	10 %	
Tensile Modulus	1000 GPa	145000 ksi	

Thermal Properties	Metric	English	Comments
Thermal Conductivity	>= 3000 W/m-K	>= 20800 BTU-in/hr-ft <sup>2</sup> -°F	

Component Elements Properties	Metric	English	Comments
Carbon, C	>= 90 %	>= 90 %	TGA

Electrical Properties	Metric	English	Comments
Volume Resistivity	0.00001 - 0.0001 ohm-cm	0.00001 - 0.0001 ohm-cm	

Descriptive Properties	Value	Comments
Amorphous Carbon	Pyrolytically deposited carbon on the Surface of the NC7000	HRTEM
Average Diameter	9.5 nanometers	TEM

## Anexo D – Densidade Água

	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
15	0.999099	0.999084	0.999069	0.999054	0.999038	0.999023	0.999007	0.998991	0.998975	0.998959
16	0.998943	0.998926	0.998910	0.998893	0.998877	0.998860	0.998843	0.998826	0.998809	0.998792
17	0.998774	0.998757	0.998739	0.998722	0.998704	0.998686	0.998668	0.998650	0.998632	0.998613
18	0.998595	0.998576	0.998558	0.998539	0.998520	0.998501	0.998482	0.998463	0.998444	0.998424
19	0.998405	0.998385	0.998365	0.998345	0.998325	0.998305	0.998285	0.998265	0.998244	0.998224
20	0.998203	0.998183	0.998162	0.998141	0.998120	0.998099	0.998078	0.998056	0.998035	0.998013
21	0.997992	0.997970	0.997948	0.997926	0.997904	0.997882	0.997860	0.997837	0.997815	0.997792
22	0.997770	0.997747	0.997724	0.997701	0.997678	0.997655	0.997632	0.997608	0.997585	0.997561
23	0.997538	0.997514	0.997490	0.997466	0.997442	0.997418	0.997394	0.997369	0.997345	0.997320
24	0.997296	0.997271	0.997246	0.997221	0.997196	0.997171	0.997146	0.997120	0.997095	0.997069
25	0.997044	0.997018	0.996992	0.996967	0.996941	0.996914	0.996888	0.996862	0.996836	0.996809
26	0.996783	0.996756	0.996729	0.996703	0.996676	0.996649	0.996621	0.996594	0.996567	0.996540
27	0.996512	0.996485	0.996457	0.996429	0.996401	0.996373	0.996345	0.996317	0.996289	0.996261
28	0.996232	0.996204	0.996175	0.996147	0.996118	0.996089	0.996060	0.996031	0.996002	0.995973
29	0.995944	0.995914	0.995885	0.995855	0.995826	0.995796	0.995766	0.995736	0.995706	0.995676
30	0.995646	0.995616	0.995586	0.995555	0.995525	0.995494	0.995464	0.995433	0.995402	0.995371