Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Alberta Augusta Santos Coelho

Desenvolvimento morfológico sob deformação de nanocompósitos de PET e nanotubos de carbono

outubro de 2013

Desenvolvimento morfológico sob deformação de nanocompósitos de PET e nanotubos de carbono
Alberta Augusta Santos Coelho
UMinho | 2013

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Alberta Augusta Santos Coelho

Desenvolvimento morfológico sob deformação de nanocompósitos de PET e nanotubos de carbono

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

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professora Doutora Carla Isabel Martins
Professora Doutora Maria da Conceição Paiva

outubro de 2013

Agradecimentos

A tese de mestrado finaliza uma etapa muito importante das nossas vidas e um trabalho fruto de muita dedicação e trabalho por parte dos alunos. Existem vários fatores que nos dão força para ultrapassar todas as dificuldades e levantar a cabeça para seguir em frente mesmo quando tudo parece correr mal. Assim, às pessoas que estiveram sempre presentes, quero expressar a minha gratidão.

Em primeiro lugar, a toda a minha família pelo encorajamento prestado em toda a minha formação académica, mas principalmente aos meus pais que sempre lutaram para possibilitar a minha formação e para me proporcionar um futuro melhor, abdicando do seu próprio conforto para que chegasse a esta fase.

À professora Doutora Carla Martins e à professora Doutora Maria da Conceição Paiva o meu reconhecimento pelo auxílio e por toda a disponibilidade e abertura mostrada, sempre com o objetivo de me impulsionar na tomada de decisões que possam ser uma mais-valia para o meu futuro profissional. Para além disso, o meu reconhecimento por terem estado sempre disponíveis para as minhas dúvidas e receios, quer ao longo da dissertação e já na visão do futuro.

Ao Professor Miko Cakmak e à Universidade de Akron pela disponibilidade em realizar as experiências de WAXS nas suas instalações.

Às minhas amigas pelo apoio e compreensão não só ao longo desta dissertação, mas também ao longo destes cinco anos de curso.

Por último, aos técnicos do Departamento de Engenharia de Polímeros pela ajuda prestada na execução do trabalho experimental desenvolvido neste projeto.

A todos o meu muito OBRIGADA....

Resumo

Os compósitos poliméricos, têm vindo gradualmente a alargar o seu campo de aplicação devido ao seu superior desempenho, rentabilidade de produção e flexibilidade de fabrico. No entanto, tendo em vista a multifuncionalidade de embalagens plásticas, pode adicionar-se nanopartículas que conferem propriedades distintas aos compósitos formados. A introdução de nanopartículas como os nanotubos de carbono em polímeros pode potenciar o aumento significativo das propriedades destes. Contudo, dependerá da interação das nanopartículas com o polímero, do seu estado de dispersão e de como intervenham no desenvolvimento da cristalinidade do material. A combinação de nanopartículas com os mecanismos de deformação a que as embalagens são sujeitas, resultam numa alteração da estrutura morfológica do material que por sua vez resulta num melhoramento das propriedades mecânicas e de permeabilidade dos produtos. É o caso das embalagens para a indústria eletrónica, onde estas devem cumprir requisitos como capacidade de suporte do produto, propriedades anti-estáticas, baixos níveis de permeabilidade e de deposição de cargas e poeiras na superfície das mesmas, para que a sua funcionalidade não seja afetada.

Nesta vertente, o presente trabalho visa o estudo do processo de deformação uniaxial de compósitos poliméricos em PET reforçados com nanopartículas de carbono. Pretende-se conhecer quais os mecanismos de evolução estrutural do polímero em situações de deformação uniaxial a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea do material, na presença de nanopartículas de carbono, e averiguar as suas propriedades finais.

Em todos os compósitos desenvolvidos houve uma boa dispersão dos nanotubos de carbono na matriz. Os nanotubos de carbono afetam a microestrutura do PET, proporcionando um aumento da temperatura de cristalização dos compósitos, sem que estes sejam sujeitos a mecanismos de deformação. Com a aplicação de uma deformação uniaxial aos compósitos, surgem dois efeitos distintos dos nanotubos na matriz polimérica. Para baixas concentrações de CNT (0.04 e 0.2%), estes têm um efeito plasticizador à matriz, provocando um deslizamento das cadeias poliméricas e desde logo uma menor cristalização do material. Contrariamente para percentagens iguais ou superiores a 1%, os nanotubos têm um efeito nucleante à matriz, pelo que se obtém um material mais resistente e com melhores propriedades, nomeadamente elétricas, o que possibilita o desenvolvimento de uma embalagem com propriedades anti-estáticas, requisito muito importante para a indústria eletrónica.

Abstract

The polymeric composites, have been coming gradually to enlarge the application field due to the superior acting, production profitability and flexibility of manufacture. However, tends in view the multifunctional of plastic packings, nanoparticles can be added that check properties different to the formed composites. The introduction of carbon nanotubes in the polymeric matrix can potentiate the significant increase of the properties of these. However, it will depend on the interaction of the nanoparticle with the polymeric matrix, of dispersion state and of as they intervene in the development of the crystallinity of the material. The nanoparticles combination with the deformation mechanisms the one that the packings are subject, they result in an alteration of the morphologic structure of the material that for time results in an improvement of the mechanical properties and of permeability of the products. It is the case of the packings for the electronic industry, where these should accomplish requirements as capacity of support of the product, properties anti-statics, low permeability levels and of deposition of loads and dusts in the surface of the same ones, so that functionality is not affected.

In this slope, the present work seeks the study of the process of deformation uniaxial of polymeric composites in PET reinforced with nanoparticles of carbon. It is intended to know which the mechanisms of structural evolution of the polymeric in situations of deformation uniaxial to temperatures above the temperature of glass transition of the material, in the presence of nanoparticles of carbon, and to discover their final properties.

In all of the developed composites there was a good dispersion of the carbon nanotubes in the polymeric matrix. The carbon nanotubes affect the microstructure of PET, providing an increase of the temperature of crystallization of the composites, without these are subject to deformation mechanisms. With the application of a deformation uniaxial to the composites, two effects different from the nanotubes appear in the polymeric matrix. For low concentrations of CNT (0.04 and 0.2%), these have an effect plasticizer to the polymeric matrix, provoking a sliding of the polymeric chains and at once a smaller crystallization of the material. Contrarily for percentages same or superior to 1.2%, the nanotubes have an nucleating effect to the polymeric matrix, for the that is obtained a more resistant material and with better properties, namely electric, what makes possible the development of a packing with properties anti-statics, very important requirement for the electronic industry.

Índice

Agradecimentos iii

Resumo. v

Abstract vii

Lista de Abreviaturas x

Lista de Figuras xiii

Lista de Tabelas xvii

Capitulo 1- Introdução

1.1. Enquadramento 3

1.2. Motivação do Trabalho 4

1.3. Conteúdo da Dissertação 5

Capitulo 2- Revisão bibliografica

2.1. Embalagens Poliméricas 11

2.2. Reforços: Nanotubos de Carbono (CNT) 12

2.3. Poli (tereftalato de etileno) 14

2.3.1. Propriedades 14

2.3.2. Morfologia 16

2.3.3. Mecanismos de deformação 17

2.3.4. Mecanismos de deformação na presença de nanopartículas 21

Capitulo 3- Técnicas de Caraterização: Fundamentos Teoricos

3.1. Caraterização Mecânica 27

3.2. Caraterização Térmica 29

3.2.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) 29

3.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA) 31

3.3. Caraterização Morfológica 33

3.3.1. Medição da Birrefringência 33

3.3.2. Microscopia Ótica 33

3.3.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) 34

3.3.4. Difração de Raios-X 35

3.4. Medição das Propriedades Elétricas 37

Capitulo 4- Procedimento Experimental

4.1. Materiais Utilizados 41

4.2. Preparação de Amostras por Moldação por Compressão 45
4.3. Deformabilidade dos Compósitos 47
4.4. Caraterização da Morfologia Desenvolvida Durante o Estiramento 51
4.4.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) 51
4.4.2. Medição da Birrefringência 52
4.4.3. Microscopia Óptica 54
4.4.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) 54
4.4.5. Difração de Raios-X 55
4.5. Medição das Propriedades Elétricas 55
Capitulo 5- Analise e Discussão dos Resultados
5.1. Caraterização Inicial dos Nanocompósitos de PET/CNT Desenvolvidos 59
5.1.1. Aspeto Físico das Placas e Provetes Produzidos 59
5.1.2. Avaliação da Percentagem de Reforço 60
5.1.3. Estado Morfológico Inicial 63
5.1.4. Propriedades Térmicas e Elétricas dos Nanocompósitos PET/CNT 70
5.2. Deformabilidade dos Nanocompósitos Acima de Tg 71
5.2.1. Medição da Deformação Local 75
5.2.2. Desenvolvimento Morfológico do PET e PET/CNT Durante o Processo de Deformação 82
5.2.2.1. Medição da Birrefringência 87
5.2.2.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) 89
5.2.2.3. Raios-X 92
5.2.3. Relação Estrutura vs Propriedades 97
5.2.4. Medição das Propriedades Elétricas 102

Lista de Abreviaturas

PET	Poli (tereftalato de etileno)
HDPE	Polietileno de alta densidade
LDPE	Polietileno de baixa densidade
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
CNT	Nanotubos de carbono
SWCNT	Single-wall canbon nanotubes
MWCNT	Multi-walled carbon nanotubes
CW	Uniaxial deformation
EB	Simultaneous deformation
SQ	Sequencial deformation
MMT	Montmorillonita
TiO2	Dióxido de titânio
Tcc	Temperatura de cristalização a frio
Tc	Temperatura de cristalização
Tf	Temperatura de fusão
σ	Tensão
σN	Tensão homogénea
E	Módulo de Elasticidade
ε	Deformação
δ	Deformação homogénea
Tg	Temperatura de transição vítrea
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
ΔH	Entalpia
χc	Grau de cristalinidade
TGA	Análise termogravimetrica ou análise de termogravimetria
M_L	Perda de massa
UV-Vis	Ultravioleta-visível
Δn	Birrefringência

MO	Microscopia ótica
MOCC	Microscopia de campo claro
MOLP	Microscopia de luz polarizada
IRM	Microscopia de reflexão
SEM	Microscopia ótica de varrimento
SAXS	Difração de raio-x em ângulos baixos
WAXS	Difração de raio-x em ângulos altos
λ	Razão de estiramento
MD	Direção da aplicação do esforço
TD	Direção transversal à aplicação do esforço

Lista de Figuras

Figura 1- Esquema representativo das etapas do projeto 6
Figura 2- Ilustração do nanotubo de carbono [18] 13
Figura 3- Ilustração das possibilidades de enrolamento das folhas de grafeno [22] 13
Figura 4- Comportamento do PET quando sujeito aos três tipos de processos de deformação a 100°C e 8s^{-1} [38] 18
Figura 5- Efeito da a) temperatura e da b) velocidade de deformação biaxial simultânea na deformabilidade do PET [38] 19
Figura 6- Regimes desenvolvidos por ação do estiramento aplicado à amostra [32] 20
Figura 7- Curva de tensão-deformação [52] 27
Figura 8-Ilustração da curva típica de DSC para o PET no estado amorfo [56] 30
Figura 9-Curva típica de um ensaio de TGA: a) massa perdida em função da temperatura e b) curva diferencial [60] 32
Figura 10- Padrões típicos de Raios-X para o PET: a) filme orientado e b) filme isotrópico 36
Figura 11- Estrutura cristalográfica do PET [30] 36
Figura 12- a) Representação esquemática de reflexões de WAXS de uma amostra de PET semicristalino e orientado. b) planos da célula unitária (010), (-110) e (100) [65] 37
Figura 13- Ilustração da amostra da matriz analisada por SEM, em três locais diferentes da mesma 42
Figura 14- Micro-extrusora de duplo fuso Microlab Twin Screw 43
Figura 15- Molde utilizado para a produção de placas por Moldação por compressão 46
Figura 16- Placas desenvolvidas por moldação por compressão 47
Figura 17- Ilustração do equipamento utilizado para a realização dos ensaios de tração 48
Figura 18- Corpo de prova utilizado no ensaio de tração 48
Figura 19- Textura induzida pela utilização de filmes de Teflon 49
Figura 20- Representação dos pontos selecionados para a realização do mapeamento de superfície e cálculo da deformação local 50
Figura 21- Espetro UV-Vis típico de uma amostra analisada no espetrofotómetro em transmitância. 53
Figura 22- Exemplificação da regressão linear usada para determinar a birrefringência 53

Figura 23- a) Placas obtidas a partir do processo de moldação por compressão e b) provetes cortados das mesmas 59
Figura 24- Curvas de degradação do PET e nanocompósitos 60
Figura 25- Curvas da derivada da massa em função da temperatura do PET e nanocompósitos 61
Figura 26- Análise microscópica de a) matriz de PET, e dos nanocompósitos desenvolvidos: b) PET_0,04%CNT, c) PET_0,2%CNT, d) PET_1.2%CNT e e)PET_2.8%CNT 63
Figura 27- Imagens de SEM para o a) PET os compósitos de b) 0,04%CNT e c) 0,2%CNT e d) 2.8%CNT 64
Figura 28-Curvas de DSC do PET e nanocompósitos das placas 65
Figura 29- Curvas do ensaio de DSC realizado em arrefecimento controlado 67
Figura 30- Padrões de WAXS para o PET e para os compósitos iniciais. 68
Figura 31- Perfis de intensidade em função de 2θ obtidos por WAXS para o PET e para os compósitos 69
Figura 32- Curvas de tensão vs deformação de engenharia 72
Figura 33- Curvas de Tensão vs Deformação verdadeira/homogénea para o PET e para os nanocompósitos desenvolvidos 72
Figura 34- Curvas de tensão vs deformação verdadeira para o PET amorfo, PET com 20% de cristalinidade e par compósito de 2.8%CNT 75
Figura 35- Curvas de Tensão vs Deformação local e verdadeira para o PET e para os nanocompósitos desenvolvidos. 77
Figura 36- Imagens obtidas para as amostras estiradas do compósito de PET_3%CNT 80
Figura 37- Evolução da razão de aspeto e da capacidade esférica dos aglomerados na direção longitudinal de aplicação da deformação 81
Figura 38- Termogramas de DSC obtidos para o PET 82
Figura 39- Termogramas de DSC obtidos para o compósito de PET_0.04%CNT 83
Figura 40- Termogramas de DSC obtidos para o compósito de PET_0.2%CN 83
Figura 41- Termogramas de DSC obtidos para o compósito de PET_1.2%CNT 83
Figura 42- Termogramas de DSC obtidos para o compósito de PET_2.8%CNT 84
Figura 43- Grau de cristalinidade do PET e nanocompósitos em função da deformação máxima aplicada 86
Figura 44- Grau de cristalinidade do PET e nanocompósitos em função da tensão máxima aplicada 86

Figura 45- Medição da birrefringência do PET e dos nanocompósitos desenvolvidos em função da deformação verdadeira 88
Figura 46- Medição da birrefringência do PET e dos nanocompósitos desenvolvidos 88
Figura 47- Imagens de SEM do compósito PET_0,04%CNT o a) e b) referem-se ao compósito inicial e c) e d) ao compósito deformado a 400% 90
Figura 48- Imagens de SEM do compósito PET_0,2%CNT o a) e b) referem-se ao compósito inicial e c) e d) ao compósito deformado a 400% 90
Figura 49- Imagens de SEM do compósito PET_1.2%CNT o a) e b) referem-se ao compósito inicial e c) e d) ao compósito deformado a 400% 91
Figura 50- Perfis integrados de intensidade em função de 2θ para o PET em diferentes condições de estiramento 95
Figura 51- Perfis integrados de intensidade em função de 2θ para o PET_0.04%CNT em diferentes condições de estiramento 95
Figura 52– Perfis integrados de intensidade em função de 2θ para o PET_0.2%CNT em diferentes condições de estiramento 96
Figura 53– Perfis integrados de intensidade em função de 2θ para o PET_1.2%CNT em diferentes condições de estiramento 96
Figura 54- Perfis integrados de intensidade em função de 2θ para o PET_2.8%CNT em diferentes condições de estiramento 96
Figura 55- Comparação da birrefringência vs cristalinidade vs tensão verdadeira para o PET.... 98
Figura 56- Comparação da birrefringência vs cristalinidade vs tensão verdadeira para o compósito de 0.04%CNT 98
Figura 57- Comparação da birrefringência vs cristalinidade vs tensão verdadeira para o compósito de 0.2%CNT 99
Figura 58- Curvas de cristalinidade vs tensão verdadeira para o PET e para os compósitos 1.2 e 2.8%CNT 101
Figura 59- Evolução da resistividade volúmica com a razão de estiramento para o PET e nanocompósitos 103

Lista de Tabelas

Tabela I- Propriedades dos CNT´s 14
Tabela II- Propriedades do PET [26] 16
Tabela III- Parâmetros da célula unitária do PET [30] 37
Tabela IV- Principais propriedades térmicas e físicas do PET, de acordo com a caraterização inicial realizada ao material e dos CNT utilizados 41
Tabela V- Condições de processamento usadas 43
Tabela VI- Designação dos nanocompósitos 44
Tabela VII- Condições utilizadas nas no ensaio de TGA 45
Tabela VIII- Condições utilizadas para a produção de placas por moldação por compressão 46
Tabela IX- Condições usadas para o estudo da deformabilidade do compósito 49
Tabela X- Condições utilizadas no ensaio de DSC 52
Tabela XI- Temperatura de degradação do PET e compósitos 62
Tabela XII- Percentagens reais dos nanocompósitos obtidos por TGA 63
Tabela XIII- Resultados do ensaio de DSC para as placas de PET e nanocompósitos produzidos por moldação por compressão 66
Tabela XIV- Cristalinidade, propriedades térmicas e elétricas do PET e dos nanocompósitos desenvolvidos 70
Tabela XV- Valores de tensão máxima atingida para o PET e para os nanocompósitos para uma deformação de engenharia máxima aplicada de 400% 73
Tabela XVI- Imagens obtidas através de microscopia de campo claro para a matriz de PET e para os compósitos de 0.01 e 0.1%CNT, com as diversas deformações a que foram sujeitos, com uma ampliação de 10x1.67 76
Tabela XVII- Valores de tensão verdadeira e da tensão local do PET e compósitos de 0.01 e 0.1%CNT 78
Tabela XVIII- ΔTcc para o PET e compósitos 84
Tabela XIX- Padrões 2D das amostras estiradas para o PET e para os compósitos 93

Capítulo 1

Introdução

1.1. Enquadramento

É do conhecimento geral que as embalagens podem ser obtidas por processos de moldação por injeção-sopro, moldação por extrusão-sopro, termoformação e extrusão, sendo que esta última pode ser de matriz tubular para obtenção de sacos plásticos ou de matriz plana para obtenção de filmes e chapas para posterior transformação [1].

Em todos estes processos o material sofre mecanismos de deformação, que lhe são aplicados com o intuito de induzir uma espessura uniforme à peça final, economizar material e melhorar as suas propriedades finais em serviço. Aquando da deformação, são induzidas forças de estiramento ao material, que proporcionam a orientação molecular às cadeias do polímero. Deste modo, é induzida a cristalização do material, o que contribui para a melhoria das propriedades mecânicas e de permeabilidade do produto final [2, 3].

O material mais usado nas embalagens devido às suas propriedades de boa estabilidade dimensional, baixa permeabilidade a gases e boa resistência ao impacto é o Poli (tereftalato de etileno)-PET [4]. Apesar disso, e como todos os materiais, o PET apresenta algumas fragilidades. Deste modo, uma alternativa ao material virgem é o uso de nanocompósitos de PET, que consistem na incorporação de diferentes partículas inorgânicas no mesmo [5].

As partículas inorgânicas como o bronze, alumínio, a grafite esfoliada, nanotubos de carbono, entre outros, proporcionam aos polímeros base propriedades como: maior dureza, maior atratividade, maior diferenciação, melhor estabilidade ao calor, resistência ambiental, conferem opacidade e são insolúveis (fator que evita a tendência de migração), contribuindo para a obtenção de produtos de maior valor acrescentado. Assim, os nanocompósitos podem contribuir para uma melhoria das propriedades do polímero puro sem sacrificar as suas propriedades físicas e químicas [6-9]. Contudo, este tipo de reforço apresenta uma grande desvantagem que consiste no facto das partículas nanométricas se aglomerarem, sendo que esta aglomeração aumenta de acordo com o aumento da concentração de nanopartículas usadas na formulação. Deste modo, a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica é um fator muito importante na conceção de nanocompósitos, uma vez que um material inorgânico apresenta uma baixa interação com o polímero orgânico, levando à perda de propriedades. Assim, a base de formação destes novos materiais passa pela manipulação da interação química entre o polímero e o material de reforço, a fim de obter uma dispersão homogénea e uma boa interação entre os mesmos [9-10].

De um modo geral as embalagens necessitam de satisfazer requisitos mínimos como preservar o produto e evitar que este perca as funcionalidades para as quais foi dimensionado. Como já mencionado, apesar das suas boas propriedades, o PET não consegue satisfazer todos os requisitos, principalmente quando estes são destinados a embalagens especiais, como é o caso de embalagens para dispositivos eletrónicos. Nestes casos, aos requisitos gerais são acrescidos requisitos mais específicos, uma vez que é necessário proteger os itens embalados contra forças eletrostáticas, eletromagnéticas e radiativas, para assegurar a total funcionalidade do produto. Para além de necessitam de oferecer segurança quanto à integridade do produto, o que indica que têm de apresentar boa resistência mecânica [11].

Tendo em conta que os CNT são materiais com excelentes propriedades mecânicas, e que quando são sujeitos a tensões não partem com facilidade, o que favorece o seu uso nos processos usados na transformação de embalagens, e que para além disso apresentam boas propriedades elétricas, os nanocompósitos PET/CNT podem ter grande interesse nesta área. Os CNT podem possibilitar o desenvolvimento de um material que seja menos sensível a fatores externos como a humidade, as descargas elétricas, poeiras, calor e choque, que são requisitos essenciais para a área eletrónica.

O presente trabalho tem como principais objetivos o estudo da influência de processos de deformação em nanocompósitos de PET/CNT, na estrutura morfológica desenvolvida e por consequente nas propriedades finais dos mesmos.

1.2. Motivação do Trabalho

Os nanocompósitos estão muito presentes no mundo da investigação, contudo não são muitos os estudos de deformabilidade destes com reforço de nanotubos de carbono. Focando o uso de compósitos na área da embalagem a incorporação de CNT pode contribuir para a eliminação de acumulação de cargas elétricas e poeiras que se possam depositar à superfície dos mesmos. Pode ainda contribuir para a diminuição da eletricidade estática nos diversos tipos de peças e embalagens.

Na literatura existem vários estudos da influência do estiramento no desenvolvimento morfológico de materiais, contudo, são pucos os realizados com compósitos de PET com CNT/CNF. Este facto torna-se também um motivo de interesse, visto que se pode perceber os mecanismos de evolução estrutural durante a deformação contribuindo para prever o desempenho do produto final durante o seu uso. Através da conciliação das propriedades dos

CNT com o desenvolvimento estrutural por estiramento pode-se obter propriedades muito satisfatórias à área das embalagens, podendo ter um grande potencial para a área das embalagens eletrónicas.

Outro fator diferenciador e de grande motivação para a realização deste trabalho consiste no facto de se formular nanocompósitos com pequenas concentrações de reforço. Estas concentrações não são tipicamente analisadas, mas podem contribuir para um aumento das propriedades mesmo nessas concentrações mínimas, possibilitando a economia de material. Para além disso podem ainda contrariar os efeitos de aglomeração ocorridos para o uso de nanocompósitos que se começam a verificar para concentrações acima de 1%.

1.3. Conteúdo da Dissertação

Na Figura 1 é apresentado um esquema ilustrativo do trabalho realizado, resumindo as principais tarefas realizadas para a concretização do trabalho, contabilizando as diferentes técnicas de processamento e de caraterização utilizadas.

Note-se que foram utilizados compósitos de PET/CNT, provenientes de um projeto decorrido no departamento, com cerca de 3%CNT de reforço. Assim, recorreu-se à realização de diluições através de micro-extrusão, com o objetivo de obter nanocompósitos com diferentes percentagens de reforço.

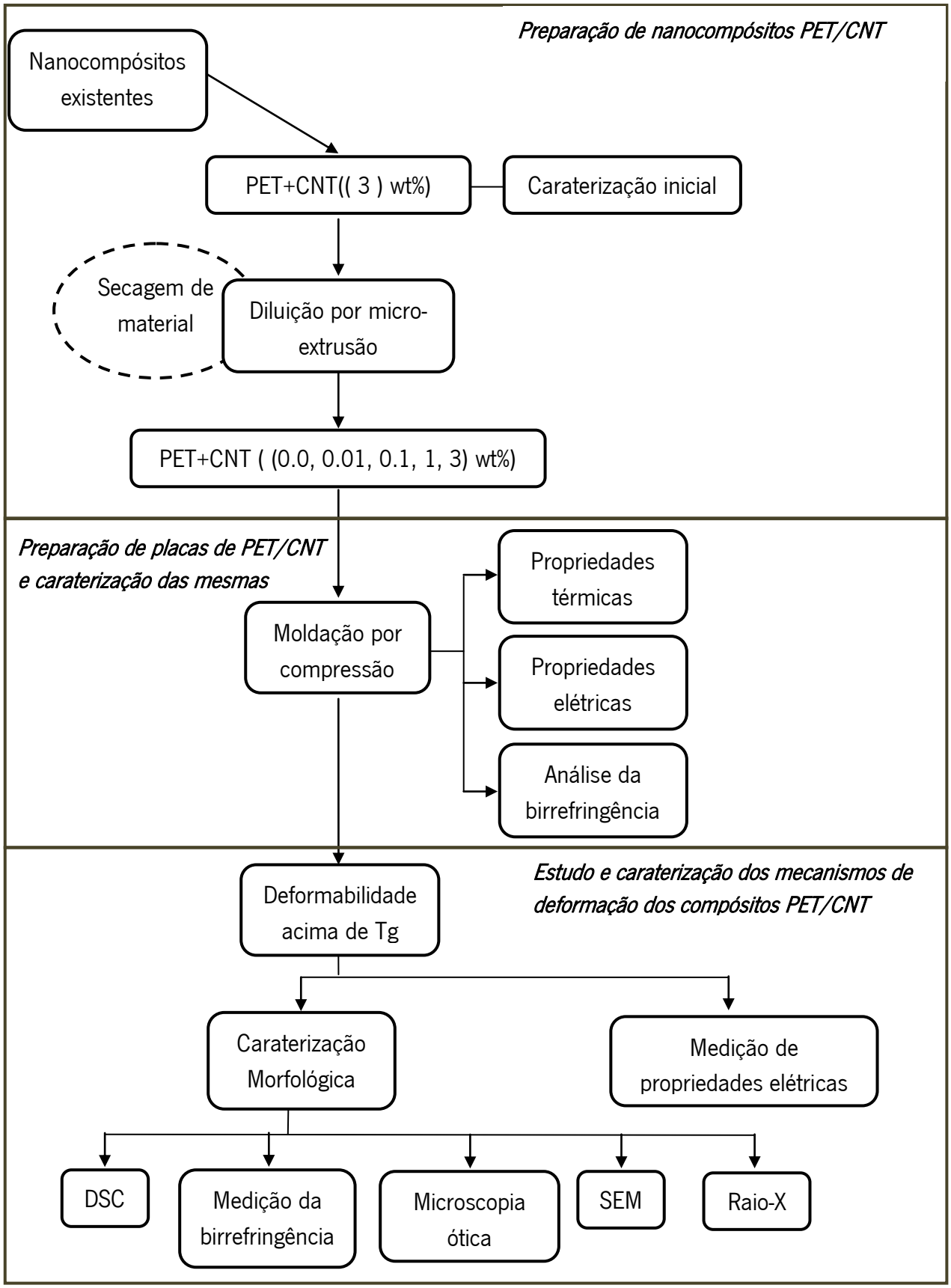


Figura 1- Esquema representativo das etapas do projeto

Seguidamente é realizada uma pequena abordagem relativamente ao conteúdo abrangido em cada capítulo desta dissertação.

No capítulo 1 é apresentado o enquadramento do trabalho, seguido dos objetivos do mesmo e um esquema ilustrativo de todo o procedimento seguido para o desenvolvimento do estudo.

No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica realizada. São abordados conceitos relativos às embalagens poliméricas, os reforços de carbono utilizados- CNT, a matriz polimérica de PET, incluindo informação relativa às suas propriedades, morfologia e mecanismos de deformação. Por fim é realizada uma abordagem aos mecanismos de deformação de PET na presença de nanopartículas, sendo todos os mecanismos de deformação apresentados baseados em estudos científicos presentes na literatura.

No Capítulo 3 são expostos conceitos gerais sobre as técnicas de caraterização utilizadas.

No Capítulo 4 é descrito o procedimento experimental seguido para a realização do trabalho. Faz-se inicialmente uma abordagem aos materiais utilizados no estudo, o procedimento experimental para a preparação de amostras, e procedimentos inerentes à realização da deformação dos nanocompósitos desenvolvidos. Por fim, são apresentadas as técnicas utilizadas para a caraterização dos materiais.

No Capítulo 5 é feita a apresentação e discussão de resultados. Neste capítulo é apresentado o aspeto físico das placas e provetes produzidos, e avaliada a percentagem real de reforço das amostras. De seguida apresenta-se o estudo sobre o desenvolvimento estrutural de PET e nanocompósitos de PET/CNT.

No Capítulo 6 são resumidas as principais conclusões do trabalho realizado.

No Capítulo 7 são apresentadas propostas para trabalhos futuros.

Por fim, são apresentadas as referências utilizadas para a pesquisa bibliográfica e os anexos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Embalagens Poliméricas

Em comparação com os materiais tradicionalmente usados na indústria de embalagens, como o metal e o vidro, as propriedades que os materiais poliméricos apresentam tornam-nos vantajosos à utilização neste setor. O plástico é um material muito versátil e a sua implementação na indústria da embalagem tem vindo a trazer vantagens como leveza, baixo volume e resistência, que contribuem para a produção de menos resíduos, menor consumo de matérias-primas e menor custo de transporte [10-11]. Outras características que contribuem para o sucesso comercial dos plásticos na embalagem são a flexibilidade, a possibilidade de colorir, brilho, impermeabilidade, o facto de não alterarem o sabor do produto e possuírem propriedades de barreira.

As principais funções de uma embalagem são necessariamente assegurar a qualidade do produto e a conservação do mesmo, pelo que os materiais utilizados devem subscrever todos os requisitos legais aplicáveis quer a nível nacional como internacional, sendo que estes são dependentes da área em causa [10].

A embalagem é o setor de maior aplicação para os plásticos, representando cerca de 37% do total de consumo [11].

Os polímeros mais utilizados na indústria da embalagem são: PET – poli (tereftalato de etileno); HDPE – polietileno de alta densidade; PVC – poli (cloreto vinilo); LDPE – polietileno de baixa densidade; PP – polipropileno e PS – poliestireno [11]. O material mais usado nas embalagens devido às suas propriedades de boa estabilidade dimensional, baixa permeabilidade a gases, boas propriedades mecânicas, boa resistência aos UVs, boas propriedades elétricas, baixo custo, elevado desempenho e boas propriedades físicas é o Poli (tereftalato de etileno)-PET. Para além disso, o PET é um polímero que tem uma elevada capacidade de ser moldado em diferentes formas, o que o torna um dos plásticos mais interessantes na engenharia [11].

Sendo o setor das embalagens muito competitivo, o esforço de produção de novos materiais com propriedades melhoradas torna-se alvo de inúmeros estudos científicos. Assim, para melhorar algumas propriedades do PET, nomeadamente as propriedades mecânicas e de barreira, podem ser formulados compósitos deste material. [12-14].

Com o avançar tecnológico da indústria, a necessidade de cadências de produção elevadas é imprescindível às empresas. Para além disso existe uma forte necessidade de produtos mais funcionais e diferenciados, com funcionalidades que possibilitem quer um bom desempenho em serviço quer um bom processamento, sem que existam adversidades no

mesmo. Assim surge a necessidade de produtos anti estáticos, produtos que possibilitem o uso de novos materiais como nanocompósitos de matriz polimérica, nomeadamente à base de PET, devido às suas propriedades já referidas. Apesar da abundância de estudos sobre deformabilidade do PET [15], existem poucos que se dedicam à deformabilidade de nanocompósitos com reforço à base de carbono. Contudo, estes podem ser de grande interesse para embalagens com requisitos especiais, como é o caso das embalagens para produtos eletrónicos.

A formulação de PET com CNT pode tornar-se satisfatória às embalagens eletrónicas, pelo facto de os nanocompósitos aumentarem a componente condutora da peça final. Um dos principais requisitos nesta área consiste no facto de existir uma grande acumulação de poeiras e cargas na superfície das peças e da presença de eletricidade estática quer no produto final, como também na linha de produção da mesma, o que se pode tornar muito prejudicial para a produção e principalmente colocar em causa a segurança do operador. Para além disso, a presença de CNT neste tipo de embalagem/peça pode aumentar a estabilidade térmica da mesma o que é também de extrema importância, visto que este facto é um dos requisitos também muito importante aquando da vida útil do produto, que coloca em causa a funcionalidade do mesmo [15-16].

2.2. Reforços: Nanotubos de Carbono (CNT)

Os nanotubos de carbono (CNT´s) foram descobertos em 1991 por Iijima sendo que os primeiros nanotubos surgiram em 1994 por Ajayan et al.. Consistem em estruturas nanométricas com propriedades mecânicas e eletrónicas notáveis, sendo desta forma este tipo de nanopartículas alvo de estudo durante a última década. Os nanotubos de carbono, ilustrados na Figura 2, são basicamente compostos por folhas de grafeno enroladas na forma de um cilindro fechado, com uma estrutura de pentágonos e hexágonos ligados entre si através de átomos de carbonos com hibridação sp^2 [17].

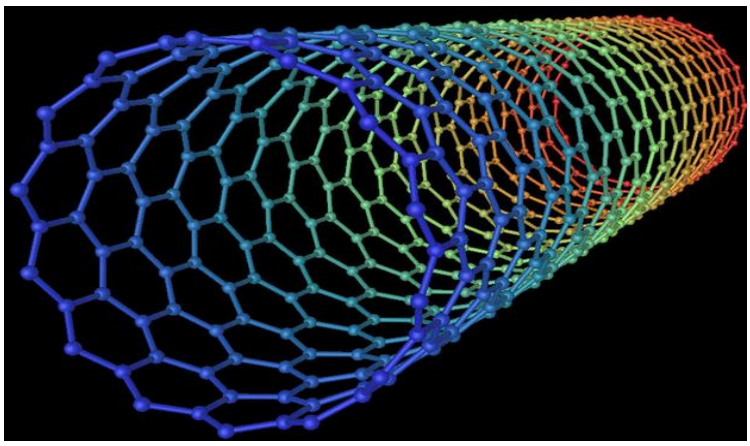


Figura 2- Ilustração do nanotubo de carbono [18]

Os nanotubos de carbono podem ser divididos em dois grandes grupos, os de parede simples, que se baseiam no enrolamento de uma única folha de grafeno, SWCNT, e os nanotubos de parede múltipla, MWCNT, que se baseiam no enrolamento de inúmeras folhas de grafeno com um espaçamento entre camadas da mesma ordem do espaçamento encontrado na grafite [18-20].

Atendendo à estrutura de nanotubos de carbono, estes são definidos pelo seu diâmetro, comprimento e simetria axial, sendo que este último fator é inteiramente dependente da maneira com que a folha de grafeno é enrolada, o que determina as suas propriedades físicas.

Atendendo à Figura 3, o enrolamento de folhas de grafeno pode ocorrer de três formas: armchair, zig-zag e quiral [21].

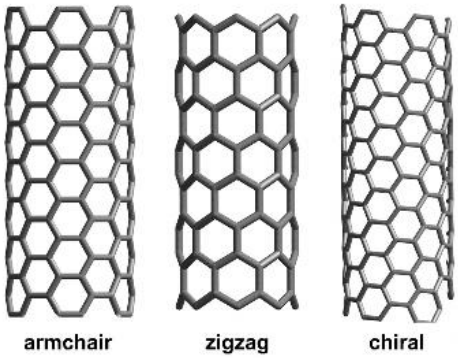


Figura 3- Ilustração das possibilidades de enrolamento das folhas de grafeno [22]

Os CNT´s são considerados um dos materiais mais duros e resistentes conhecidos atualmente, apresentando módulos de Young de um TPascal, sendo que essas propriedades são consequentes do arranjo estrutural perfeito dos seus átomos de carbono e da força da hibridação sp^2. Para além disso, este tipo de nanomateriais são altamente flexíveis e apresentam

grande resistência a danos estruturais quando são dobrados ou submetidos a elevadas tensões. A presença de defeitos na sua estrutura pode alterar os valores das propriedades mecânicas, mas mesmo assim, a sua resistência é extremamente elevada quando comparada com outro tipo de materiais. A Tabela I apresenta as principais características dos nanotubos de carbono- SWCNT e MWCNT [22].

Tabela I- Propriedades dos CNT´s

	Tensão (GPa)	Modulo Elástico (GPa)	Deformação (%)	Densidade (g/cm^3)	Condutividade elétrica (S/m)	Condutividade térmica (W/mK)
SWCNT	13-52	320-1470	5.3	1.3	10^5-10^6 (metálico) 10 (semicondutores)	3300
MWCNT	11-63	270-950	12	2.1	10^6-10^7	3300

Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, óticas e elétricas, os CNT têm apresentado um grande potencial para diversas aplicações, como fios quânticos, díodos moleculares e dispositivos nanoeletrónicos.

Os nanotubos de carbono têm sido alvo de inúmeros estudos, que visam averiguar a influência dos mesmos em matrizes poliméricas. De um modo geral, quando é conseguida uma boa dispersão e adesão entre os reforços e a matriz, a incorporação de CNT na formulação de nanocompósitos contribuem para um aumento das propriedades dos mesmos, em geral [22-23].

2.3. Poli (tereftalato de etileno)

2.3.1. Propriedades

O PET apresenta como principais propriedades a boa resistência ao impacto, alargada gama de temperaturas de serviço (de -60°C a 130°C), elevada rigidez, apropriado para aplicações transparentes, é um material quimicamente resistente à temperatura ambiente e é reciclável, como especifica a Tabela II [24].

O PET é usado em embalagens de refrigerantes, bebidas alcoólicas, água, óleos comestíveis, produtos de limpeza e em muitas outras aplicação que estejam em contacto direto com alimentos. A indústria de desenvolvimento de garrafas de PET para água e bebidas

carbonatadas desempenham o papel mais importante no consumo mundial de PET, sendo responsável por 38%, do mercado mundial de embalagens [25].

Numa embalagem, as propriedades de barreira são bastante importantes, pois são essenciais para a conservação do conteúdo e permitem alargar o tempo de vida útil dos produtos. Estas propriedades no PET apresentam valores consideravelmente baixos, sendo estes de cerca de 0,6 g/cm^2 dia para o vapor de água, de 80/100 cm^2/m^2 dia para o oxigénio e de 200/340 cm^2/m^2 dia para o CO_2, sendo que devido ao fato de apresentar estes níveis o PET torna-se o material polimérico mais satisfatório a estas propriedades [26].

O PET apresenta boas propriedades químicas, uma vez que é um material quimicamente inerte, tornando-se assim uma material adequado para o contato com alimentos e/ou bebidas. O PET, relativamente a outros materiais tradicionais de embalagem (vidro, alumínio, papel), apresenta uma densidade baixa na ordem de 1,33-1,4 g/cm^3, enquanto estes valores aumentam para 2,6 g/cm^3 para o vidro e pra 2,7g/cm^3 para o alumínio. Assim o PET potencia o desenvolvimento de embalagens com uma excelente relação de peso da embalagem/custo do produto final, o que permite uma redução do seu custo sem comprometer a sua funcionalidade. Para além disso possibilita a redução de custos de transporte, manuseamento e armazenamento do produto [25-26].

Relativamente às propriedades térmicas do PET, elas dependem da pureza e massa molecular do PET, do tipo de aditivos incorporados, do grau de cristalização e do nível de orientação molecular atingido aquando do processamento [26].

Tabela II- Propriedades do PET [26]

Propriedades Mecânicas	
Deformação à rotura (%)	>50
Deformação de cedência(%)	4-7
Tensão de cedência (MPa)	55-80
Módulo de Young (GPa)	2.1-3.1
Propriedades óticas	
Brilho (%)	105-200
Transparência (% de luz visível transmitida)	70-90
Propriedades físicas	
Massa Volumica (g/cm^3)	1.33-1.4
Temperatura de Transição Vítrea (°C)	70-80
Temperatura de Fusão (°C)	250-260
Permeabilidade	
Vapor de água (g/cm^2 dia)	0.6
O_2 (cm^3/m^2 dia bar)	80/110
CO_2 (cm^3/m^2 dia bar)	200/340

No que respeita ao processamento do PET, é importante ter em conta que este é um material higroscópico, ou seja, absorve cerca de 0,03% de humidade. Desta forma, antes de qualquer tipo de transformação deste material, este deve ser seco para não conter mais de 0,01% de água, antes de ser submetido a diversos ciclos térmicos, evitando assim a sua degradação durante o processamento [26].

2.3.2. Morfologia

O PET é um material semicristalino, com uma percentagem máxima de cristalinidade de 35%. No entanto, devido a conter um anel benzénico na sua unidade repetitiva, a sua velocidade de cristalização é lenta, quando comparado com outros materiais de cadeia simples como o PP, PE, PS, entre outros. Devido a este facto o PET pode existir tanto no estado amorfo como no estado semicristalino, dependendo apenas da forma como é arrefecido, ou seja, dependendo apenas da sua velocidade de arrefecimento [27-29]. No caso em que a velocidade de arrefecimento é lenta, a cristalização é favorecida e obtém-se PET semicristalino. Neste caso,

como o desenvolvimento morfológico é favorecido, formam-se esferulites de grande dimensão que tornam, o material mais rígido e com menor resistência ao impacto. Com o intuito de se melhorarem as propriedades de impacto do PET semi-cristalino, são incorporadas pequenas percentagens de agentes nucleantes, que induzem a formação de esferulites de dimensão inferiores. Este aumento de cristalinidade induzida no material proporciona uma aumento da densidade, rigidez e resistência do mesmo, contudo reduz a sua deformabilidade e transparência [29].

Caso a velocidade de arrefecimento seja rápida, o material não tem tempo para cristalizar obtendo-se assim PET no estado amorfo. Com este arrefecimento brusco do fundido e na ausência de agentes nucleantes, a cristalização é reduzida ao máximo [30].

O PET tem uma grande vantagem em relação aos restantes materiais, que consiste no facto de poder ser cristalizado posteriormente à sua produção no estado amorfo. Através de processos de deformação a quente, pode-se induzir a cristalização do material pela indução de deformação, na qual existe um maior controlo da estrutura cristalina desenvolvida, e por consequente das propriedades finais do produto, uma vez que estas dependem intensivamente da morfologia desenvolvida.

2.3.3. Mecanismos de Deformação

Os estudos de deformação de PET e o conhecimento da morfologia desenvolvida sob deformação, são temas de bastantes estudos [31-32].

Durante todos os processos de produção de embalagens em PET, são aplicados diferentes processos de deformação ao material que vão proporcionar um desenvolvimento estrutural, que depende do tipo de processo utilizado. A indução de orientação é um fator muito importante pois potencia a ocorrência da cristalização que por consequência se reflete num aumento das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira do produto final [33-34].

O desenvolvimento morfológico do PET vai depender das variáveis de processamento, sendo que as que têm maior influência são a temperatura e a velocidade/ razão de estiramento.

O primeiro estudo na área de deformação do PET foi realizado em 1959 por Marcshall e Thompson, e verificaram que o comportamento do PET é muito sensível à temperatura e à taxa de alongamento [31]. Autores como Cakmak, Kawkami, Martin e Hassan, foram desenvolvendo diversos estudos nestas áreas e contribuíram para uma evolução destes conceitos [32, 38, 40 e 44].

Seguiram-se vários estudos para compreender o desenvolvimento morfológico do PET sob diferentes processos de deformação, deformação uniaxial, nomeadamente em processos de deformação biaxial simultânea e deformação biaxial sequencial [38-42]. A Figura 4 ilustra o comportamento mecânico do PET quando sujeito aos três tipos de deformação referidos (uniaxial (CW), biaxial simultânea (EB) e biaxial sequencial (SQ)).

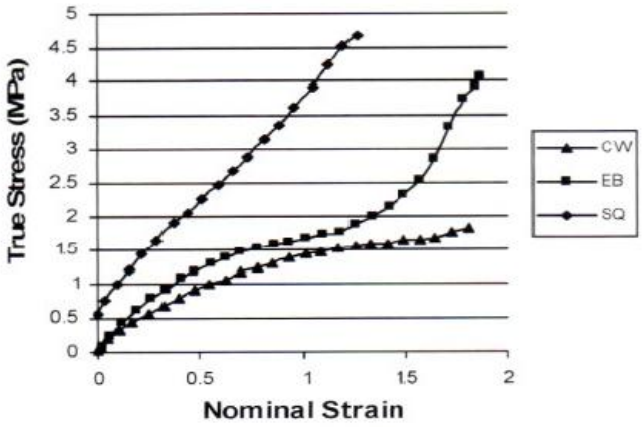


Figura 4- Comportamento do PET quando sujeito aos três tipos de processos de deformação a 100°C e $8s^{-1}$ [38]

Verifica-se que de acordo com o processo de deformação imposto, a resposta do material é diferente. Constata-se que os níveis de tensão mais elevados são atingidos para a deformação biaxial sequencial (SQ), sendo a deformação aumenta quase que proporcionalmente com a tensão. Isto deve-se ao facto de que neste tipo de deformação, a aplicação de forças de estiramento induz o estiramento do material na direção longitudinal e de seguida na transversal, pelo que a cristalização do material é favorecida e a tensão aumenta logo para níveis inferiores de deformação. No que respeita à deformação biaxial simultânea (EB), verifica-se que o material apresenta uma evolução mais gradual, comparativamente à deformação biaxial sequencial. Neste tipo de deformação, a aplicação de uma força é capaz de induzir simultaneamente o estiramento do material na direção longitudinal e transversal, pelo que inicialmente as cadeias vão-se orientando apresentando níveis de tensão inferiores. Quando o material sofre reforço estrutural devido ao estiramento, a tensão do mesmo aumenta.

A deformação uniaxial (CW), é consequente da aplicação de uma força constante. Neste tipo de deformação a força é aplicada numa das direções de estiramento (longitudinal ou transversal). Neste caso o nível de orientação vai aumentando até que se inicia a cristalização. Neste momento, forma-se uma rede do tipo de rede de pesca, em que os nós constituintes

dessa rede correspondem às zonas cristalinas e os braços são as zonas amorfas. Muitas destas cadeias podem atravessar as zonas cristalinas ficando presas por elas. Com o aumento da deformação por estiramento, as zonas cristalinas aumentam e as zonas amorfas ficam cada vez mais orientadas até que toda a estrutura atinja um limite máximo de extensibilidade das cadeias e posteriormente ocorra o aperfeiçoamento da estrutura cristalina. A partir desse ponto deixa de existir a orientação e a tensão do material aumenta [33-42].

Kawakami et al [40] entre outros, investigaram o efeito da deformação uniaxial na estrutura morfológica desenvolvida do PET amorfo. Com estes estudos chegaram à conclusão que a relação entre a estrutura induzida por estiramento e o comportamento mecânico deve ser dividida em três zonas e que existe uma mesofase no desenvolvimento estrutural. Deste modo, defendem que no inicio da deformação, existe a deformação plástica do material, a partir de um dado momento, dá-se inicio à mesofase, onde alguns segmentos se orientam. Seguidamente, inicia-se a cristalização e por fim existem cristais estáveis, ocorrendo apenas a fase de crescimento dos mesmos, facto que é responsável pelo aumento da tensão para deformar o material, o que confere boas propriedades mecânicas ao PET e boa estabilidade dimensional [38-40].

Martin el al, estudou a importância da temperatura e velocidade de deformação nos mecanismos de deformação biaxial simultânea do PET, ilustrados na Figura 5 [38].

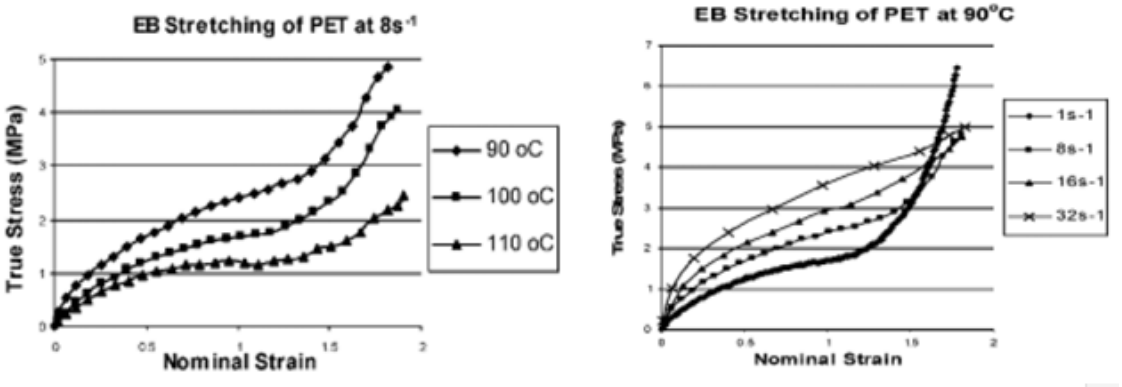


Figura 5- Efeito da a) temperatura e da b) velocidade de deformação biaxial simultânea na deformabilidade do PET [38]

Relativamente à influência da temperatura no mecanismo de deformação biaxial simultânea do PET, verifica-se a existência de uma diminuição gradual do nível de tensão com o aumento da temperatura. Isto acontece devido ao aumento da temperatura, uma vez que com este a mobilidade molecular também aumenta e as cadeias poliméricas oferecem menor

resistência à deformação [34, 38, 42]. No que respeita à velocidade de deformação, à medida que esta aumenta o nível de tensão aumenta também.

Assim, tendo em conta o mecanismo de deformação utilizado, por ação do estiramento aplicado ao material, desenvolvem-se de uma forma geral três regimes que são designados de acordo com o nível de orientação induzido ao mesmo, como é ilustrado na Figura 6.

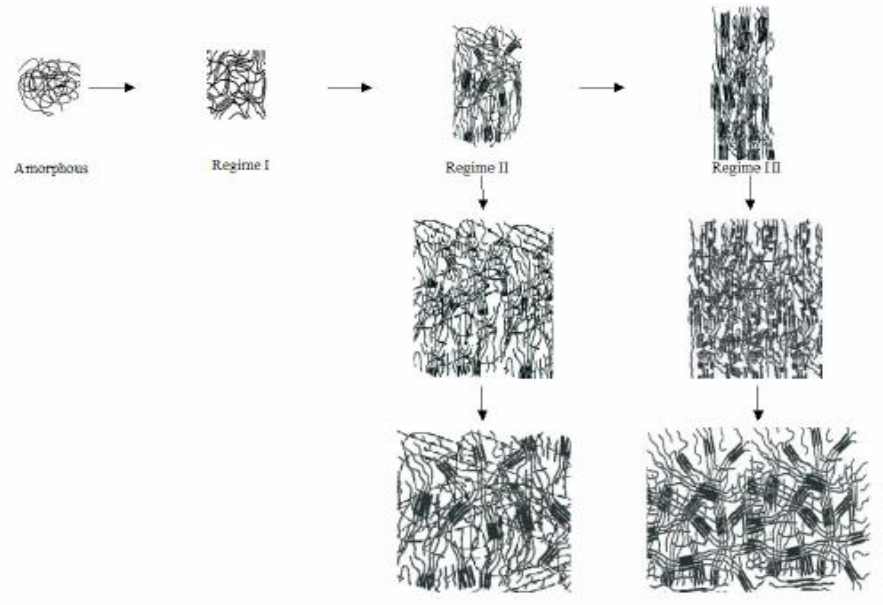


Figura 6- Regimes desenvolvidos por ação do estiramento aplicado à amostra [32]

Com o inicio da imposição da deformação, as cadeias poliméricas orientam-se no sentido da aplicação do estiramento, não apresentando grande resistência à deformação que lhe está a ser imposta, pelo que estes baixos níveis de orientação caraterizam o Regime I. Com a continuação da aplicação de deformação ao material, ocorre um aumento da orientação do mesmo, em que as cadeias poliméricas vão-se organizando em lamelas cristalinas o que resulta num aumento da cristalinidade. Ocorre a designada nucleação do material, o que provoca uma maior resistência do mesmo à deformação aplicada (Regime II). Permanecendo a deformação aplicada ao material, vai-se iniciando um aperfeiçoamento das estruturas cristalinas, o material oferece uma resistência superior à tensão aplicada até que as cadeias poliméricas atinjam o seu limite máximo de extensibilidade [30,38-42].

Zaroulis e Boyce realizaram ensaios de deformação uniaxial de PET à temperatura ambiente e a temperatura acima de Tg, e concluíram que a tensão necessária para induzir cristalização apenas foi encontrada para deformações acima de Tg e em simultâneo verificaram um aumento da tensão correspondente ao processo de cristalização [36].

Le Bourvellec et al, realizaram estudos de deformações de PET amorfo à temperatura ambiente a temperaturas acima de Tg, concluindo que existe um estado crítico no estado amorfo que é associado ao início da cristalização induzida por deformação, que é apenas dependente da temperatura. Para além disso, concluíram que a cristalinidade do PET é completamente determinada pela temperatura e pelo nível de orientação induzido no estado amorfo [37].

Martins C. [39], investigou o efeito de diferentes modos de estiramento (não lineares: sinusoidais, logarítmicas e exponenciais) na estrutura morfológica do PET amorfo. Estudou a influência de diferentes velocidades e tipos de deformação no desenvolvimento estrutural do PET e verificou que estes parâmetros têm grande influência na microestrutura final do PET. Se é desejado um perfil de espessura uniforme para valores mais baixos de deformação, é mais indicado o uso de deformações logarítmicas, uma vez que se desenvolve rapidamente a cristalização, sendo esta induzida por deformação, provocando um reforço estrutural rápido ao material. No entanto, para a obtenção de um nível superior de cristalinidade com uma superior orientação, o perfil de orientação exponencial deve ser utilizado. Este suprime o desenvolvimento precoce da formação de uma rede cristalina, promovendo assim o atraso do desenvolvimento de zonas cristalinas, o que proporciona uma elevada orientação induzida por deformação ao longo de toda a amostra no final do estiramento.

2.3.4. Mecanismos de Deformação do PET na Presença de Nanopartículas

Têm sido realizados diversos estudos de novos nanocompósitos de PET com diferentes nanopartículas, como montmorillonite (MMT), dióxido de titanio (TiO_2), nanoargilas modificadas, entre outras. Nestes, são realizados estudos sobre o desenvolvimento morfológico induzido por estiramento, na presença deste tipo de cargas e os seus consequentes benefícios nas propriedades finais do compósito, averiguando assim a sua viabilidade de aplicação no setor das embalagens. Todos estes estudos concluem que os nanocompósitos têm uma taxa de cristalização mais elevada que a taxa de cristalização do PET puro, devido ao efeito de nucleação consequente da presença de nanocargas. Concluem ainda que as propriedades mecânicas do nanocompósito aumentam relativamente ao PET puro. Contudo quando existe uma má dispersão das nanocargas, as propriedades mecânicas são melhoradas para concentrações de reforço mais baixas, visto que para grandes quantidades de nanocargas introduzidas no compósito, os reforços aglomeram-se e neste caso as propriedades mecânicas podem ser mais baixas em comparação com o PET puro.

Não são muitos os estudos desenvolvidos relativamente à análise da morfologia e propriedades adquiridas em PET com nanotubos de carbono, devido à deformação uniaxial que é induzida no processamento [45].

Anand et al [46] realizou estudos da influência dos nanotubos de carbono na cristalização do PET, concluindo que estes contribuem para o aumento da taxa de cristalização do PET, para baixas concentrações de nanotubos de carbono (1, 1.2 e 1.5%CNT).

Meilu Li [47] realizou estudos de deformação uniaxial de nanocompósitos de PET com a incorporação de grafite esfoliada, com o objetivo de averiguar o desenvolvimento da morfologia induzida por estiramento e o efeito da incorporação de partículas nas propriedades térmica e mecânicas do produto final. Para análise das propriedades dos nanocompósitos foram desenvolvidos filmes por moldação por compressão no estado amorfo, que foram posteriormente estirados à temperatura ambiente e a temperatura acima de Tg do material. A autora concluiu que a temperatura de degradação térmica do nanocompósito foi substancialmente melhorada com o aumento do teor de reforço, e que as propriedades mecânicas aumentaram substancialmente. O aumento das propriedades teve origem na obtenção de uma boa dispersão das nanocargas na matriz. Abu-Zuracky et al [48], relata que o aumento da deformação biaxial e uniaxial promove o aumento da tensão máxima e do módulo de Young, para compósitos de PET e nanoargila (nanoclay). Também Tan et al [49], em estudos semelhantes mostram que quando a tensão aumenta, as cadeias de polímero têm menor tempo pra relaxar para níveis mais elevados de orientação e alinhamento das cadeias, e por consequente o grau de cristalinidade induzido por deformação vai aumentar.

Mais recentemente, Mayoral, B. et al [33], realizou estudos de deformação uniaxial e biaxial de nanocompósitos de PET e CNT com percentagens de reforço de 1 e 2% a uma temperatura de 100°C. Com estes estudos verificou que o aumento do estiramento aumenta substancialmente a cristalinidade do material. Para além disso, constatou que os CNT proporcionam um efeito de nucleação à matriz, facto este constatado pelo aumento de Tcc dos compósitos e do grau de cristalinidade mesmo antes de estes serem sujeitos a qualquer tipo de deformação. Com base em ensaios de raio-x, concluiu que os CNT perturbam a formação da lamela e induzem orientação nas mesmas modificando a cristalização do PET.

A formulação de nanocompósitos de PET com nanotubos de carbono está ainda numa fase embrionária. Apesar de haver estudos já realizados de deformação de PET/CNT, verifica-se uma falta de conhecimento em relação ao efeito de diferentes percentagens de CNT no

desenvolvimento morfológico do PET, nomeadamente, quando introduzido em muito baixas concentrações. Nesse caso, não existe nenhum estudo realizado que reporte esse efeito. Neste sentido ocorre o interesse do desenvolvimento do projeto em causa.

Capítulo 3

Técnicas de caraterização: fundamentos teóricos

3.1. Caraterização mecânica

As curvas que melhor traduzem o comportamento mecânico de um material polimérico são as de tensão versus deformação. Estas são obtidas através de ensaios de tração, sendo eles realizados numa máquina universal, na qual as amostras são deformadas por aplicação de uma velocidade constante [50-52]. A curva de tensão vs deformação típica para um material dúctil é apresentada na Figura 7.

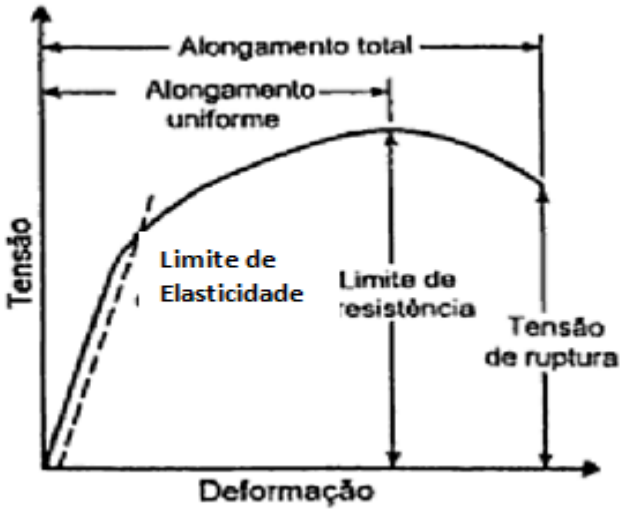


Figura 7- Curva de tensão-deformação [52]

Os materiais poliméricos apresentam um comportamento viscoelástico quando são solicitados a ensaios de tração. Assim ao ser inicialmente aplicada uma força de tração ao material, este apresenta um comportamento elástico, em que a deformação sofrida é diretamente proporcional à tensão aplicada, ocorrendo apenas um alinhamento das cadeias poliméricas no sentido de aplicação da tensão. Nesta fase, caso a tensão seja retirada à amostra esta recupera o seu estado inicial. Analisando o comportamento do provete aquando do regime elástico, este apresenta um alongamento uniforme. Com o aumento do alinhamento das cadeias, estas vão-se organizando. Quando atinge a tensão de cedência, o material passa para o regime plástico/viscoso, que é caraterizado pela resistência do material à deformação aplicada. Neste regime, o material sofre deformações irreversíveis, ou seja, caso a tensão imposta no ensaio seja retirada, o material não recupera o seu estado inicial. Desta forma, o provete vai apresentando maior resistência à tensão aplicada. Quando as cadeias poliméricas atingem o seu limite de extensibilidade, ocorre a rotura do material, pelo que o provete quebra-se.

Todos os polímeros apresentam um comportamento viscoelástico, sendo o regime elástico descrito pela Lei de Hooke, pela equação 1 [52].

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (1)$$

Os polímeros dividem-se em dois grandes grupos, os dúcteis ou frágeis, de acordo com o tipo de rotura que apresentam. Os materiais frágeis apresentam uma rotura súbita, ocorrendo para níveis de deformação baixos. No que respeita aos materiais dúcteis estes apresentam grandes níveis de deformação, apresentando um ponto de cedência antes da rotura [52].

Existem dois fatores muito importantes que influenciam significativamente as propriedades mecânicas destes materiais, sendo eles a temperatura e velocidade de deformação.

Para temperaturas muito baixas os materiais apresentam um comportamento mais frágil, uma vez que nesta gama de temperaturas, abaixo de Tg, as cadeias moleculares do material não apresentam qualquer tipo de mobilidade molecular. Para temperaturas mais elevadas o material adquire mobilidade molecular apresentando-se por consequente mais flexível adquirindo um comportamento dúctil. Relativamente à velocidade de deformação, quando estas são elevadas verifica-se um comportamento frágil. A velocidades de deformação mais baixas é verificado um comportamento mais dúctil do material. Nestes casos, o polímero tem tempo necessário para rearranjar as suas cadeias moleculares, enquanto que para velocidades muito elevadas esses movimentos moleculares das cadeias do polímero são constrangidos [52].

A tensão de engenharia é definida como sendo a carga aplicada num corpo de prova aquando de um teste de tensão ou compressão dividida pela área da seção transversal do corpo de prova. A variação na área da seção transversal que ocorre com os aumentos e diminuições da carga aplicada é desconsiderada no cálculo da tensão de engenharia. Deformação é a mudança na forma e tamanho de um corpo quando uma força é aplicada no mesmo.

A tensão e deformação de engenharia, σ e ε, são descritas pelas equações 2 e 3 respetivamente [53].

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3)$$

Em que F corresponde à força que é aplicada, A é a área da secção transversal do provete, na zona do pescoço, Δl (lfinal – linicial) é a variação do comprimento do provete durante a aplicação de deformação, l_0 (ou inicial) é o comprimento inicial do provete.

Os valores de deformação são dependentes apenas dos valores do deslocamento do provete ao longo do ensaio, visto que a distância entre as amarras é um valor fixo. No que respeita à tensão, esta é dependente da força aplicada ao provete e da área do mesmo, logo varia à medida que se analisa cada um dos provetes.

Tendo em conta o que se menciona anteriormente, a curva de tensão-deformação de engenharia não é a mais adequada para a análise das propriedades mecânicas do material, uma vez que se baseiam inteiramente nas dimensões originais da amostras e estas dimensões alteram-se continuamente com o alongamento. Na verdade, a amostra continua a resistir à deformação, sendo que a tensão necessária para produzir a deformação posterior também vai aumentar [54]. Assim, a tensão e deformação verdadeira ou homogénea surge como sendo uma correção à curva de tensão-deformação verdadeira, contemplando assim o referido anteriormente.

Para o cálculo da tensão verdadeira e deformação verdadeira, foram utilizadas as equações 4 e 5 respetivamente [53-54].

$$\sigma_N = \sigma\,(1 + \varepsilon) \tag{4}$$

$$\delta = Ln(1 + \varepsilon) \tag{5}$$

3.2. Caraterização Térmica

3.2.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O DSC é uma técnica de análise térmica de materiais, que mede diretamente a energia que é necessária ao sistema para que a temperatura dos fornos se mantenha semelhante, avaliando as transições energéticas que ocorrem no material em estudo, durante o aumento ou diminuição controlada da temperatura. Num material polimérico podem ocorrer várias transições sendo elas, de transição vítrea, a cristalização e a fusão. Desta forma, este método permite a caraterização dos materiais no que respeita à temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização, permitindo a determinação do grau de cristalinidade que o material possui [55-56].

É usado um gás de purga nos ensaios com o objetivo de manter a amostra em atmosfera controlada [57].

As transições de primeira ordem, como a fusão e a cristalização, apresentam variação de entalpia- endotérmica ou exotérmica- dando origem à formação de picos. As transições de segunda ordem caraterizam-se pela variação da capacidade calorifica, contudo sem variações de entalpia. Este tipo de transições não geram picos nas curvas de DSC, destacando-se como um deslocamento da linha de base [57]. A Figura 7 apresenta uma curva típica de DSC do PET no estado amorfo.

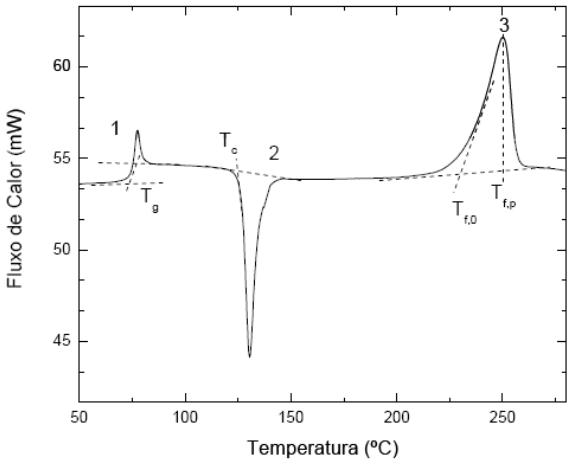


Figura 8-Ilustração da curva típica de DSC para o PET no estado amorfo [56]

Uma vez que nenhum polímero é 100% cristalino todos apresentam uma transição vítrea, sendo esta uma transição que ocorre nos polímeros amorfos e na fase amorfa de polímeros semi-cristalinos. Esta transição é marcada por um aumento da capacidade calorifica. Quando a temperatura de transição vítrea á atingida, as cadeias poliméricas adquirem mobilidade molecular [56].

Após a temperatura de transição vítrea ser atingida, os polímeros têm mobilidade molecular suficiente para que ocorra a cristalização do material que não cristalizou num arrefecimento rápido do fundido. Assim, vão ganhar energia suficiente para formarem arranjos muito ordenados, as estruturas cristalinas [55-57]. Neste processo há uma transformação exotérmica e por isso verifica-se o aparecimento de um pico invertido com a indicação da temperatura de cristalização, Tc.

A temperatura de fusão é a temperatura à qual ocorre a fusão das estruturas cristalinas do material. Como há calor latente absorvido, esta transição é endotérmica e de primeira ordem. A medição da área deste pico permite obter a entalpia de fusão e grau de cristalinidade do material [55,57].

Quando terminado o ensaio de DSC, a percentagem de cristalinidade de um polímero pode ser calculada pela equação 6 [57]:

$$\%\, cristalinidade\ = \frac{\Delta H_{fusão} - \Delta H_{cristalização}}{\Delta H_{100\%\ cristalino}} \times 100 \qquad (6)$$

Onde ΔHfusão é a entalpia de fusão, ΔHcristalização é a entalpia de cristalização e ΔH100%cristalino é a entalpia de fusão de um polímero 100% cristalino. Para o PET o valor de ΔH100%cristalino é de 120 J/g [57].

No caso de compósitos poliméricos, a equação (4) necessita de uma correção, visto que a matéria em análise não é apenas PET, mas sim PET com uma determinada percentagem de reforço. Assim, para a determinação do grau de cristalinidade dos compósitos é realizada uma correção às entalpias (ΔH) de cristalização e fusão, sendo definido pela equação 7.

$$\Delta H_{corrigida} = \frac{\Delta H_{amostra} \times m_{total}}{m\ real} \qquad (7)$$

Em que mtotal corresponde à massa total da amostra em análise, m_{real} corresponde à massa que contempla apenas a componente de PET da amostra, sendo esta determinada através da subtração da componente de reforço à massa total da amostra.

O grau de cristalinidade é posteriormente determinado através da subtração das entalpias corrigidas pela equação 7, usando a equação 6.

3.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é um ensaio de análise térmica que consiste na exposição de uma amostra a temperaturas suficientemente altas de modo que a parte orgânica do material se decomponha num componente volátil para a atmosfera [57-58]. A amostra pode ser aquecida a velocidade constante numa gama de temperaturas escolhida, sob uma atmosfera controlada (inerte ou oxidativa), medindo-se a variação da massa da amostra durante o processo.

Assim, a análise térmica gravimétrica, permite e avaliar a estabilidade térmica dos materiais a temperaturas que podem atingir os 1000°C ou mais, dependendo do equipamento utilizado [59].

Geralmente os resultados das medições de TGA são obtidos na forma de curvas de percentagem de perda de massa da amostra versus a temperatura (Figura 9).

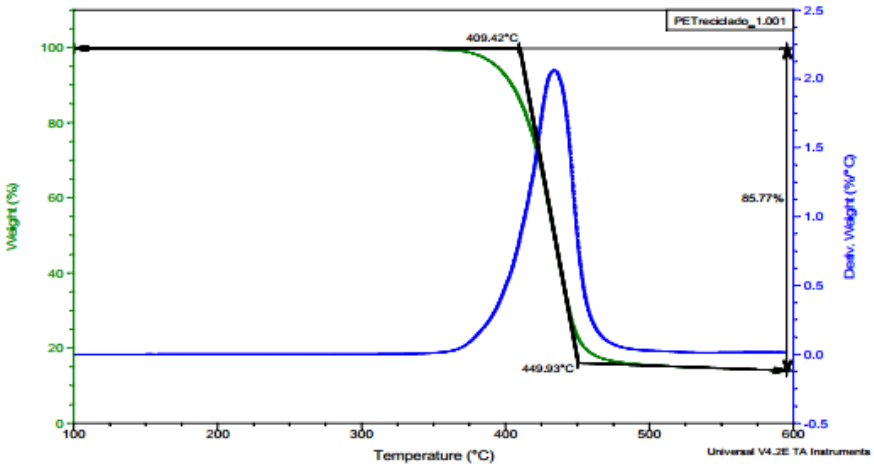


Figura 9-Curva típica de um ensaio de TGA: a) massa perdida em função da temperatura e b) curva diferencial [60]

Para além da curva com a perda de massa em função da temperatura, que possibilita verificar a quantidade de resíduo que o material gera, obtém-se ainda a curvada sua derivada que possibilita o conhecimento das temperaturas para as quais é máxima a velocidade a que ocorrem os processos de degradação. Deste modo, pode-se saber qual a temperatura de degradação do material, e a alteração da mesma em função da percentagem de fase reforçante incorporada na matriz.

A perda de massa de uma amostra (M_L) é obtida através da equação 8:

$$M_L = \left(\frac{M_s - M_B}{m_s}\right) \times 100 \quad (8)$$

Em que ms é a massa inicial e m_B a massa final [60].

3.3. Caraterização Morfológica

3.3.1. Medição da Birrefringência

No que respeita à medição da birrefringência, as amostras são colocadas entre polarizadores cruzados sendo incidida nas amostras radiação numa gama de comprimentos de onda correspondentes à luz visível.

Nos materiais anisotrópicos ou birrefringentes, a luz propaga-se a diferentes velocidades quando atravessa a amostra, sendo este fator resultante dos índices de refração n_1 e n_2 encontrados à passagem da luz, sendo n_1 o índice de refração na direção longitudinal e n_2 o índice de refração na direção transversal. Nos materiais isotrópicos, a luz propaga-se com igual velocidade em todas as direções, uma vez que $n_1=n_2$ A birrefringência, Δn_{12}, é a diferença entre os dois índices de refração (n1-n2), sendo uma medida da orientação molecular existente na amostra. Na medição da birrefringência, as amostras têm de ser colocadas entre dois polarizadores cruzados para que a transmissão da luz pelas amostras siga apenas um plano de propagação. A birrefringência é fortemente afetada pela espessura das amostras

Para a medição da birrefringência das amostras é usada a espetroscopia de UV-Vis. Na espetroscopia UV-Vis mede-se a quantidade de luz que passa através da amostra numa gama de comprimentos de onda entre os 200 e 800nm [61-62]. A medição pode ser feita em Transmitância. A região ultravioleta corresponde à gama entre os 200-400 nm e a região do visível corresponde à gama entre os 350-800nm.

A fonte de radiação emite de forma continua e constante a radiação correspondente à gama de comprimento de onda pretendida para o ensaio. A unidade de absorção corresponde ao local onde a amostra é colocada. Os monocromadores selecionam, da radiação que já passou pela amostra, os comprimentos de onda que interessam para o espetro final [85]. O detetor capta a radiação que sai do monocromador e em seguida obtém-se o gráfico final. O espetro UV-Vis corresponde a um gráfico de absorvância ou transmitância ($\frac{I}{I_0}$), em função do comprimento de onda. I_0 e I e corresponde à luz antes de passar pela amostra e depois de passar pela mesma, respetivamente [63].

3.3.2. Microscopia Ótica

A microscopia ótica é uma técnica de caraterização morfológica que permite obter uma imagem ampliada de uma amostra possibilitando a aquisição de informação estrutural e informação molecular [63].

Esta técnica permite o recurso a diferentes formas de transmissão de acordo com a natureza das amostras. No que respeita a amostras poliméricas, as técnicas mais indicadas são a microscopia de campo claro (MOCC) e a microscopia de luz polarizada (MOLP) e a microscopia de reflexão.

A microscopia de campo claro é usada para a análise de amostras poliméricas, que permite verificar a orientação, a distribuição e dispersão da fase reforçante na matriz e a presença de aglomerados na mesma. Um feixe de luz atravessa a amostra, ao longo da sua espessura, e as variações espaciais na densidade ótica dentro da amostra resultam do contraste de amplitude na imagem [63-64].

No que respeita à microscopia de luz polarizada esta é indicada para a análise de polímeros semicristalinos para verificar a sua estrutura cristalina e observar as dimensões e forma das esferulites [65]. Esta análise baseia-se na medição entre polarizadores cruzados. Existe um elemento de polarização na fonte de luz, o polarizador, e um analisador entre a amostra e a ocular. O analisador e o polarizador devem estar cruzados entre si e a 45° da amostra, para a máxima intensidade do sinal obtido. Deste modo, na ausência de amostras o campo de visão é negro, e na presença de uma amostra birrefringente, esta mesma induz uma diferença de percurso ótico na luz que a ultrapassa, que por consequência causa o aparecimento de uma imagem, por exemplo as esferulites [64].

3.3.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento

O microscópio eletronico de varrimento, permite a análise e caraterização de materiais com composição heterogénea orgânicos e inorgânicos, numa escala nanométrica ou micrométrica. Este equipamento apresenta uma elevada capacidade de obter imagens tridimensionais tais como imagens de superfície [63-64].

Nesta técnica, um feixe de eletrões irradia a superfície da amostra em análise. Por ação da irradiação, ocorre uma interação entre os eletrões do feixe incidido e os átomos que constituem a amostra, são produzidos diferentes tipos de sinais que incluem os eletrões secundários, os eletrões retrodispersos entre outros. Os sinais mais importantes para a formação da imagem SEM são originados pelos eletrões secundários, que fornecem a imagem da topografia da superfície da amostra, sendo responsáveis pela obtenção das imagens com alta resolução. A emissão de eletrões secundários está restringida a uma pequena área perto da

zona de impacto do feixe de eletrões, o que contribui para a obtenção de uma imagem com melhor resolução [64].

Para além dos eletrões secundários, os eletrões retrodispersos também contribuem para os sinais mais importantes, uma vez que fornecem a imagem característica da variação da composição da amostra.

Esta técnica de análise não é uma técnica destrutiva, pelo facto de as ondas geradas pelas interações de eletrões não conduzirem à perda do voluma da amostra em análise [65] .

3.3.4. Difração de Raios-X

A difração de raios-x, é uma técnica normalmente usada para a análise da composição química e estrutura cristalográfica de diversos materiais (sistemas orgânicos e inorgânicos), uma vez que possibilita a obtenção deste tipo de informação de uma forma bastante detalhada. Esta técnica pode ser definida como uma técnica de análise estrutural, que é constituída por dois métodos distintos de análise, SAXS e WAXS, que estudam a estrutura cristalina dos polímeros e as alterações que nela podem ocorrer [63-65].

No que respeita ao SAXS, ou seja, a análise de difração em ângulos baixos, este é utilizado para a análise da estrutura grossa da amostra, permitindo obter informação relativa ao tamanho e forma dos domínios cristalinos, permitindo o cálculo da espessura média das fases amorfa e cristalina [63].

O padrão de difração de ângulos elevados, WAXS, é utilizado para a análise e identificação das fases cristalinas que constituem a amostra, para a determinação do grau de cristalinidade, estudo da orientação das cristalites e observação de defeitos na rede cristalina, mais precisamente o WAXS é indicado para a análise da estrutura fina da amostra. Esta técnica refere-se especificamente à análise de picos de Bragg espalhados em ângulos elevados, que segundo esta lei estes picos são causados por subestruturas de tamanho nanométrico [63-64].

A difração de raio-X pode ainda ser utilizada de forma a identificar os minerais como argilas, medir a pureza da amostra, caraterizar amostras de filmes finos, determinar a espessura, rugosidade e densidade do filme e realizar medições estruturais como a orientação dos grãos em amostras policristalinas [64-65].

Através dos padrões de WAXS, pode-se verificar se a amostra apresenta algum nível de orientação. Os padrões de amostras isotrópicas, observa-se a presença de anéis de Debye e normalmente a intensidade não apresenta variações em todo o padrão. No que diz respeito a

amostras com orientação, observa-se o aparecimento de picos que representam reflexos de elevada intensidade apenas em alguns pontos do padrão 2D, estes reflexos podem ser unidos por uma linha, designada por equador. Em relação ao eixo de orientação destas amostras, este é perpendicular ao equador.

A Figura 10 apresenta um padrão típico de WAXS do PET, orientado e isotrópico, respetivamente.

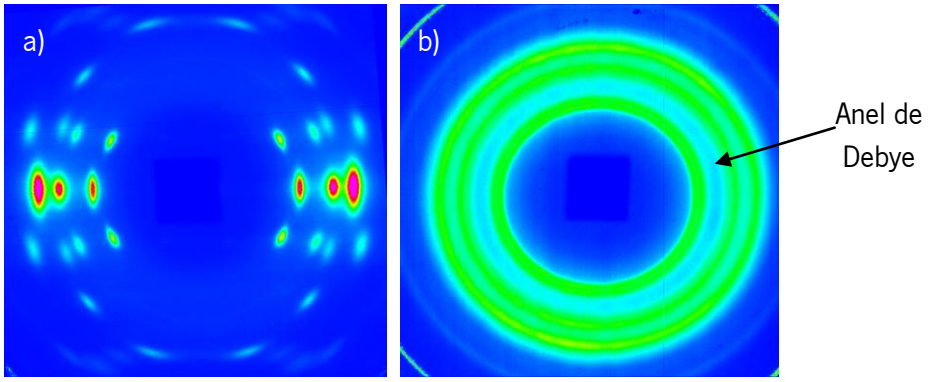


Figura 10- Padrões típicos de Raios-X para o PET: a) filme orientado e b) filme isotrópico

A literatura relata uma estrutura de cristal único para o PET, apresentada na Figura 11.

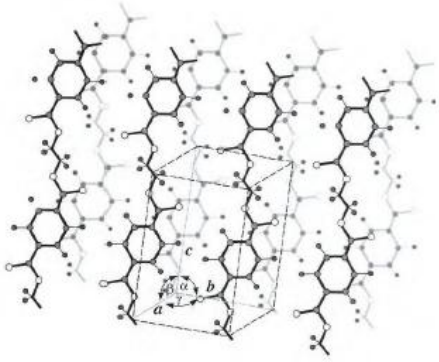


Figura 11- Estrutura cristalográfica do PET [30]

As cadeias coesivas das conformações trans são asseguradas pelas forças intermoleculares resultantes da polaridade dos grupos éster e dos grupos fenilo com disposição regular. Todos os materiais são definidos através de células unitárias, sendo estas definidas por diversos parâmetros. Os parâmetros da célula unitária que definem o PET, são apresentados na

Tebela III. É de notar que estes, dependem fortemente do histórico termomecânico que o material tenha sofrido [65].

Tabela III- Parâmetros da célula unitária do PET [30]

a [Å]	b [Å]	c [Å]	A [°]	B [°]	ϒ [°]
4.56	5.94	10.75	98.5	118	112

Os picos de reflexão são representados através de manchas de difração irregularmente distribuídas em relação à direção de alongamento. Os principais planos cristalinos equatoriais que caraterizam a célula unitária do PET são: (010) a 2θ = 17.3°, (-110) a 2θ = 22.5°, e (100) em 2θ = 25.7°, sendo estes apresentados na Figura 12. Estas reflexões estão relacionadas com os planos cuja normal é quase colinear à direção de alongamento [63-65].

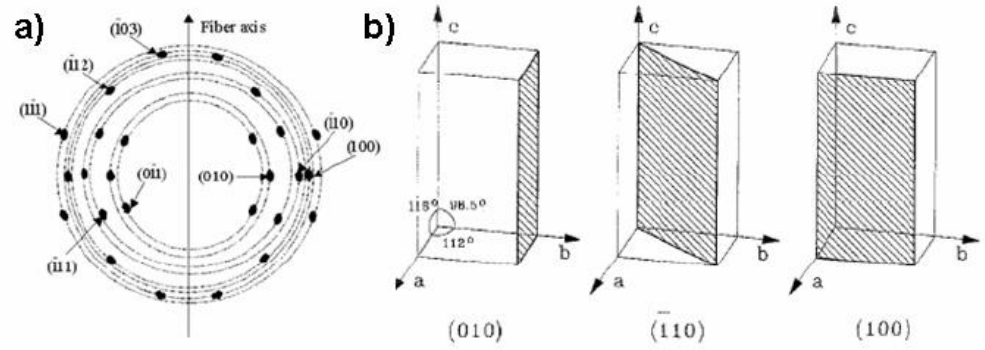


Figura 12- a) Representação esquemática de reflexões de WAXS de uma amostra de PET semicristalino e orientado. b) planos da célula unitária (010), (-110) e (100) [65].

3.4. Medição das Propriedades Elétricas

A medição da resistividade elétrica do material é realizada em diversos equipamentos que têm, de uma forma geral, o mesmo princípio de funcionamento. É aplicada uma voltagem que gera uma diferença de potencial entre os dois eletrodos que constituem o equipamento. Esta diferença de potencial atravessa a amostra, uma vez que esta se encontra entre os dois eletrodos do equipamento [66].

Dependendo do equipamento em utilização, é medida a resistência e/ou a intensidade de corrente registada na amostra. Estes dois parâmetros podem ser avaliados através da superfície da amostra ou do volume da mesma.

A resistividade elétrica e a condutividade do material são determinadas através das equações 9 e 10 [67]:

$$\rho = \frac{R \times A}{I} \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (10)$$

A condutividade elétrica (σ), é usada para especificar o carater elétrico de um material. É uma medida reciproca da resistividade, ou seja, é inversamente proporcional e é indicativa da facilidade com a qual um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica.

Os materiais são considerados bons condutores quando apresentam condutividade elétrica na ordem dos $10^6(S/m)$, materiais de baixa condutividade que são considerados isolantes elétricos apresentam valores na gama de 10^{-10} a 10^{-20}, e materiais semicondutores apresentam valores numa gama compreendida entre 10^{-6}e 10^4 [84]. O PET não é considerado um material condutor, uma vez que apresenta uma resistividade superficial de 10^{14} Ω.cm.

A resistividade elétrica do material é dependente da geometria da amostra e da geometria dos eletrodos que constituem o equipamento, logo o tratamento de dados deve ser ajustado ao equipamento e à geometria das amostras [66,68].

Esta medição é fortemente influenciada pela humidade do ar e nas amostras, principalmente se o material em estudo for higroscópico.

Capítulo 4

Procedimento Experimental

4.1. Materiais Utilizados

Neste trabalho foi estudada a incorporação de diferentes percentagens de nanopartículas de CNT na deformabilidade do PET. As percentagens utilizadas foram 0.01, 0.1, 1 e 3% em peso.

O PET tem como referência comercial PET RT52 e foi fornecido pela empresa Nanocyl. Os nanotubos usados têm como referência comercial NC7000, e foram também fornecidos pela empresa Nanocyl sendo estes, nanotubos de carbono de parede dupla (MWCNT). As propriedades do PET e CNT estão descritas nas tabelas IV.

Tabela IV- Principais propriedades térmicas e físicas do PET, de acordo com a caraterização inicial realizada ao material e dos CNT utilizados

PET	
Densidade (g.cm^3)	1,3
Temperatura de fusão (°C)	270
Temperatura de transição vítrea (°C)	80
Descrição do material	Grânulos brancos
CNT	
Tensão (GPa)	10-60
Modulo Elástico (GPa)	1000
Deformação (%)	10
Densidade (g/cm^3)	1.3-2
Condutividade Elétrica (S/m)	10^6-10^7

A matriz foi avaliada em SEM, e verificou-se que é composta por uma carga, como ilustra a Figura 13.

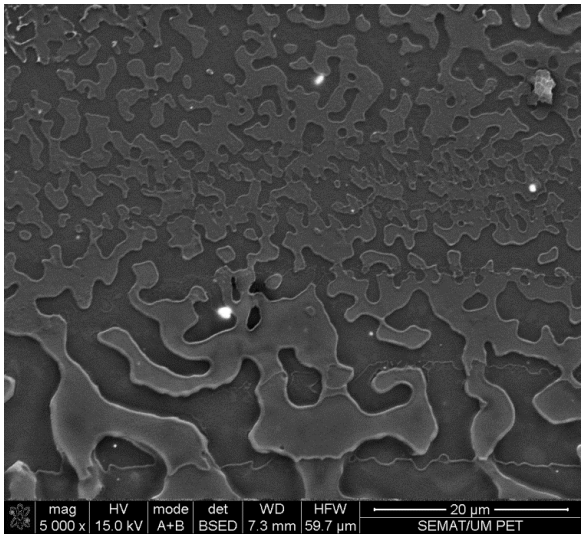


Figura 13- Ilustração da amostra da matriz analisada por SEM, em três locais diferentes da mesma.

Verifica-se a presença de cargas dispersas aleatoriamente na matriz, como se pode constatar através da presença de pontos brancos luminosos dispersos aleatoriamente, que são característicos das mesmas. Com recurso ao sistema EDS (Energy dispersive Spectroscopy), realizou-se uma análise química à carga, sendo realizadas análises em três zonas diferentes da amostra.

Constata-se que a carga presente na matriz do compósito é característica de compostos de cálcio, sendo que o espetro retirado da análise, e apresentado no Anexo A, sugere que estas sejam cargas características de carbonato de cálcio. Estas cargas estão presentes na mesma matriz em cerca de 2,83 wt% (percentagem em peso).

O trabalho teve inicio a partir de um nanocompósito de PET/CNT com 3 wt% já existente proveniente de um trabalho anterior realizado para a empresa Nanocyl e baseado no desenvolvimento de filamentos poliméricos. As composições em estudo são 0.01, 0.1, 1 e 3%CNT Para isso, foi adicionado PET puro ao compósito existente, que depois de misturado no estado sólido foi extrudido, numa micro-extrusora de duplo fuso co-rotativa, Microlab Twin Screw, ilustrada na Figura 14.

Figura 14- Micro-extrusora de duplo fuso Microlab Twin Screw

As condições de processamento usadas na micro-extrusão são indicadas na Tabela V.

Tabela V- Condições de processamento usadas

Perfil de Temperaturas (°C)				
Zona de alimentação	**Zona 1**	**Zona 2**	**Zona 3**	**Fieira**
140	250	270	270	270
Velocidade de rotação do parafuso (rpm)			65	
Pressão (bar)			4	

A fieira usada permitiu a produção de filamentos, que após extrudidos, foram recolhidos e arrefecidos naturalmente pela ação do ar. De seguida os filamentos foram passados num granulador de modo a obter o material em grânulos.

O PET é um material higroscópico, e por isso antes de se iniciar o processo de extrusão dos materiais, procedeu-se à secagem do PET. Desta forma, colocaram-se os materiais numa estufa Binder à temperatura de 160°C durante aproximadamente 12h.

As amostras foram designadas de acordo com a percentagem de nanotubos incorporada na matriz de PET: 0,01; 0,1; 1 e 3%. A designação, descrição e aspeto físico dos materiais granulados são apresentados na Tabela VI.

Tabela VI- Designação dos nanocompósitos

Designação	Descrição	Aspeto visual
PET	Matriz pura de PET	
PET_0,01%CNT	Compósito de PET reforçado com 0,01wt% de CNT	
PET_0,1%CNT	Compósito de PET reforçado com 0,1wt% CNT	
PET_1%CNT	Compósito de PET reforçado com 1wt%CNT	
PET_3%CNT	Compósito de PET reforçado com 3%wtCNT	

Para verificar a quantidade de fase reforçante realmente incorporada na matriz, foram realizados ensaios de TGA numa balança termogravimétrica TA Q500.

A Tabela VII resume as condições de ensaio utilizadas.

Tabela VII- Condições utilizadas nas no ensaio de TGA

Gama de Temperaturas (°C)	80-700
Velocidade do ensaio (°C/min)	10
Número de amostras testada de cada material	2

Para além da curva com a perda de massa em função da temperatura, que possibilita verificar a quantidade de resíduo que o material gera, o equipamento ainda apresenta a curva diferencial que possibilita o conhecimento das temperaturas para as quais ocorrem essas mesmas perdas. Deste modo, pode-se saber qual a temperatura de degradação do material, e a alteração da mesma em função da percentagem de fase reforçante incorporada na matriz. Foram testadas duas amostras para cada compósito.

Para a determinação da percentagem real de reforço, procedeu-se à realização de cálculos tendo por base o resíduo do PET e do compósito em causa. Assim, a percentagem real foi determinada tendo por base a equação 11:

$$R_{compósito} = R_{PET} \times (\%PET) + \%CNT \tag{11}$$

Os valores de $R_{compósito}$é conhecido após a finalização do ensaio, o R_{PET}, é conhecido também, pois foi realizado um ensaio ao material puro. Assim, com este dado pode-se corrigir o $R_{compósito}$ e calcular a percentagem real de CNT.

4.2. Preparação de Amostras por Moldação por Compressão

Para a obtenção de placas dos diferentes compósitos, foi utilizada uma Prensa Geo Moore & Son e um molde com forma retangular de dimensões 200×200×0.3 mm.

Foi de extrema importância estipular a quantidade de material necessária para a produção da placa de modo a evitar a insuficiência, que impossibilita o total enchimento do molde, ou o excesso de material que por sua vez provoca o aparecimento de rebarbas na placa. Deste modo, calculou-se a quantidade necessária de material para a obtenção de uma placa através das equações 12 e 13, sendo esta quantidade a mesma em todos os ciclos de produção.

$$V = L \times C \times e \tag{12}$$

$$\rho = \frac{m}{V} <=> m = 19{,}6g \quad (13)$$

Em que L, C e e correspondem à largura, comprimento e espessura da cavidade da placa (molde) respetivamente e ρ à densidade do PET (1,3 g/cm^3). Assim, foi utilizada 20g de material para a produção de uma placa.

O material foi distribuído pela placa moldante, como é ilustrado na Figura 15, entre duas folhas de Teflon. Estas foram usadas com a finalidade de possibilitar a desmoldação das placas, sem as danificar. O conjunto, foi colocado posteriormente entre as duas chapas metálicas da prensa, pré-aquecidas à temperatura de 280°C, por um período de 10 min com o objetivo de promover o amolecimento e posterior fusão do material. De seguida, foi aplicada uma pressão de 15 ton durante 4 min sendo depois aumentada para 30 ton e mantida durante 4 min, de modo a uniformizar-se a espessura da placa.

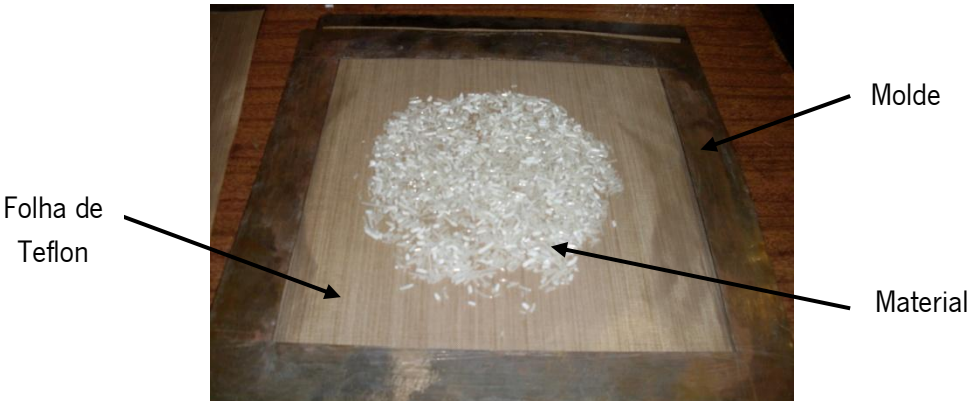


Figura 15- Molde utilizado para a produção de placas por Moldação por compressão

Por fim, todo o conjunto foi introduzido numa tina de água fria (-5 a +5°C) previamente preparada, com bastante gelo, e medida por um termopar (HD9214) para provocar um arrefecimento brusco do material e obter PET no estado amorfo. As condições de processamento usadas são indicadas na Tabela VIII.

Tabela VIII- Condições utilizadas para a produção de placas por moldação por compressão

Temperatura das placas da prensa (°C)	280°C
Temperatura da água na tina (°C)	Variar entre -5 e 3°C
Tempo de fusão (min)	10min
Tempo de compressão (min)	8min
Pressão aplicada no tempo de compressão (ton)	4min a 15ton
	4min a 30ton

Foram produzidas 10 placas para cada uma das composições, com uma espessura média a variar ente 0,3 a 0,4mm, sendo estas ilustradas na Figura 16.

Figura 16- Placas desenvolvidas por moldação por compressão

4.3. Deformabilidade dos Compósitos

Para o estudo de deformação do PET e PET/CNT foi utilizada uma máquina de tração universal INSTRON, acoplada com uma câmara ambiental INSTRON modelo que permite a realização de ensaios de tração numa gama de temperaturas de -70 a 200°C. Esta câmara sujeita o material a uma temperatura constante e permite que o ensaio decorra com o material a essa mesma temperatura, possibilitando a análise da deformabilidade do material simulando as condições de processamento de embalagens. Foi estipulada uma temperatura acima de Tg do material, visto que acima desta o material apresenta mobilidade molecular e permite uma grande deformação sem rotura. Foi estipulada a temperatura de 90°C para a realização do ensaio. Todo o equipamento utilizado para a concretização desta etapa encontra-se ilustrado na Figura 17.

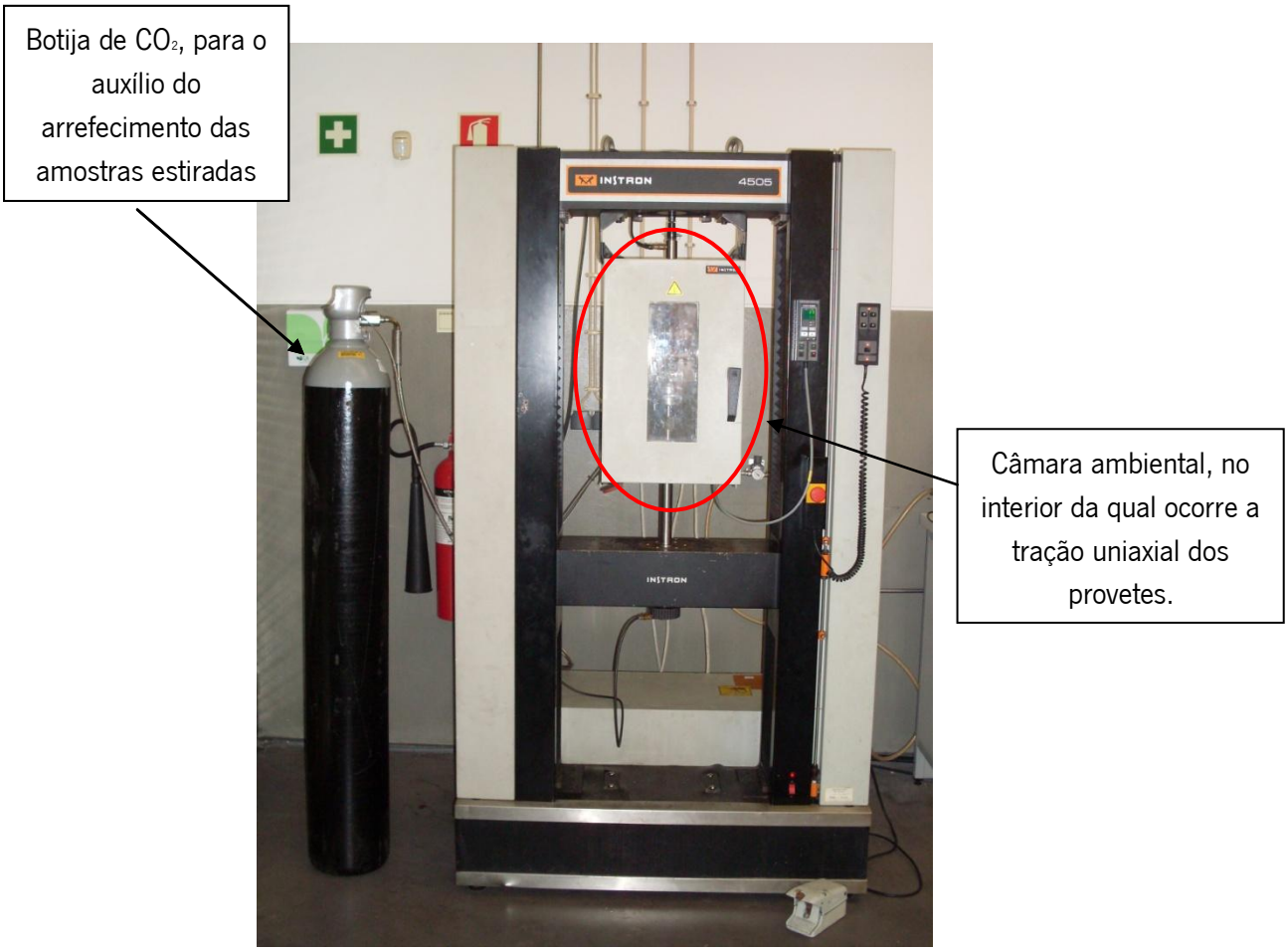


Figura 17- Ilustração do equipamento utilizado para a realização dos ensaios de tração

Os provetes utilizados foram cortados das placas moldadas por compressão, na geometria indicada na Figura 18. Na Tabela IX são apresentadas as condições usadas no ensaio.

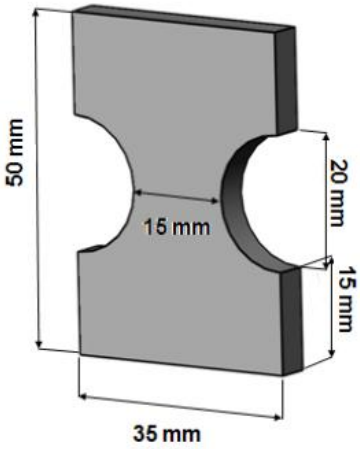


Figura 18- Corpo de prova utilizado no ensaio de tração

Tabela IX- Condições usadas para o estudo da deformabilidade do compósito

Temperatura (°C)	90
Velocidade de Estiramento (mm.min^{-1})	100
Distância inicial entre as amarras (mm)	20
Célula de Carga (kN)	1
Razão de Estiramento, λ (l/l_0)	1,5x/2x/2,5x/3x/4x/5x

Depois da paragem das amarras, o provete foi sujeito a um arrefecimento brusco através da introdução de CO_2 no interior da câmara ambiental, tendo este uma temperatura de -80°C. O objetivo é congelar a estrutura molecular desenvolvida por influência do estiramento para posterior caraterização.

Os resultados obtidos consistem nas curvas de força (kN) versus deslocamento (mm), a partir do qual, se determinam as curvas típicas de Tensão, σ, e deformação, ε. Pode-se ainda determinar a tensão e deformação verdadeira ou também chamada de homogénea, já mencionada no Capítulo 3. Com o intuito de se determinar a deformação real sofrida pelos provetes aquando do seu estiramento recorreu-se a análise do deslocamento local ocorrido no provete.

Este cálculo foi possível, devido ao facto da textura da folha de Teflon usada na preparação de placas por moldação por compressão, ter induzido um padrão nas amostras. Este padrão é obtido pela acumulação de material ou cargas nos vértices da malha do Teflon, como se pode verificar pela Figura 19.

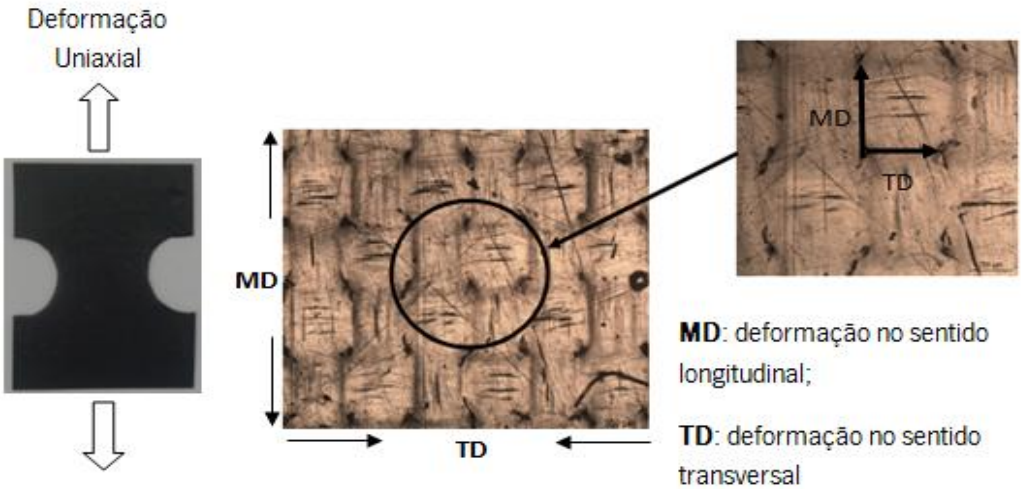


Figura 19- Textura induzida pela utilização de filmes de Teflon

Para os diversos provetes estirados, foram retiradas diversas fotografias da superfície dos mesmos usando o microscópio de transmissão Olympus e a câmara Leica. Foi realizado um mapeamento da superfície de todos os provetes estirados para os nanocompósitos de (0; 0,01; 0,1)wt %, uma vez que para os nanocompósitos de (1 e 3)wt% de incorporação de CNT não ocorre passagem de luz nas amostras. O mapeamento teve por base a análise das amostras em três pontos definidos de igual forma para todos os provetes estirados, ou seja na zona central dos mesmos e após 1cm no sentido do deslocamento para a periferia dos provetes, como ilustra a Figura 20.

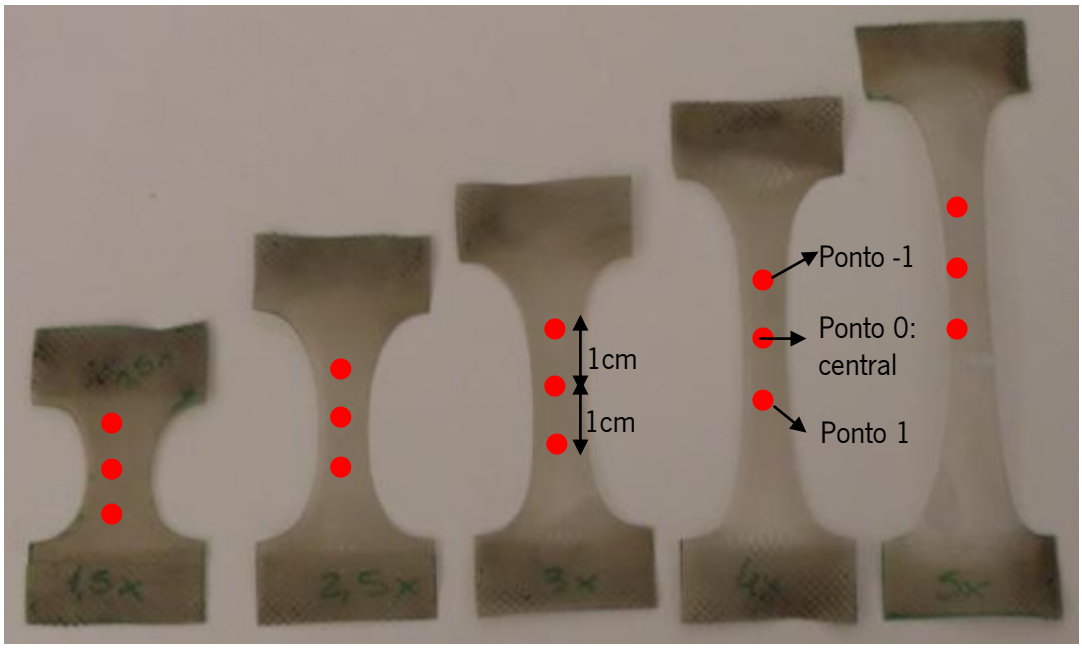


Figura 20- Representação dos pontos selecionados para a realização do mapeamento de superfície e cálculo da deformação local

Em cada ponto ilustrado na Figura 20, foram retiradas três fotografias. Nestas, e através do Software Leica aplication Suite, foram realizadas três medições da distância entre as cargas, quer no sentido longitudinal, designado MD (direção da máquina) quer no sentido transversal, designado por TD (direção transversal) em cada fotografia retirada, em cada um dos pontos. Foram obtidos os valores médios das distâncias entre os pontos de acumulação dos CNT, tendo por base as três medições efetuadas nas fotografias obtidas em cada ponto do provete (central, ponto 1 e ponto -1). A medição foi efetuada a partir do ponto médio dos aglomerados.

Assumindo uma extensão simples ($\frac{D_t}{D_0} = \frac{W_t}{W_0}$) e a incompressibilidade ($L_0 \times W_0 \times D_0 = L_t \times W_t \times D_t$), determina-se a tensão e deformação local para cada provete estirado, através das equações 14 e 15.

$$\sigma_{True} = \frac{F_t}{W_t^2 \times \frac{D_0}{W_0}} \quad (14)$$

$$\varepsilon_{True} = \frac{L_t}{L_0} - 1 = (\frac{W_0}{W_t})^2 - 1 \quad (15)$$

Em que:

F_t:

W_0: largura inicial da amostra

W_t: largura final da amostra após estiramento

D_0: espessura inicial da amostra

L_0: comprimento inicial da amostra

L_t: comprimento final da amostra após estiramento

Estes valores foram determinados para cada ponto de medição, e para uma apresentação, compreensão e discussão mais adequada dos resultados foi estipulada uma área que comtempla os três pontos de medição, sendo os valores de tensão e deformação local real uma média de todas as medições TD e MD realizadas para cada provete do perfil de estiramento estudado.

É de notar que foram apenas estipulados três pontos para a realização da deformação ocorrida localmente, uma vez que os provetes sendo estirados a razões de estiramento diferentes vão obter no final do estiramento um menor ou maior comprimento. Deste modo, não existe uma área superficial suficiente nas razões de estiramento mais baixas, para que sejam realizadas as medições em zonas idênticas em todos os provetes. Para que se possa realizar uma análise comparativa rigorosa entre todas amostras em estudo, foi delimitada a medição apenas a três pontos, uma vez que estes são comuns a todos os perfis de estiramento estudados.

4.4. Caraterização da Morfologia Desenvolvida Durante o Estiramento

4.4.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Os ensaios de DSC foram realizados num Calorímetro Diferencial de Varrimento- 200 F3, da Netzsch.

Foram realizados três varrimentos a velocidade controlada: o primeiro aquecimento, o arrefecimento e o segundo aquecimento. As condições utilizadas na realização dos ensaios encontra-se representadas na Tabela X.

Tabela X- Condições utilizadas no ensaio de DSC

Gama de Temperaturas de varrimento (°C)	30-300
Velocidade do varrimento (°C.min^{-1})	20
Velocidade do arrefecimento	20
Número de amostras testadas por cada condição	2
Massa média das amostras testadas (mg)	8-15
Gás de purga utilizado	Azoto

Para os dois casos de estudo foram testadas pelo menos duas amostras de cada provete deformado.

Após a realização dos ensaios procedeu-se à análise dos dados obtidos, nomeadamente à análise da temperatura de fusão (Tf) e de cristalização a frio (Tcc), e do grau de cristalinidade de cada amostra em análise. Os valores das temperaturas correspondem aos picos máximos representados nas curvas obtidas no ensaio, sendo o grau de cristalinidade determinado através da equação 6, partindo dos valores de $\Delta H_{fusão}$ e $\Delta H_{cristalização}$.

4.4.2. Medição da Birrefringência

A espetroscopia de Uv-Vis é usada para a medição da birrefringência das amostras, que permite obter informação relativa ao nível de orientação das amostras.

Para a medição da birrefringência foi utilizado o espetrofotómetro UV-2401PC, da Shimadzu.

A medição da birrefringência passa pela incidência de uma radiação em gamas de comprimento de onda correspondentes à luz visível (350-800nm), através da amostra, sendo esta colocada entre polarizadores cruzados. A medição foi realizada em transmitância. O equipamento permite a obtenção do espetro UV-Vis da amostra, representado na Figura 21 que corresponde ao gráfico de transmitância em função do comprimento de onda.

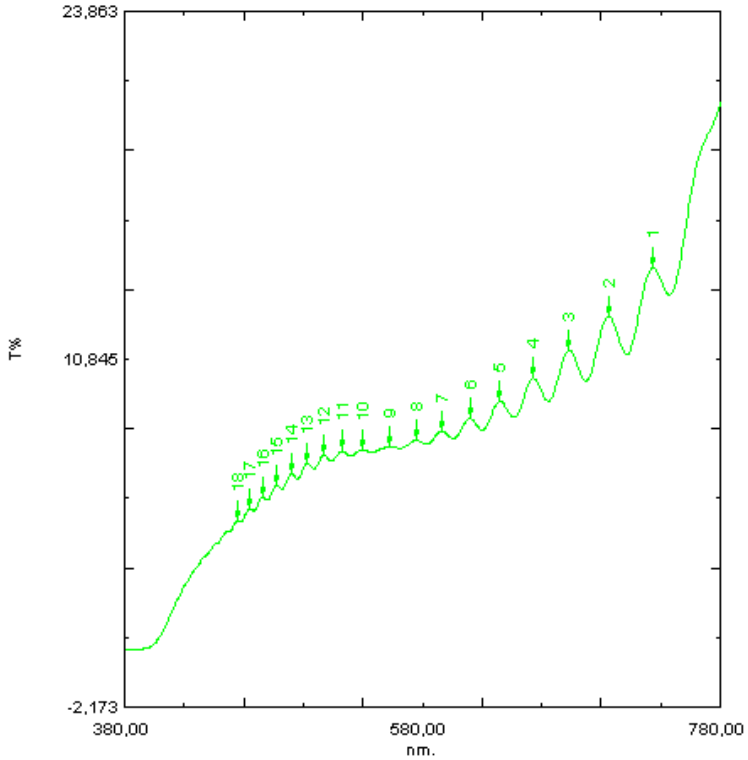


Figura 21- Espetro UV-Vis típico de uma amostra analisada no espetrofotómetro em transmitância.

Através do espetro obtido da amostra, foram retirados os valores dos picos. Seguidamente, através dos valores retirados através do espetro, traçou-se um gráfico de do numero do pico em função do inverso do comprimento de onda. Com estes, foi realizada uma regressão linear e, consequentemente foi determinada a diferença de percurso ótico (DPO), sendo este correspondente ao declive da mesma, como ilustra a Figura 22.

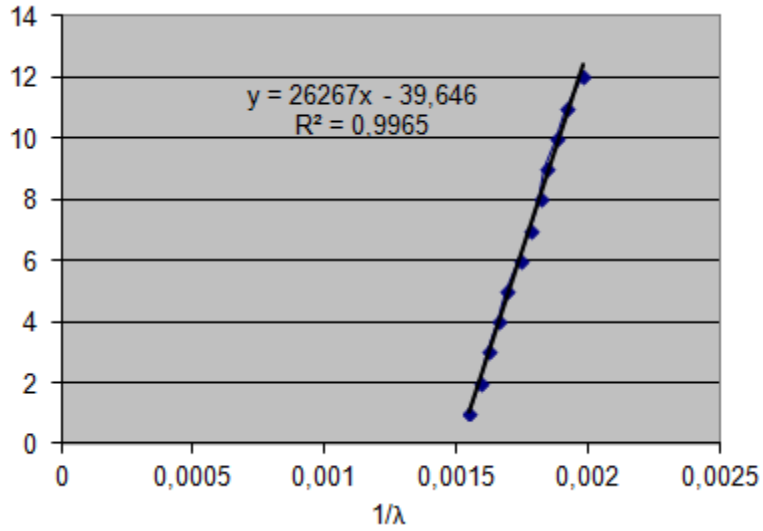


Figura 22- Exemplificação da regressão linear usada para determinar a birrefringência

A birrefringência foi depois determinada através da equação 16.

$$\Delta n = \frac{DPO}{t} \quad (16)$$

Em que DPO corresponde à diferença de percurso ótico e t à espessura média do provete na zona de medição.

Para a análise da birrefringência, foram analisadas três amostras de cada provete na zona central do mesmo na qual ocorrem as maiores deformações.

4.4.3. Microscopia Óptica

A microestrutura dos compósitos foi avaliada através da microscopia ótica de campo claro, para avaliar a dispersão, orientação e tamanho das partículas, bem como identificar a presença de aglomerados nas amostras. O equipamento utilizado foi o microscópio Olympus BH-2, acoplado com uma câmara digital Leica DFC 280, de modo a adquirir as imagens para posterior tratamento com o software de imagem Leica Aplication Suite Analisys.

Para esta ultima análise foi ainda utilizado o micrótomo 1401 Leitz, para o corte e preparação das mesmas em lamelas de vidro. Foram cortadas amostras com espessuras de 10μm e posteriormente foram colocadas entre um conjunto de lamelas e lâminas de vidro imersas em balsamo do Canada. As amostras permaneceram durante 24h sujeitas a pesos sendo depois analisadas após esse mesmo período.

4.4.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento- SEM

Com o objetivo de avaliar a dispersão dos CNT na matriz de PET e a qualidade da adesão entre o reforço e a matriz polimérica foram realizadas observações por microscopia eletrónica de varrimento. O microscópio eletrónico de varrimento utilizado foi o Nano SEM-FEI Nova 200. Foram analisadas as amostras inicialmente produzidas por moldação por compressão, e as amostras estiradas com a razão de estiramento máxima aplicada, ou seja, 400% de deformação. A área analisada corresponde à zona central do provete, a qual foi obtida por fratura criogénica. A preparação da amostra foi efetuada do seguinte modo: as amostras foram imersas em azoto liquido durante cerca de 1 minuto e posteriormente foram quebradas com uma pancada forte e seca, sofrendo assim uma fratura frágil. As micrografias foram obtidas nas superfícies crio-fraturadas.

4.4.5. Difração de Raios-X

Com o objetivo de analisar a estrutura morfológica desenvolvida por ação do estiramento, incluindo a análise da evolução da orientação das moléculas e o desenvolvimento de fases cristalinas foram realizadas analises de Raio-x.

Os ensaios foram realizados num equipamento específico, um Bruker D8 Discover, equipado com um detetor bidimensional, na universidade de Akron, Estados Unidos. O ensaio foi realizado a 40kV e20mA, com um feixe de radiação monocromática de Cu Ka. A amostra foi mantida à distância de 11.5cm do detetor, sendo utilizado um tempo típico de exposição de 15min.

Foram analisadas as amostras provenientes das placas produzidas através dos nanocompósitos desenvolvidos, e as amostras dos provetes estirados em tração sob efeito de temperatura. As amostras estiradas foram retiradas da zona central dos provetes.

Após a realização dos ensaios, foram obtidos padrões 2D correspondentes às amostras analisadas e foram posteriormente construídas curvas de intensidade em função do ângulo de difração 2θ.

4.5. Medição das Propriedades Elétricas

Para a obtenção das propriedades elétricas do material, recorreu-se ao Voltímetro Keithley Instruments. As amostras foram colocadas entre os dois eletrodos do equipamento e foi gerado uma diferença de potencial, entre os mesmos, sendo medida a intensidade de corrente.

Foi apenas medida a intensidade volúmica e não a superficial, uma vez que o equipamento não o permitia.

Foram aplicadas 10 voltagens diferentes e medidas as intensidades de corrente correspondentes.

As amostras estudadas possuem uma geometria não normalizada para o equipamento em questão, uma vez que não cobrem toda a superfície dos eletrodos, e todos as equações dadas pelo manual do equipamento são derivadas através de amostras que conseguem cobrir na totalidade os eletrodos do mesmo. Desta forma, foi efetuada uma correção às equações indicadas para determinar a resistividade elétrica de um material, contabilizando a geometria da amostra em causa.

Após a realização das medições foram elaborados gráficos da intensidade de corrente em função da diferença de potencial. Seguidamente foram efetuadas regressões lineares aos

gráficos elaborados, sendo o declive correspondente à resistência elétrica do material. Seguidamente determinou-se a resistividade volúmica do material, através da equação 17.

$$\rho_{v\ (\frac{\Omega}{cm})} = \frac{22{,}9}{t_c(cm)} \times R \qquad (17)$$

Em que t_c corresponde à espessura média da amostra, R à resistência do material em Ω e a constante 22,9 é uma constante representativa da área da amostra, isto caso a amostra cubra toda a área do eletrodo, caso contrário esta constante é substituída pela área da superfície da amostra em causa, como já referido anteriormente.

Capítulo 5

Análise e Discussão dos Resultado

5.1. Caraterização Inicial dos Nanocompósitos de PET/CNT Desenvolvidos

Tendo como objetivo a avaliação da qualidade dos compósitos desenvolvidos procedeu-se à análise em termos de distribuição e dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. Para além disso, foi avaliado o aspeto visual que adquiriram, após o processamento por micro-extrusão e moldação por compressão.

5.1.1. Aspeto Físico das Placas e Provetes Produzidos

De acordo com a percentagem de reforço presente em cada compósito de PET/CNT, as placas produzidas por moldação por compressão adquirem não só diferentes propriedades como também um aspeto característico, nomeadamente no que respeita à cor.

Na figura 23 é possível visualizar o aspeto das placas obtidas por moldação por compressão e dos provetes cortados a partir das mesmas.

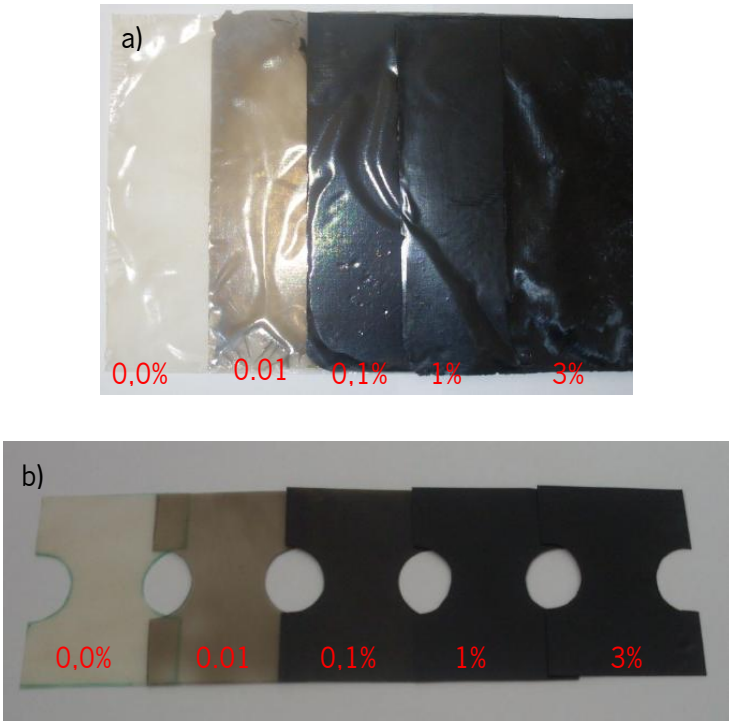


Figura 23- a) Placas obtidas a partir do processo de moldação por compressão e b) provetes cortados das mesmas

Verifica-se que as placas apresentam uma tonalidade mais escura com o aumento da percentagem de CNT. Para o PET e para o compósito de 0.01% de reforço, as placas são transparentes. Esta propriedade diminui para o compósito de 0.1%, contudo neste ainda se

consegue verificar alguma transparência na placa, não sendo esta do mesmo nível dos anteriores. A partir de reforços de 1% de CNT, as placas tornam-se completamente opacas.

5.1.2. Avaliação da Percentagem de Reforço

Após o processo de micro-extrusão recorreu-se ao TGA para averiguar a percentagem verdadeira de CNT presente nos compósitos desenvolvidos. Para além disso, foi ainda verificada a estabilidade térmica dos mesmos em função da percentagem de reforço.

A Figura 24 apresenta as curvas de degradação térmica em atmosfera inerte obtidas através dos ensaios de TGA para o PET e para os nanocompósitos. A Figura 25 apresenta a derivada da curva da variação percentual da massa em função da temperatura.

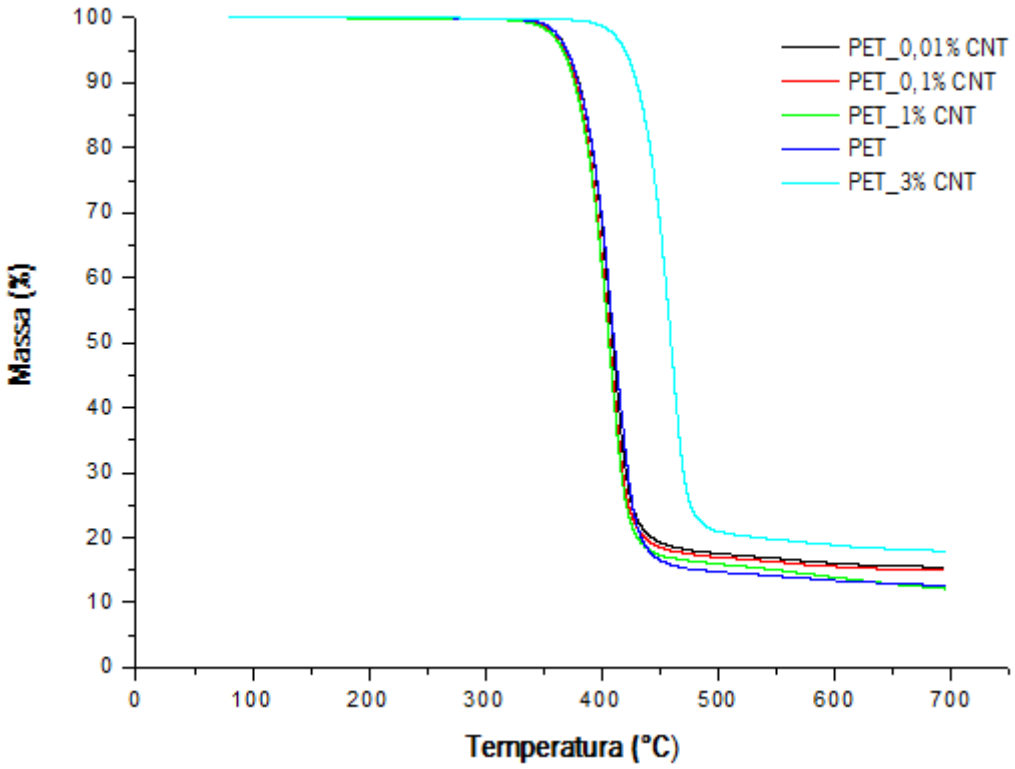


Figura 24- Curvas de degradação do PET e nanocompósitos

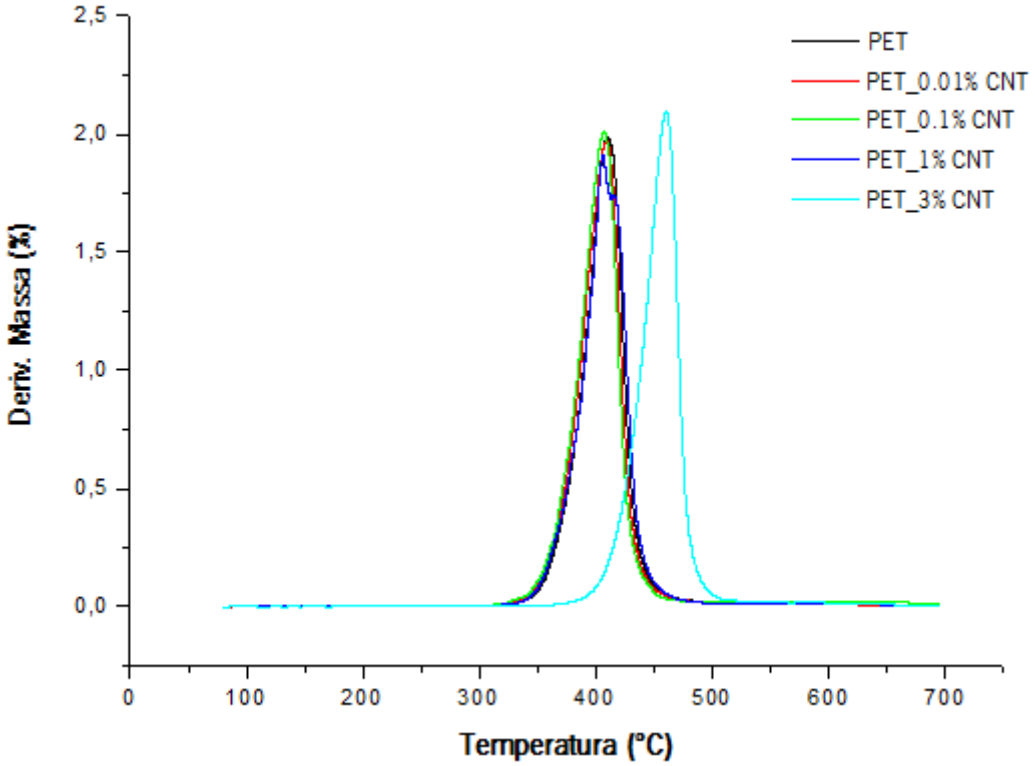


Figura 25- Curvas da derivada da massa em função da temperatura do PET e nanocompósitos

Através da análise da Figura 24, verifica-se que inicialmente, a massa das amostras mantem-se constante, e quando atinge uma dada temperatura, ocorre uma descida acentuada da curva que corresponde à perda de massa da amostra e marca o inicio de degradação da mesma. Este efeito é também observado na Figura 25. Quando se inicia a degradação do material, a derivada da massa aumenta acentuadamente até atingir um ponto máximo na curva, que corresponde à temperatura a que o processo de degradação apresenta velocidade máxima.

Nas duas Figuras apresentadas pode-se constatar que as curvas do compósito de 3% apresentam-se deslocadas para a direita em comparação com a matriz e os restantes compósitos. Isto significa que este compósito apresenta uma maior temperatura de degradação quando sujeito ao mesmo programa de aquecimento que os restantes. Este facto é constatado pela análise da Tabela XI, na qual se pode visualizar um aumento de 381°C para 435°C para a temperatura do pico da derivada, quando são introduzidos 3% de reforço à matriz de PET.

Pode-se ainda observar um aumento da temperatura de degradação, pouco significativo com o aumento da percentagem de reforço, até 1%, o que indica que em termos de estabilidade térmica estes compósitos são muito semelhantes ao PET.

Tabela XI- Temperatura de degradação do PET e compósitos

	Temperatura de degradação (°C)
PET	381,9±2,5
PET_0,01%CNT	382,8±6,2
PET_0,1%CNT	382,9±1,8
PET_1%CNT	389,1±4,5
PET_3%CNT	435,6±2,3

Estes resultados são idênticos aos obtidos por Mayoral, B. et al [33], que também constatou que a temperatura de degradação aumenta com a adição de nanotubos de carbono. Ainda Kim et al [42], e Anand et al [46], que obteve um aumento de 4 a 10°C no início da degradação térmica para a adição de 2 e 3% CNT em peso de MWCNT à matriz de PET. Kim et al [42], sugere ainda que o aumento da estabilidade térmica pode ser atribuída a um efeito de barreira físico, sendo que a incorporação de MWCNT impede a difusão dos voláteis decompostos, levando a um atraso aparente da decomposição térmica dos compósitos de PET/CNT. Meilu Li, et al [47], observou para compósitos de PET com folhas de grafeno, que a estabilidade térmica aumenta substancialmente, verificando um aumento da temperatura de degradação de 414,9 para 448,2° C, para uma incorporação de 5% em peso de grafeno.

Constata-se ainda que a curva da percentagem de massa estabiliza no final, não atingindo o valor nulo. Isto significa que não houve uma degradação total do PET e dos seus nanocompósitos, isto é, não ocorre uma perda de massa total, havendo após os ensaios cerca de 13% de resíduo.

Através deste resultado pode-se determinar a percentagem de reforço efetivamente presente nos nanocompósitos, sendo estas apresentadas na Tabela XII.

Tabela XII- Percentagens reais dos nanocompósitos obtidos por TGA

Compósito	Percentagem de CNT desejada (%)	Percentagem determinada através do TGA
PET_0,01%CNT	0,01	0,04
PET_0,1%CNT	0,1	0,2
PET_1%CNT	1	1,2
PET_3%CNT	3	2,8

Constata-se que não se obtém exatamente a percentagem de reforço estipulada. Contudo, os valores obtidos não são muito distantes dos desejados, o que indica que a diluição foi bem conseguida. Estes novos valores de percentagem de reforço, passam a ser admitidos para a discussão seguinte.

5.1.3. Estado Morfológico Inicial

A Figura 26 apresenta as imagens de PET e PET/CNT obtidas por microscopia ótica de campo claro.

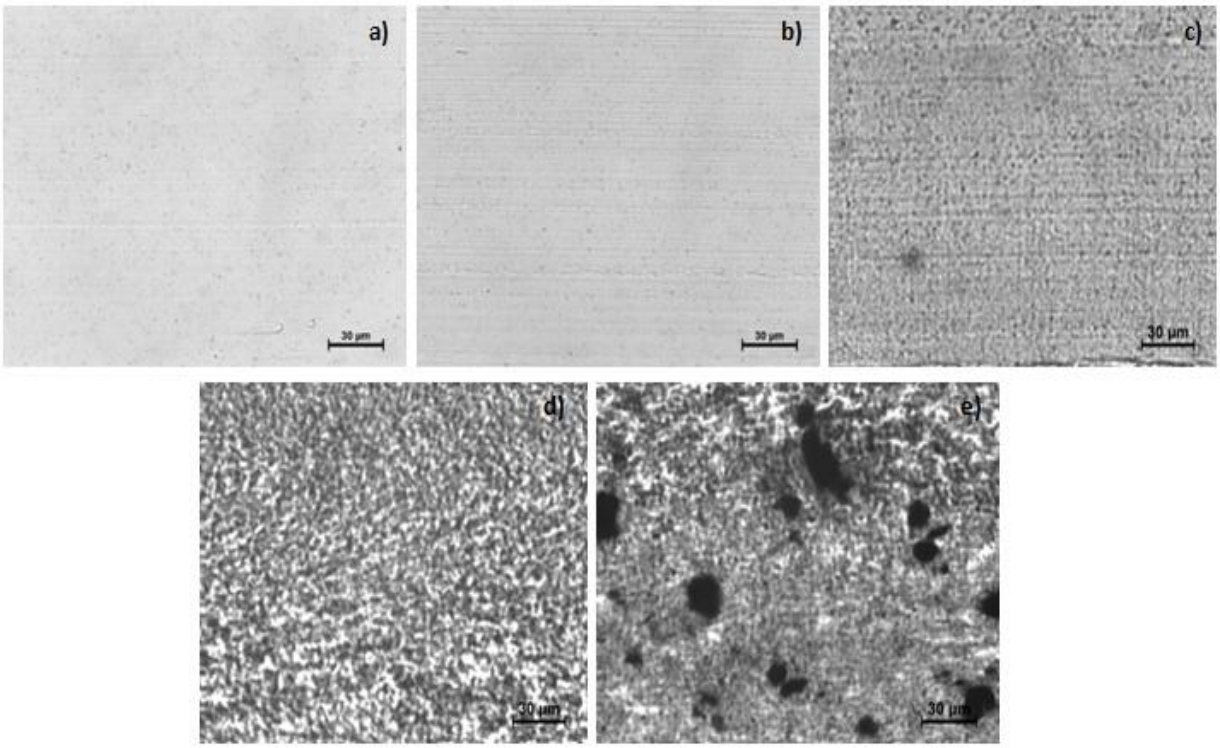


Figura 26- Análise microscópica de a) matriz de PET, e dos nanocompósitos desenvolvidos: b) PET_0,04%CNT, c) PET_0,2%CNT, d) PET_1.2%CNT e e)PET_2.8%CNT

Verifica-se que o PET e os compósitos de baixo reforço, 0.04 e 0.2%, apresentam transparência, sendo a imagem de campo claro destes materiais muito semelhante. Para os nanocompósitos que contêm 1.2 e 2.8% CNT, constata-se o aparecimento de uma tonalidade mais escura, sendo esta mais pronunciada para o ultimo. No compósito de 2.8%, as zonas mais escuras têm dimensões médias de 2.1 μm^2. Possivelmente, os locais com maior tonalidade poderão ser característicos de aglomerados de pequena dimensão. No caso do compósito de 2.8%CNT, observa-se o aparecimento de aglomerados de grandes dimensões, caraterizados na imagem pelos pontos negros, os quais apresentam dimensões médias na ordem dos 51.1 μm^2. Pode-se constatar que foi conseguida uma boa dispersão dos nanotubos na matriz no caso dos compósitos até 1.2% CNT.

Foram realizadas análises de SEM às amostras, para se averiguar a estrutura e dispersão obtida nos compósitos formulados. A Figura 27 apresenta as imagens obtidas para a matriz e para os compósitos de 0.04%CNT, 0.2%CNT e 1.2%CNT.

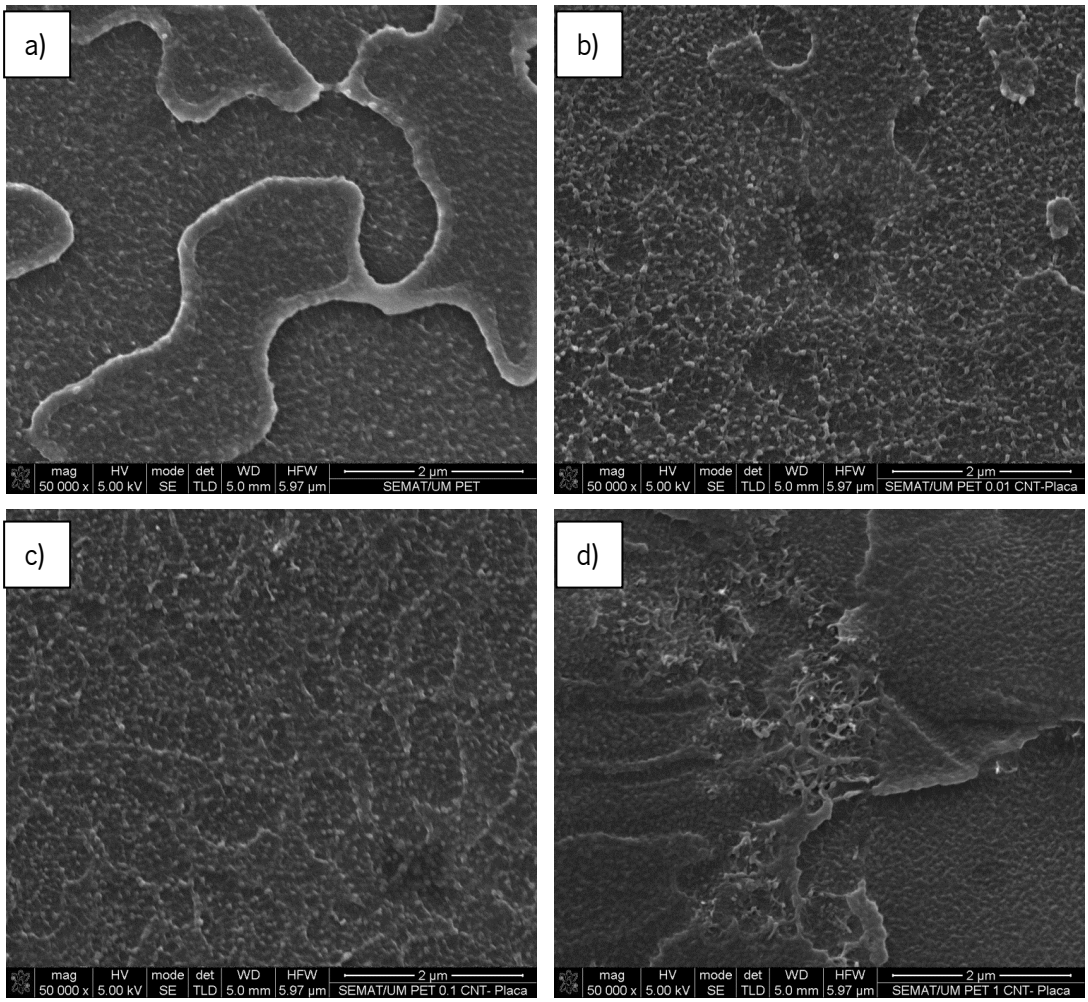


Figura 27- Imagens de SEM para o a) PET os compósitos de b) 0,04%CNT e c) 0,2%CNT e d) 2.8%CNT

Note-se que as imagens apresentadas são obtidas através da análise da seção transversal das amostras, sendo estas adquiridas por fratura criogenia, ou seja, uma fratura frágil, realizada em azoto liquido.

Verifica-se que o PET apresenta uma estrutura granular, sendo que esta se mantém para os restantes compósitos. Contudo, observa-se que esta estrutura é alterada com a introdução de CNT, o que se comprova pela diminuição do relevo das manchas na Figura 27 b), c) e d) em comparação com a imagem a), correspondente à matriz. Para os compósitos de 0.04, não se visualizam facilmente os CNT na matriz, ao nível de ampliação que foi possível atingir. Este facto pode ser indicador de que os CNT podem estar em boa interação com a matriz, não se visualizando a sua presença na superfície da amostra analisada. Contudo é de notar que as concentrações de reforço são muito pequenas o que pode condicionar a observação dos mesmos. Para os compósitos com 0.2%CNT observam-se alguns CNT, em particular no quadrante superior esquerdo, e observa-se que estes não se encontram aglomerados.

No que respeita a adições superiores de CNT, nomeadamente de 2.8% de CNT, são observados CNT individuais interligados entre si, formando regiões de pequenos aglomerados. Para além disso, ao longo da superfície de análise são observados poucos aglomerados o que indica a possibilidade de uma boa dispersão.

Foram realizados ensaios de DSC das placas moldadas por compressão de PET e dos compósitos desenvolvidos. Na Figura 28 e na Tabela XIII são apresentados os resultados obtidos.

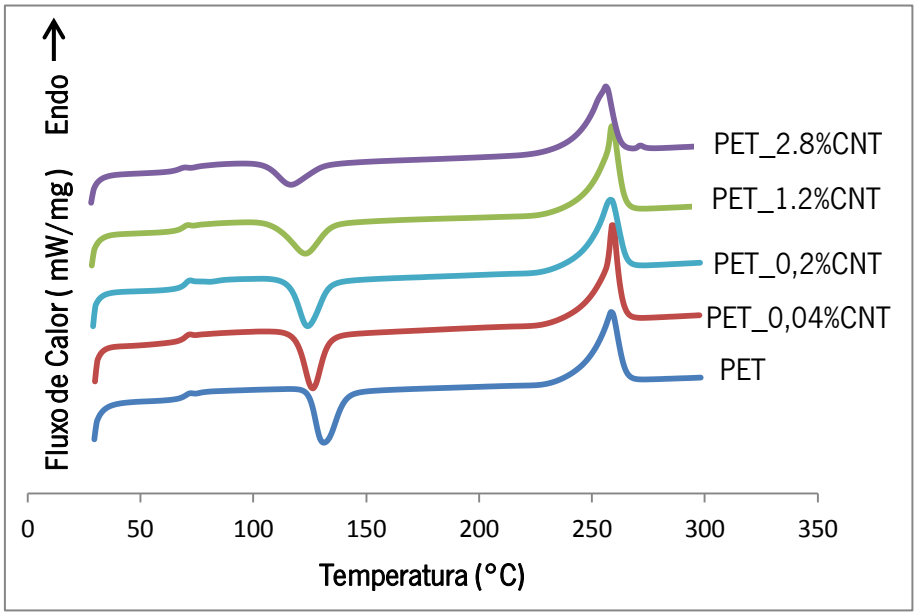


Figura 28-Curvas de DSC do PET e nanocompósitos das placas

Tabela XIII- Resultados do ensaio de DSC para as placas de PET e nanocompósitos produzidos por moldação por compressão

	Tg	Tc	Tf	Cristalinidade %
PET	70,7±1,0	131,6±0,2	258,8±0,4	7,5±0,50
PET_0,04%CNT	68,7±0,7	126,1±0,3	259,5±0,6	8,1±0,04
PET_0,2%CNT	68,2±0,3	125,2±0,7	258,4±0,1	9,7±0,14
PET_1.2%CNT	67,30,8	121,4±0,2	258,9±0.9	13,8±0,18
PET_2.8%CNT	67,5±1,2	116,5±0,1	256,6±0,7	20,4±0,09

As curvas da figura 28 são resultantes do primeiro aquecimento realizado às amostras. O primeiro varrimento mostra o efeito do processamento utilizado para a produção dos compósitos, na organização das cadeias poliméricas dos mesmos, na geração de tensões internas, orientação, etc.., Em todas as curvas são visíveis a transição de Tg, de cristalização e de fusão. Pela análise das curvas de DSC e da Tabela XIV constata-se que ocorre uma ligeira diminuição de Tg com o aumento da percentagem de reforço na matriz. Para além disso, as curvas de DSC mostram que, com o aumento de reforço de CNT, ocorre uma diminuição da temperatura de cristalização, passando de 131.6 para 116.5°C, quando é introduzida uma percentagem de 2,8% de CNT. Este facto indica que o material inicia a cristalização a uma temperatura mais baixa. Verifica-se ainda a modificação do pico de cristalização, tornando-se este menor com o aumento da incorporação de CNT. Isto significa que aquando do processamento, o material cristalizou bastante, o que não é característico do processamento utilizado, uma vez que, na moldação por compressão não é induzida orientação às cadeias suficiente para que o material cristalize. Desta forma, os nanotubos podem ter um efeito nucleante na cristalização do PET. Relativamente à temperatura de fusão esta mantem-se para os materiais em estudo. Verifica-se, pela Tabela XIV, que ocorre um aumento do grau de cristalinidade com o aumento de reforço, sendo que o PET e os compósitos de 0.04 e 0.2%, apresentam um baixo nível de cristalinidade, sendo assim, considerados materiais amorfos. Em contrapartida, os compósitos de 1.2 e 2.8%CNT passam a ser considerados cristalinos.

Para verificar o efeito da incorporação dos CNT na cristalização do PET, fez-se um aquecimento até 300°C, e foi realizado um arrefecimento controlado a 20°C/min, de modo a

eliminar todo o histórico térmico do material, averiguando-se o verdadeiro efeito da incorporação dos CNT na matriz. Os resultados são apresentados na Figura 29.

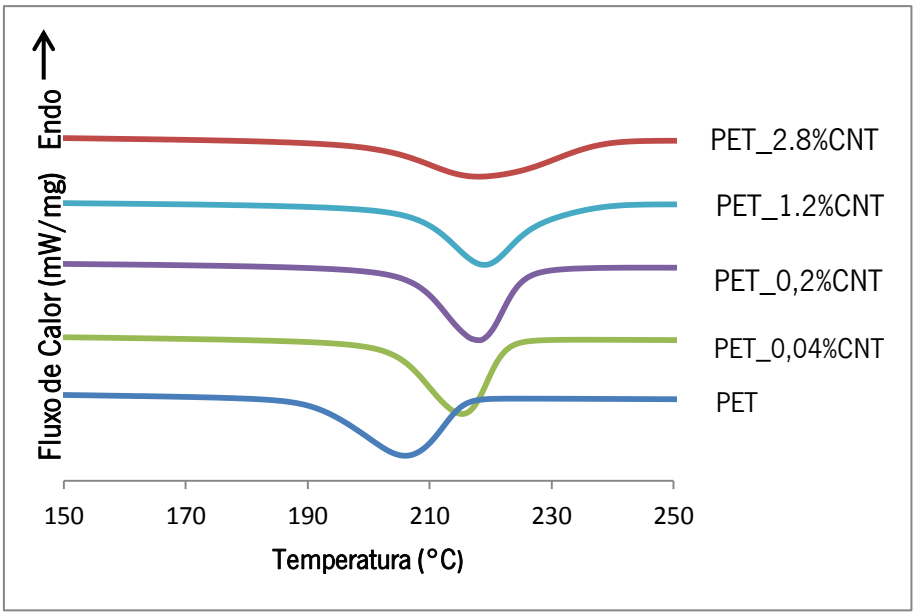


Figura 29- Curvas do ensaio de DSC realizado em arrefecimento controlado

Verifica-se que a temperatura de cristalização do PET em arrefecimento é de 206°C, enquanto que para os compósitos é de: 210.4°C para 0.04%CNT, 212.1°C para 0.2%CNT, 219.1°C para 1.2%CNT e 223.1°C para 2.8%CNT. Este resultado mostra que a incorporação de CNT na matriz provoca um aumento da temperatura de cristalização, a partir da fusão, o que indica que os CNT induzem a cristalinidade no material mesmo antes de este ser submetido ao estiramento.

Em suma, pode-se constatar que os CNT agem como agentes nucleantes ao serem incorporados na matriz. Os CNT estão a promover a formação de núcleos heterogéneos, com um menor consumo de energia necessária para alcançar a estabilidade critica para o crescimento de cristais.

Este efeito do aumento da Tc, a partir de curvas de arrefecimento foi também observado por Anand, A. et al [46], em estudos de cristalização do PET com nanotubos de carbono. Nestes estudos, com a incorporação de 0,03% de nanotubos na matriz, a Tc aumentava cerca de 6° C, sendo que com o aumento da concentração de nanotubos de carbono na matriz, a Tc aumenta podendo atingir um aumento de cerca de 15°C, para uma incorporação de 3% de nanotubos de carbono. Mayoral, B., et al [33], constatou que com a incorporação de CNT´s na matriz de PET, a Tc aumenta, efeito constatado também em análises de curvas de arrefecimento controlado,

em ensaios de DSC. Nestes estudos constatou-se que para uma incorporação de 1% de nanotubos de carbono, a Tc aumentou cerca de 23°C.

Para averiguar a cristalinidade do PET e dos compósitos desenvolvidos, foram realizados ensaios de Raio-X. A Figura 30 apresenta os padrões de WAXS obtidos.

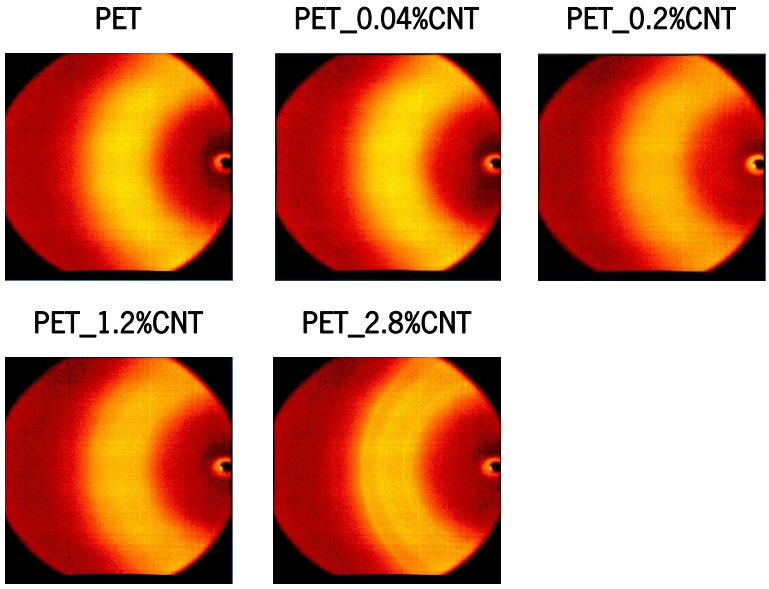


Figura 30- Padrões de WAXS para o PET e para os compósitos iniciais.

Verifica-se que as amostras de PET e dos compósitos de 0.04 e 0.2%CNT são amorfas, visto que não se verifica a presença de anéis de Debey característicos da existência de cristalinidade na amostra. Para o caso do compósito de 1.2%CNT, este apresenta uma intensidade no padrão menos pronunciada que os referidos anteriormente, contudo não aparecem os anéis de Debey no padrão, o que indica que a amostra testada é amorfa. Este facto é contraditório ao observado nos ensaios de DSC, visto que nestes, as amostras testadas apresentava um grau de cristalinidade de aproximadamente 13%, o que já é um valor indicativo de um material com alguma cristalinidade. Relativamente ao compósito com 2.8%CNT, este apresenta um padrão típico de uma amostra cristalina, sem qualquer tipo de orientação, com a presença de anéis característicos de planos cristalinos presentes na amostra.

A Figura 31 apresenta os perfis lineares de WAXS, que identificam as formas cristalinas e a sua quantidade presentes na matriz e nos diferentes compósitos.

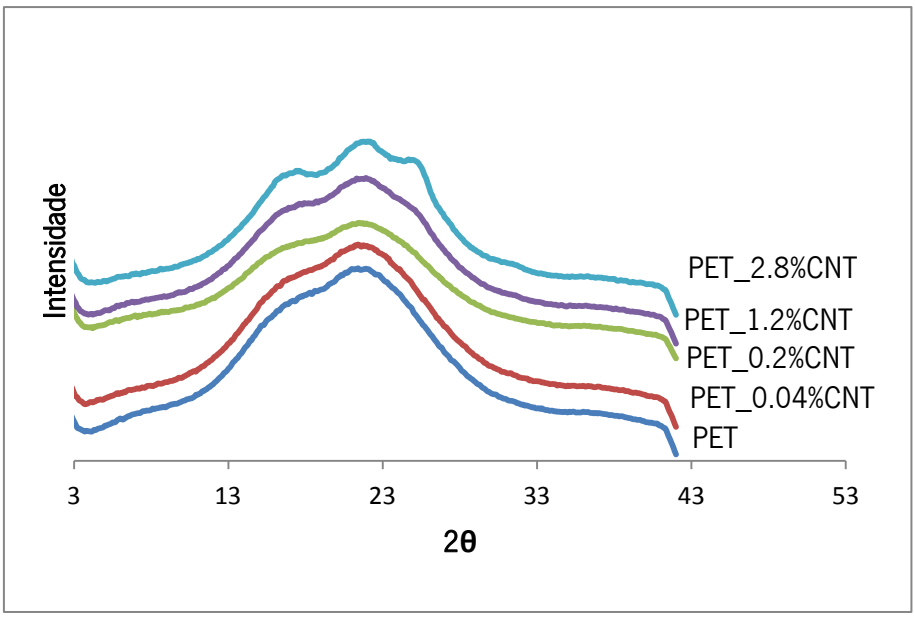


Figura 31- Perfis de intensidade em função de 2θ obtidos por WAXS para o PET e para os compósitos

Verifica-se que para a matriz e para os compósitos de baixa percentagem de reforço (0.04 e 0.2%CNT) não ocorre uma alteração significativa da cristalinidade. As amostras apresentam um baixo grau de cristalinidade sendo a fase amorfa a fase predominante para estes casos. Contudo, verifica-se a existência de um pico no padrão, sendo este possivelmente característico de uma fase cristalina presente na matriz, mesmo que seja em pouca quantidade. Relativamente ao compósito de 1.2%CNT, este apresenta um padrão semelhante ao do PET, contudo apresenta um pico ligeiramente superior, que pode corresponder a reflexos característicos do plano cristalino (-110), que aparece para 2θ=22.5°.

Para o compósito de 2.8%CNT, as fases cristalinas características da matriz tornam-se mais evidenciadas, uma vez que se observa o aparecimento de três picos no padrão linear do mesmo, sendo estes característicos dos planos cristalinos da célula unitária da matriz. Estes picos correspondem aos reflexos da célula unitária do PET, que é representada pelos planos cristalinos (010), (-110) e (100), cujos reflexos de difração têm o valor de 2θ=17.3°, 2θ=22.5° e 2θ=25,7°.

Estes resultados vêm salientar o referido anteriormente pelos resultados de DSC, ou seja, a introdução de CNT na matriz de PET favorece a cristalinidade, facto este mais evidenciado para os casos de 1.2 e 2.8%CNT.

Este facto foi também visualizado por Mayoral, B., et al [33], que verificou a alteração da intensidade dos picos de difração correspondentes aos planos cristalinos típicos do PET, para um reforço de 2wt% em peso, referindo que os CNT induzem cristalinidade à matriz.

5.1.4. Propriedades térmicas e elétricas dos nanocompósitos PET/CNT

Após a análise de todos os testes apresentados anteriormente, pode-se realizar uma avaliação global dos compósitos. As propriedades elétricas e térmicas dos nanocompósitos em estudos são apresentados na Tabela XIV.

Tabela XIV- Cristalinidade, propriedades térmicas e elétricas do PET e dos nanocompósitos desenvolvidos

	% de cristalinidade inicial	Tc em arrefecimento (º)	T de degradação (º)	Δn	Resistividade volúmica (Ω.cm)	Condutividade elétrica (S/m)
PET	7.5±0.50	206.0±0.50	381.9±2.5	0.004	6.6E+15	1,4E-16
0.04%CNT	8.1±0.04	210.4±0.20	382.8±6.2	0.005	6.0E+13	1,6E-14
0.2%CNT	9.7±0.14	212.1±0.70	382,9±1.8	0.01	4.6E+11	2,1E-12
1.2%CNT	13.4±0.18	219.1±0.90	389,1±4.5	—	3.0E+07	3,2E-08
2.8%CNT	20.4±0.09	223.4±0.85	435.6±2,3	—	2.0E+05	5,0E-06

Verifica-se que uma introdução de 1.2 e 2.8% de CNT na matriz de PET provoca um aumento do grau de cristalinidade, pelo que o material produzido sob as mesmas condições passa a ser considerado um material cristalino. Os nanotubos de carbono funcionam como agentes nucleantes da matriz de PET, pelo que a temperatura de cristalização aumenta com o aumento da percentagem de CNT na matriz. Ainda, a estabilidade térmica do compósito aumenta para compósitos com concentrações elevadas de CNT, neste caso com concentração de 2.8%.

No que respeita à birrefringência máxima adquirida na produção dos filmes é de 0.04, sendo esta referente ao compósito de PET com 0.2% de CNT. Como normalmente não se verifica a indução de orientação com o processo de moldação por compressão, este efeito pode ser

devido à adição de CNT, que por sua vez podem induzir orientação no PET por escorregamento das cadeias.

Verifica-se que com o aumento de reforço da matriz com nanotubos de carbono ocorre uma diminuição da resistividade volúmica elétrica do material, passando da ordem de grandeza de E+15 para o PET, para a ordem de E+05 para o reforço de 2.8%CNT. Constata-se ainda que a percolação inicia para incorporações de 1.2% de nanotubos de carbono, uma vez que o valor da resistividade passa para a ordem de grandeza de E+07. Acima desta carga desenvolve-se uma rede condutora, que facilita o movimento eletrónico entre os nanotubos e proporciona ao compósito uma maior capacidade condutora, mesmo que esta seja ainda ligeira.

Kobayashi et al [45], obteve um valor ligeiramente inferior para a percolação, nomeadamente para uma percentagem de 0,9% em peso, para compósitos de PET com MWCNT preparados através de métodos de coagulação. Ainda Anand et al [46], obteve um limiar de percolação para percentagens de 0,06% wt em peso, em compósitos de PET com MWCNT, preparados por polimerização in situ, e para estes mesmos compósitos preparados por diluição obteve valores de percolação para reforços de cerca de 0,1% de MWCNT. É de notar que os métodos usados diferem dos utilizados neste trabalho.

5.2. Deformabilidade dos Nanocompósitos Acima de Tg

Este estudo foi realizado com o objetivo de estudar a influência da incorporação das diferentes percentagens de CNT na deformabilidade do PET, a uma temperatura acima de Tg, a 90°C, sendo esta uma temperatura compreendida na gama típica de estiramento do PET em processos de produção de filmes. Para este estudo, foram utilizados provetes com as dimensões mencionadas em 4.2 cortados a partir das placas obtidas por moldação por compressão. Os provetes foram deformados a 100 mm/min e a deformação máxima aplicada foi de 400%. Na Figura 32 são apresentadas as curvas de tensão vs deformação de engenharia. Seguidamente na Figura 33 apresenta as curvas de tensão-deformação verdadeira do PET e dos nanocompósitos desenvolvidos.

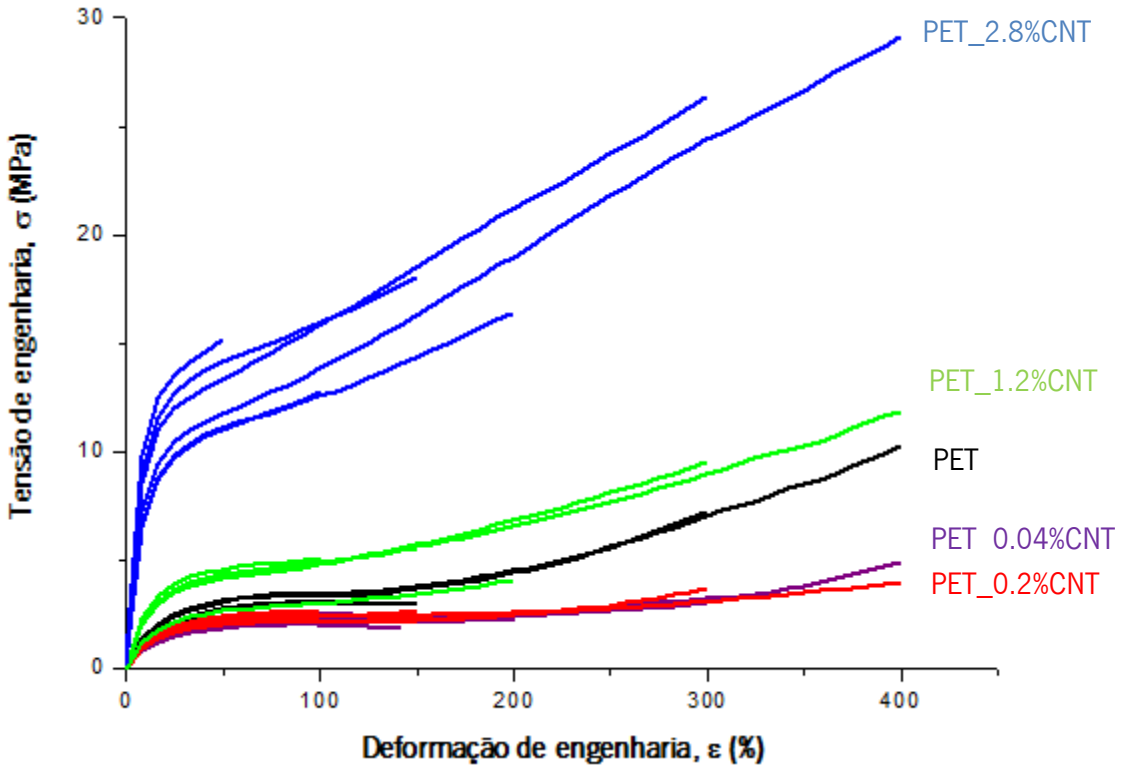


Figura 32- Curvas de tensão vs deformação de engenharia

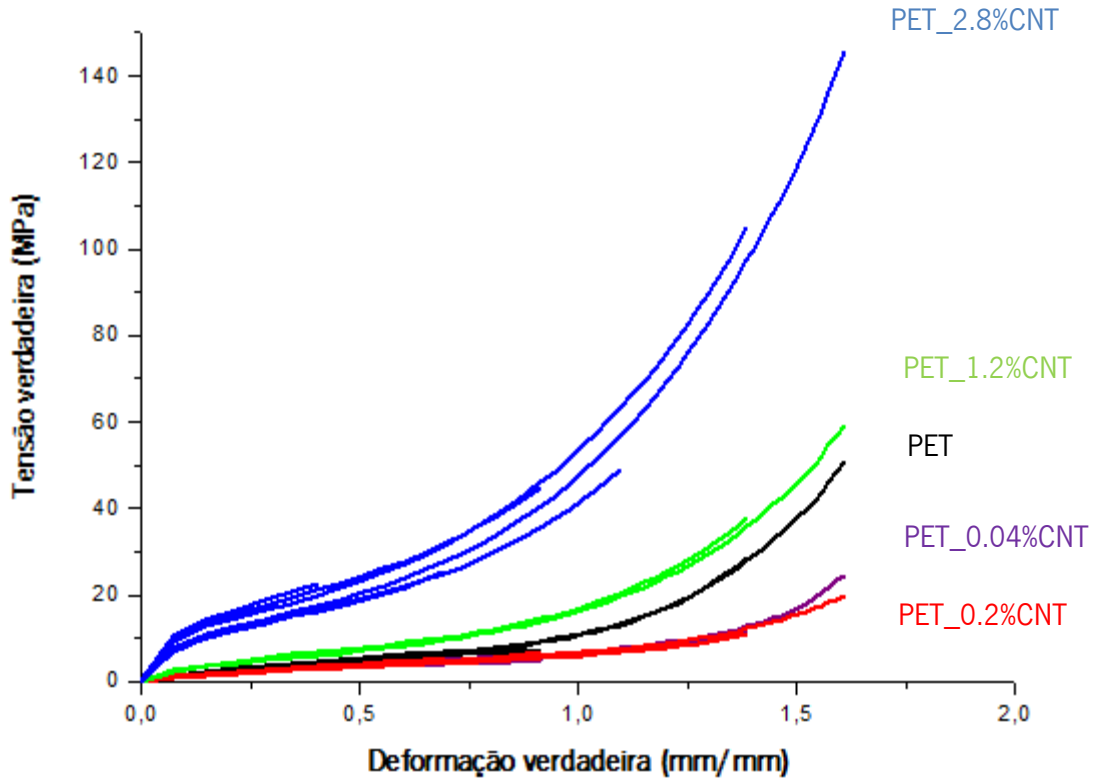


Figura 33- Curvas de Tensão vs Deformação verdadeira/homogénea para o PET e para os nanocompósitos desenvolvidos

Pela análise da figura 32 e 33, verifica-se que as curvas obtidas para o PET, apresentam o comportamento típico do mesmo quando sujeito a mecanismos de deformação a quente. Inicialmente o material apresenta uma menor resistência à tensão aplicada, sendo que neste ponto o material apresenta um comportamento elástico. Permanecendo a tensão aplicada ao material, este vai oferecendo uma maior resistência à mesma, pelo que são necessários valores superiores de tensão para deformar o material. Numa fase final, o material apresenta um aumento significativo dos valores de tensão. Nesta fase, ocorre cristalização induzida por estiramento, pelo que o material sofre um reforço estrutural e torna-se mais resistente ao estiramento.

Para os compósitos de 0,04 e 0,2% de CNT, observa-se uma diminuição da resistência que o material oferece sob deformação, sendo estes materiais mais deformáveis, que atingem menores níveis de tensão comparativamente ao PET. Em contrapartida, para as concentrações de 1.2 e 2.8% de CNT verifica-se um aumento da resistência do material, bastante significativo comparativamente ao PET. O compósito de 1.2 %CNT é mais resistente que o PET, contudo o compósito de 2.8%CNT, é o material que apresenta uma maior resistência sob deformação.

Constata-se que o efeito da incorporação de CNT no PET não é um efeito linear. Pode-se referir que para baixas percentagens de reforço (0.04 e 0.2), os CNT podem ter um efeito plasticizante sobre a matriz, e para concentrações acima de 1.2%, inclusive, podem atuar como agentes nucleantes e para além disso, podem atuar como reforço estrutural à matriz.

Verifica-se até aqui que as curvas de tensão vs deformação de engenharia e as curvas de tensão vs deformação verdadeira descrevem de forma semelhante o comportamento do material. A grande diferença entre estas curvas consiste nos níveis de tensão que estas atingem. Estes valores são apresentados na Tabela XV.

Tabela XV- Valores de tensão máxima atingida para o PET e para os nanocompósitos para uma deformação de engenharia máxima aplicada de 400%

Material	PET_0,04%CNT	PET_0,2%CNT	PET	PET_1.2%CNT	PET_2.8%CNT
σ_{eng} (MPa)	4.1	3.4	8.1	9.8	24.3
σ_{verd} (MPa)	20.40	16.76	40.57	48.82	121.55

Verifica-se que os valores de tensão máxima das curvas de tensão verdadeira são superiores aos da tensão de engenharia. A discrepância entre os valores deve-se ao facto de na determinação da tensão de engenharia ser assumido que a área do provete de teste se mantém constante com o estiramento. No caso do cálculo da tensão verdadeira, é contabilizada a diminuição da área do provete ao longo do estiramento, pelo que os valores da tensão verdadeira aumentam comparativamente aos valores da tensão de engenharia.

Como se pode constatar a incorporação de CNT afeta o comportamento do PET à deformação. O efeito observado nos resultados anteriores não é muito comum. Estudos de deformação do PET efetuados por Gomes C. [27], Goren P.[28], Todorov L [30] e Martins C [39], a incorporação de outro tipo de nanopartículas no PET proporcionam uma diminuição do reforço estrutural sob deformação, efeito este semelhante ao efeito induzido pelo aumento da temperatura de deformação.

Mayoral, B. et al [33], realizou estudos de deformação uniaxial e biaxial de nanocompósitos de PET e CNT, observando que a adição de 1wt% e 2wt% MWCNT resulta num significativo aumento da tensão aquando da deformação uniaxial das amostras.

Abu-Zuracky et al [48], relata tendências semelhantes, ou seja, o aumento da deformação biaxial e uniaxial promove o aumento da tensão máxima e do módulo de Young, para compósitos de PP e nanoargila, devido ao aumento do grau de cristalinidade.

O aumento do limite de elasticidade do compósito é equivalente à força necessária para deformar o material e pode ser causada pelo aumento da restrição à mobilidade molecular e ao amanharamento das moléculas. Este efeito pode ser devido à presença de MWCNT ou a níveis de cristalinidade iniciais diferentes das amostras.

Na tentativa de clarificar este facto, foram produzidas amostras de PET com um grau de cristalinidade de cerca de 20%, sendo este equivalente ao presente nas amostras iniciais dos compósitos com 2.8% de reforço. Posteriormente estas amostras foram deformadas, e para que as amostras fossem comparadas nas mesmas condições, foram ainda deformadas amostras de PET amorfo e do compósito com 2.8% de reforço. A Figura 34 apresenta os resultados obtidos.

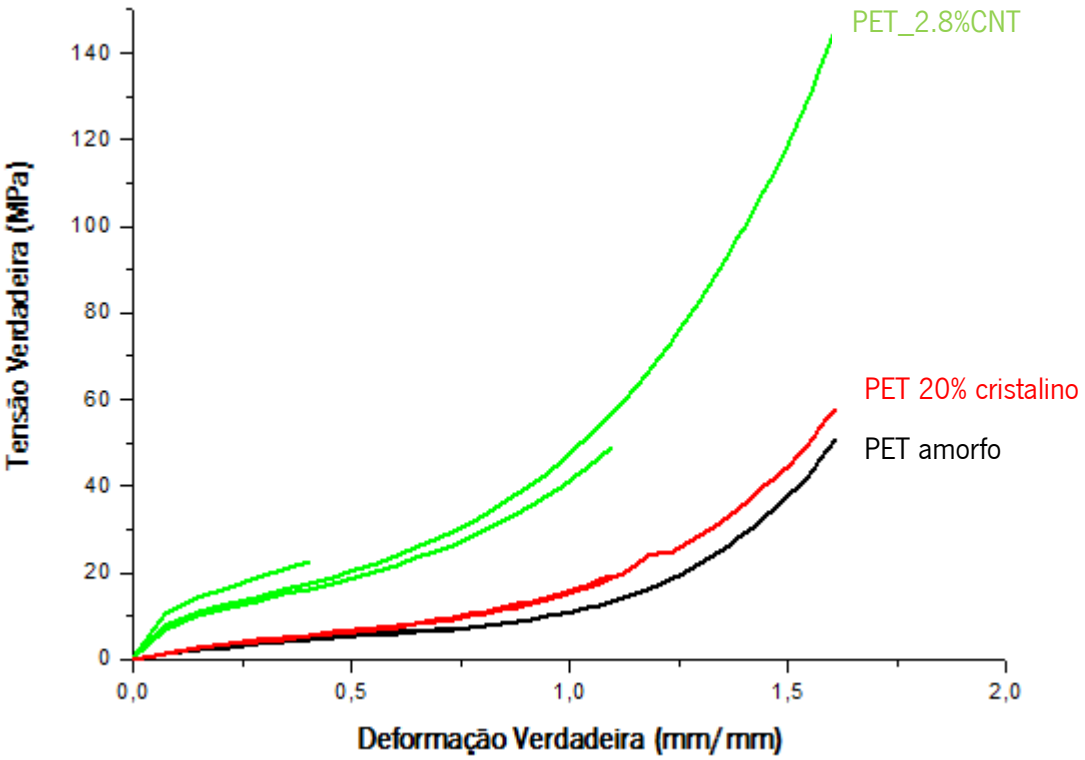


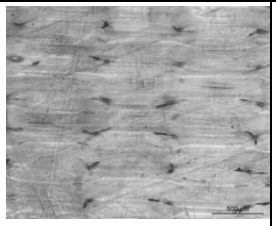
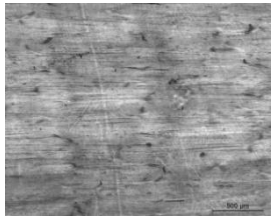
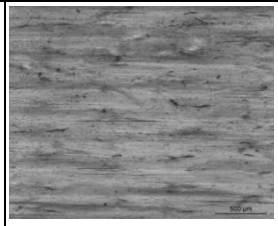
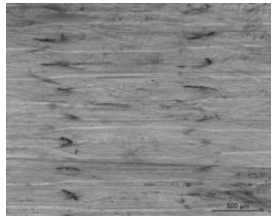
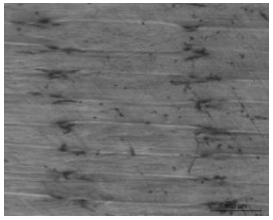
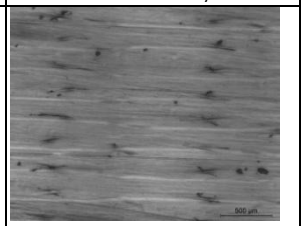
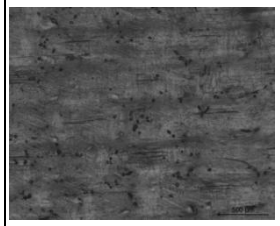
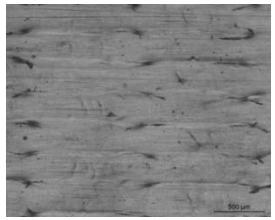
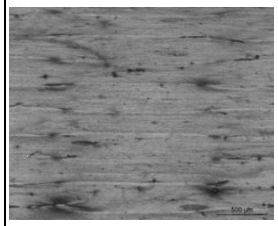
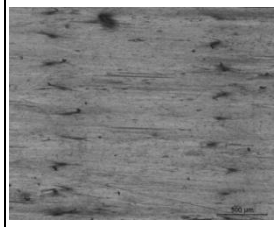
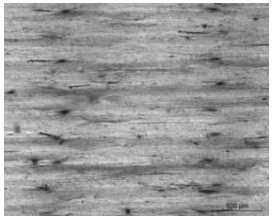
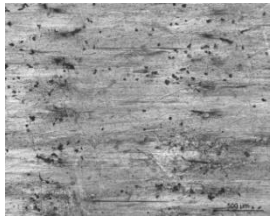
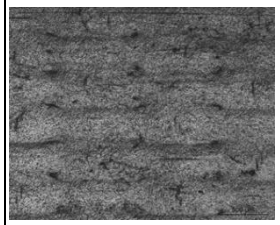
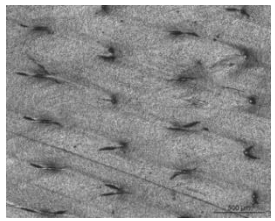
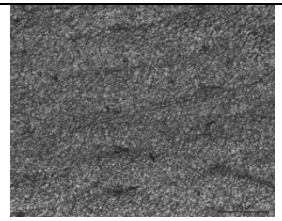
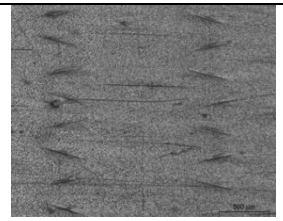
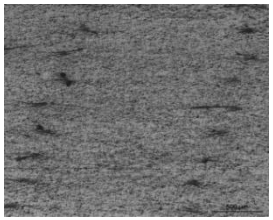
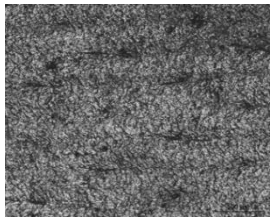
Figura 34- Curvas de tensão vs deformação verdadeira para o PET amorfo, PET com 20% de cristalinidade e par compósito de 2.8%CNT

Constata-se que o PET com 20% de cristalinidade apresenta um aumento da resistência à deformação comparável com o PET amorfo, o qual apresenta um grau de cristalinidade de aproximadamente 7%. Apesar disso, o compósito continua a atingir níveis de tensão bastante superiores, sendo um material que oferece uma maior resistência à tensão aplicada. Assim, verifica-se que para compósitos de 1.2 e 2.8% de reforço, os CNT atuam como agentes nucleantes, favorecendo uma maior resistência do material, independentemente do grau de cristalinidade que as amostras possam apresentar inicialmente.

5.2.1. Medição da Deformação Local

A determinação dos níveis de tensão e deformaçãolocall só foi possível pelo facto de existir um padrão regular impresso na superfície da matriz polimérica, devido à utilização de filmes de teflon com textura, que podem ter provocado a acumulação de material ou carga num padrão especifico, caraterizado pelo aparecimento de zonas negras nas imagens apresentadas na Tabela XVI. Apenas foram realizadas medições para o PET e para os compósitos de baixas percentagens de CNT (0.04 e 0.2), uma vez que os filmes de compósitos com percentagem de reforço superior eram completamente opacos, e não visíveis em microscopia de campo claro.

Tabela XVI- Imagens obtidas através de microscopia de campo claro para a matriz de PET e para os compósitos de 0.01 e 0.1%CNT, com as diversas deformações a que foram sujeitos, com uma ampliação de 10x1.67

	1.5x Ɛeng= 50% Ɛverd=0.4mm/mm	2x Ɛeng= 100% Ɛverd=0.7mm/mm	2.5x Ɛeng= 150% Ɛverd=0.9mm/mm	3x Ɛeng= 200% Ɛverd=1.1mm/mm	4x Ɛeng= 300% Ɛverd=1.4mm/mm	5x Ɛeng= 400% Ɛverd=1.6mm/mm
PET						
PET_0.04%CNT						
PET_0.2%CNT						

Constata-se que a incorporação de nanotubos na matriz de PET afeta o comportamento do material quando este é submetido à deformação. Observa-se que o padrão presente no material é modificado ao longo do estiramento, uma vez que, as manchas negras das imagens deslocam-se no sentido de imposição da força, ou seja, longitudinalmente e aproximam-se no sentido transversal. Verifica-se que no PET as zonas negras se afastam mais, para razões de estiramento de 3x, ou seja, uma deformação de engenharia imposta de 200%, indicando que neste valor sofrem uma deformação local superior. Em contrapartida, para os compósitos de 0.04 e 0.2%, o afastamento das zonas negras ocorre mais cedo, ocorrendo a uma deformação imposta de 100% (razão de estiramento de 2x) para o compósito de 0.04% e para uma deformação imposta de 150% (razão de estiramento de 2.5x).

A Figura 35, apresenta as curvas de tensão-deformação local para os materiais em estudo, que demonstram o comportamento dos mesmos. No Anexo B, são apresentadas figuras com todos os dados. Na Tabela XVII, são apresentados os valores de tensão e deformação verdadeira e local, obtidos após a medição do afastamento das zonas negras, ao longo dos diferentes estiramentos que lhe foram impostos (recorrendo às equações 14 e 15 apresentadas no Capitulo 4).

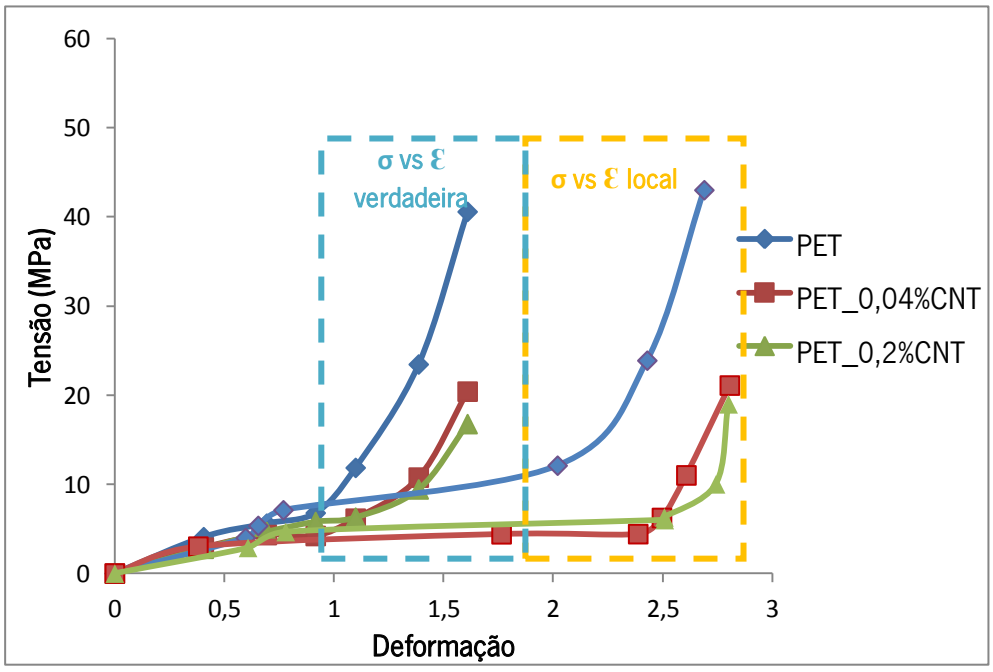


Figura 35- Curvas de Tensão vs Deformação local e verdadeira para o PET e para os nanocompósitos desenvolvidos.

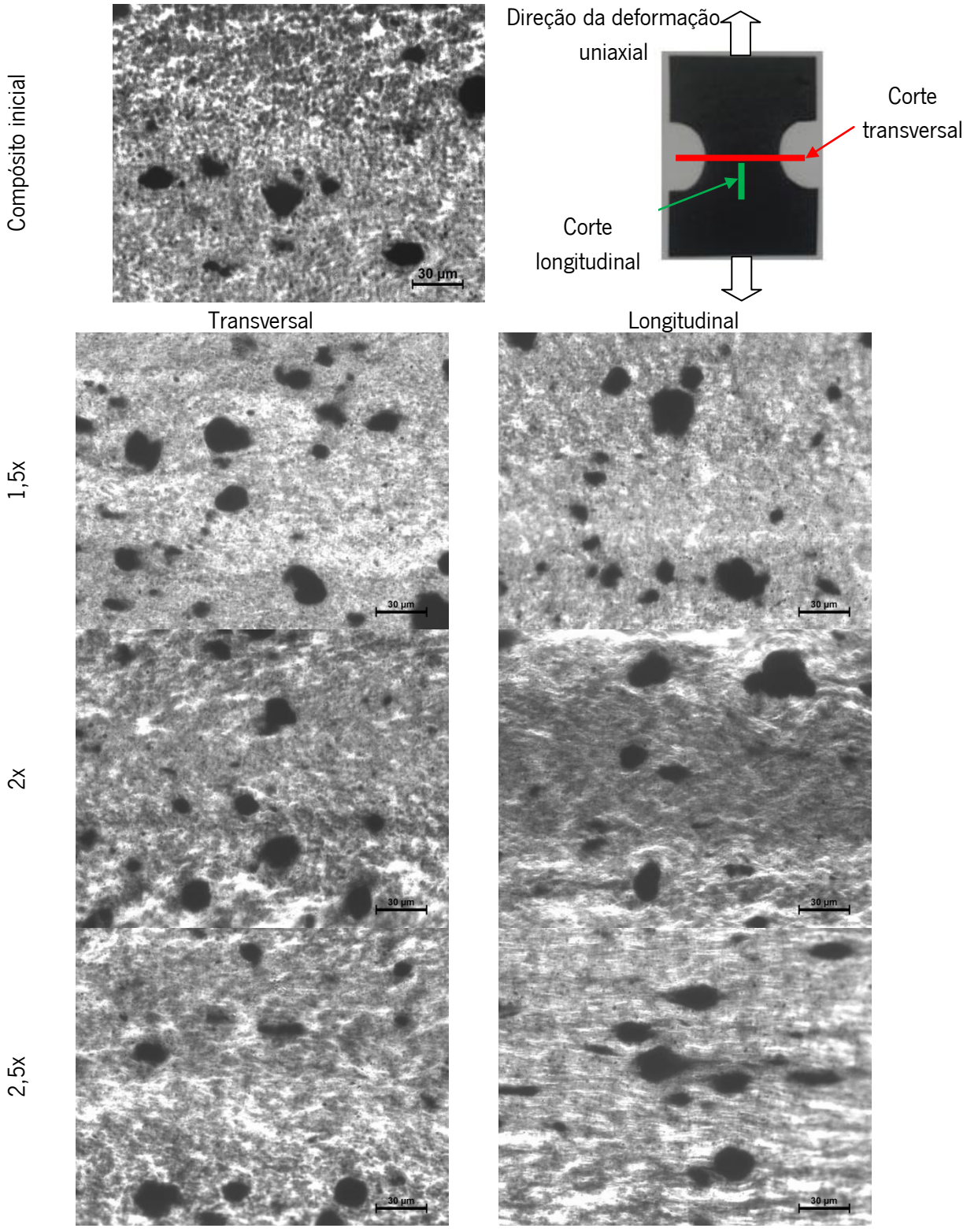
Tabela XVII- Valores de tensão verdadeira e da tensão local do PET e compósitos de 0.01 e 0.1%CNT

		1,5x (ε_{eng}=50%)	2x (ε_{eng}=100%)	2.5x (ε_{eng}=150%)	3x (ε_{eng}=200%)	4x (ε_{eng}=300%)	5x (ε_{eng}=400%)
PET	σ verd	4.1	5.4	7.0	12.1	23.9	43.0
	σ real	3.9	5.3	7.1	12.1	23.9	43.0
0.04%CNT	σ verd	2.7	3.7	4.7	6.2	11.2	20.4
	σ real	3.0	4.4	4.4	6.2	11.0	21.1
0.2%CNT	σ verd	2.8	4.6	6.0	8.2	12.2	16.8
	σ real	2.9	4.7	6.0	6.3	10.0	18.1

De certo modo, as curvas de tensão-deformação confirmam o que se averiguou nas imagens de microscopia. O aumento significativo observado nestas curvas, indica que o material aumenta a resistência sob deformação, pelo que se torna mais resistente ao estiramento, atingindo níveis de tensão superiores, sofrendo uma menor deformação. Verifica-se que o PET, entre uma deformação local de 0.75 e 2.1, apresenta uma elevada deformabilidade, mantendo os níveis de tensão. A partir de uma deformação local de 2.1 (correspondente a uma razão de estiramento de 3x e deformação de engenharia de 200%), o material atinge níveis de tensão superiores, oferecendo maior resistência à deformação. No caso dos compósitos, estes são mais deformáveis, mantendo os mesmos níveis de tensão até uma deformação local de 2.4 e 2.5, atingidos para uma razão de estiramento aplicada de 2 e 3x, para o compósito de 0.04 e 0.2% CNT, respetivamente. Este facto indica que estes materiais são mais deformáveis, atingindo maiores níveis de deformação para níveis de tensão inferiores.

Realizando uma comparação entre a tensão local e a tensão verdadeira, as duas relatam o mesmo tipo de comportamento ao estiramento do material. Verifica-se que os valores de tensão verdadeira são muito semelhantes aos da tensão local determinada. Contudo, verifica-se que localmente ocorre uma maior deformação dos materiais, para os mesmos níveis de tensão atingidos. Verifica-se que as curvas de tensão-deformação verdadeira atingem níveis de tensão na ordem dos 1.6MPa, enquanto as curvas de tensão-deformação local atingem níveis de tensão na ordem dos 2.8MPa, para uma razão de estiramento máxima de 5x, correspondente a uma deformação de engenharia aplicada de 400%.

No caso do compósito de PET com 2.8% de CNT, sendo este o único que apresentou a existência de aglomerados de grande dimensão (aproximadamente 51.1 μm^2) após extrusão, foi analisada a sua evolução durante o estiramento aplicado. Os resultados são apresentados na Figura 36.



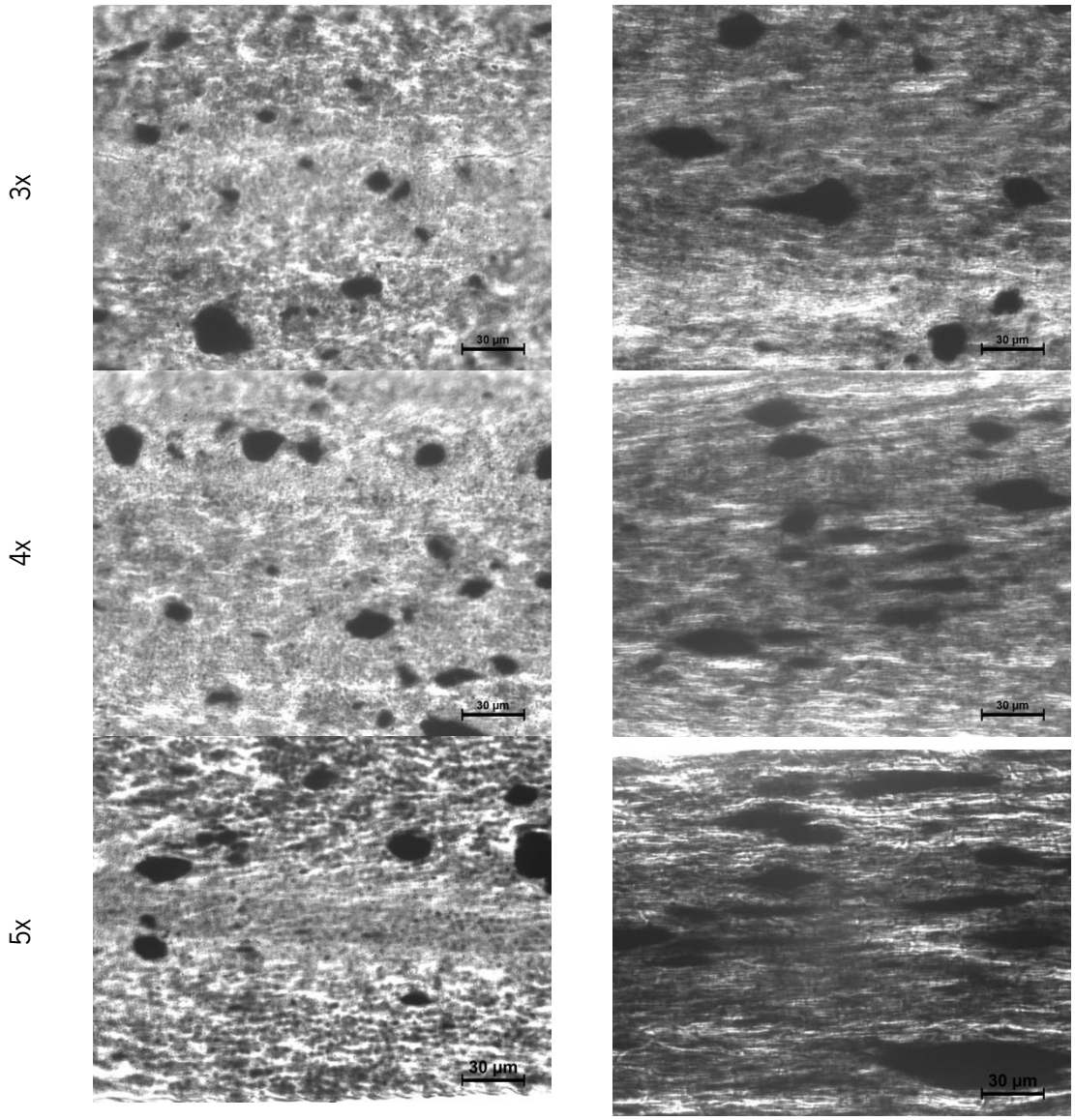


Figura 36- Imagens obtidas para as amostras estiradas do compósito de PET_3%CNT

Pelas imagens de microscopia verifica-se que são muitos os aglomerados que estão presentes na matriz e que estes não apresentam dimensões e geometria semelhante. Analisando a deformação ocorrida transversalmente, não é muito visível a influência do estiramento nos aglomerados. No que respeita à deformação longitudinal, visualiza-se que os aglomerados se alongam mais significativamente para uma razão de estiramento de 3x, correspondente a uma deformação verdadeira de 1.1 mm/mm e a uma deformação de engenharia de 200%. Para uma razão de estiramento de 5x, a deformação é mais notória como se pode visualizar pela Figura 36.

Pelo recurso a um software adequado, foram medidos todos os aglomerados das imagens, sendo estes analisados através da variação do aspect ratio, ou seja, a razão de aspeto ou esbelteza, com o estiramento. A razão de aspeto, consiste na relação entre o comprimento e a altura do aglomerado. A Figura 37 apresenta os resultados obtidos para este estudo.

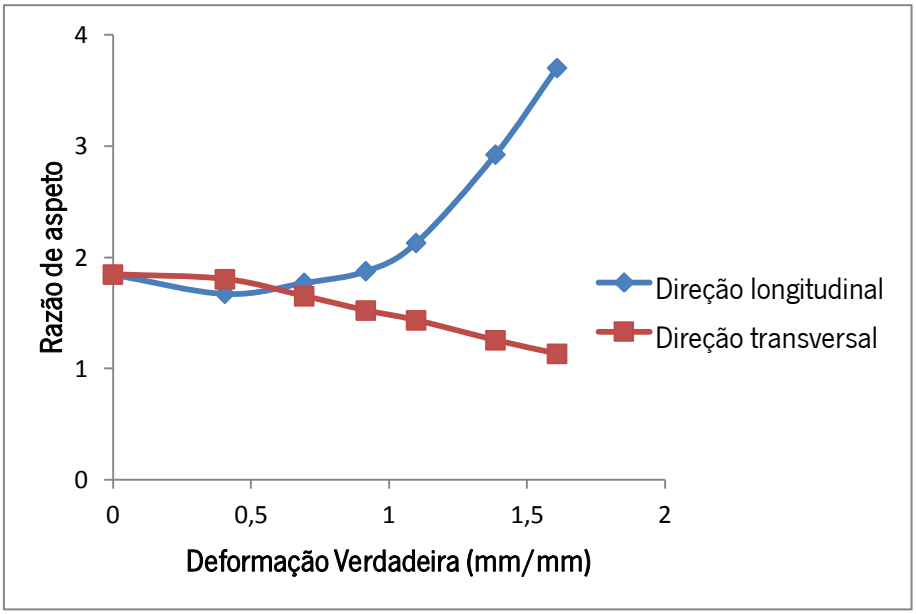


Figura 37- Evolução da razão de aspeto e da capacidade esférica dos aglomerados na direção longitudinal de aplicação da deformação

Através das curvas apresentadas anteriormente pode-se constatar que a curva de deformação longitudinal apresenta uma evolução mais significativa que a curva correspondente à deformação transversal. Isto significa que os aglomerados sofrem uma deformação superior na direção longitudinal, uma vez que o comprimento dos mesmos aumenta comparativamente à sua largura e estes começam a adquirir uma geometria elipsoidal.

As curvas apresentadas são coerentes com as imagens de microscopia. Verifica-se que o inicio da deformação longitudinal dos aglomerados ocorre para 2,5x, ou seja, para uma deformação verdadeira de 0.9 mm/mm. Apesar disso, é para os níveis superiores que ocorrem as maiores deformações longitudinais dos aglomerados, sendo estas evidenciadas pelo aumento significativo da razão de aspeto para uma deformação verdadeira de 1.1 mm/mm, correspondente a uma razão de estiramento de 3x.

Os aglomerados sofrem a deformação induzida pelo estiramento, contudo esta deformação pode não acompanhar a deformação da matriz, uma vez que o alongamento dos aglomerados é influenciado não só pelo estiramento da matriz como também pelo grau de molhamento dos aglomerados pela matriz. Aquando do estiramento do nanocompósito a energia

proveniente da tensão aplicada é transmitida da matriz para o reforço, contudo esta transferência depende do grau de ligação do reforço à matriz. Assim, possivelmente as observações sobre a deformação dos aglomerados pode não correlacionar com a deformação da matriz.

5.2.2. Desenvolvimento Morfológico do PET e PET/CNT Durante o Processo de Deformação

Com o objetivo de estudar o desenvolvimento estrutural do PET e nanocompósitos durante o processo de estiramento, avaliou-se a orientação molecular e a percentagem de cristalinidade das amostras em cada uma das etapas de deformação atingidas (entre deformações de engenharia de 50-400%). As Figuras 38 a 42 correspondem às curvas de DSC obtidas e a tabela XVIII apresenta os valores de ΔTcc, que são correspondentes à variação de Tcc das placas sem estiramento para as amostras com razão de estiramento mais baixa.

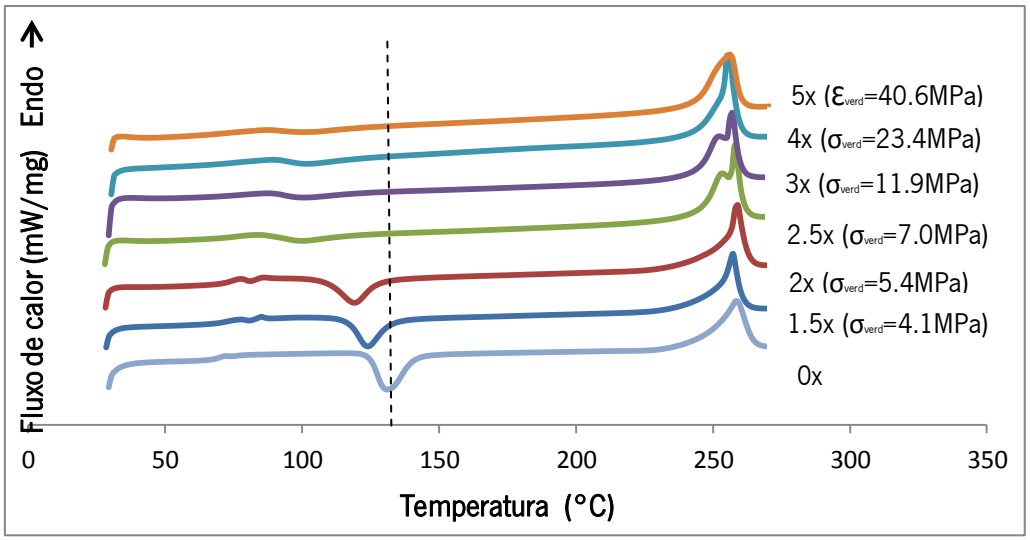


Figura 38- Termogramas de DSC obtidos para o PET

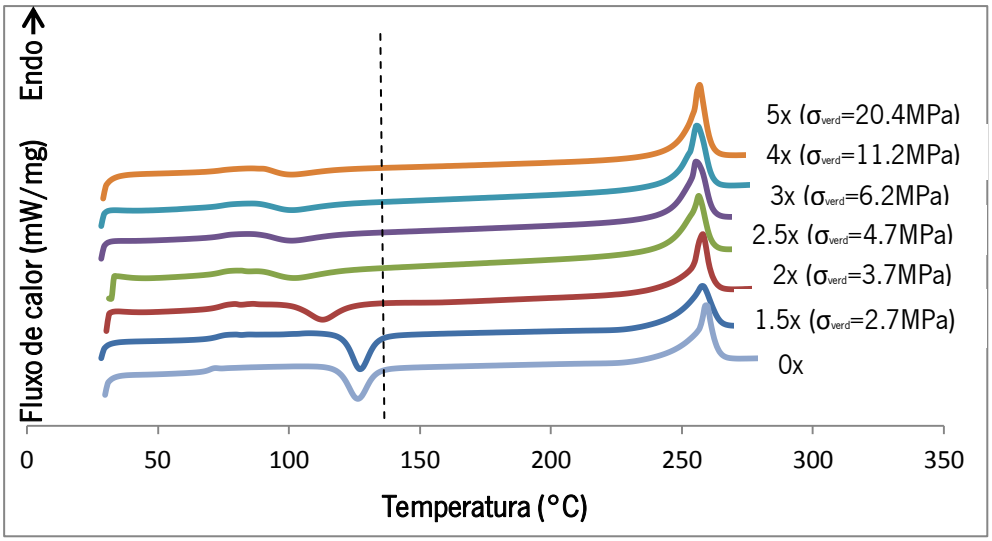


Figura 39- Termogramas de DSC obtidos para o compósito de PET_0.04%CNT

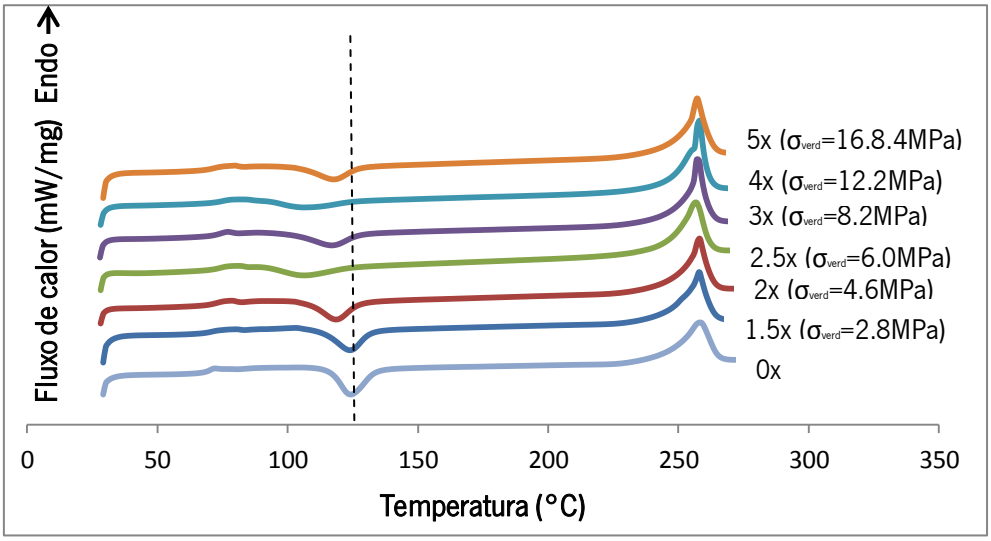


Figura 40- Termogramas de DSC obtidos para o compósito de PET_0.2%CN

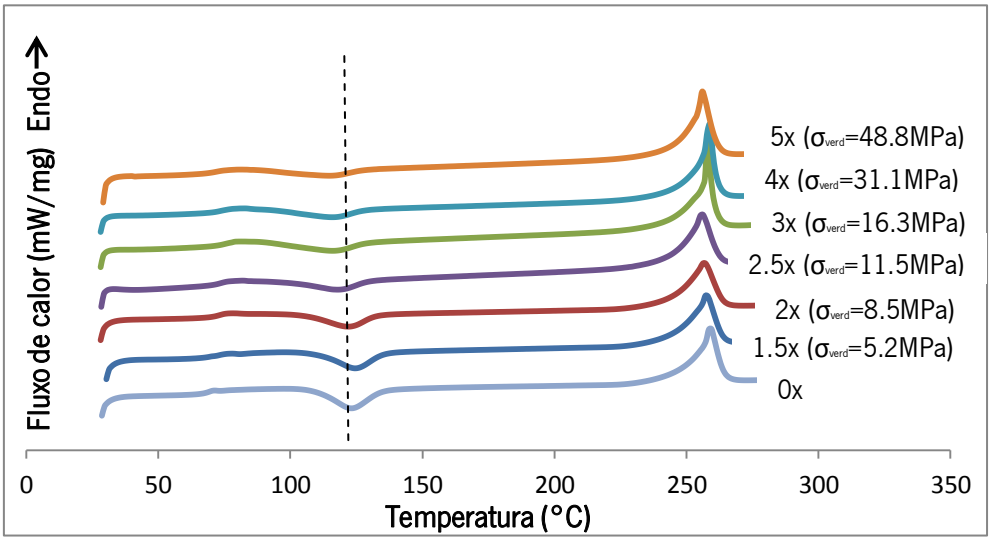


Figura 41- Termogramas de DSC obtidos para o compósito de PET_1.2%CNT

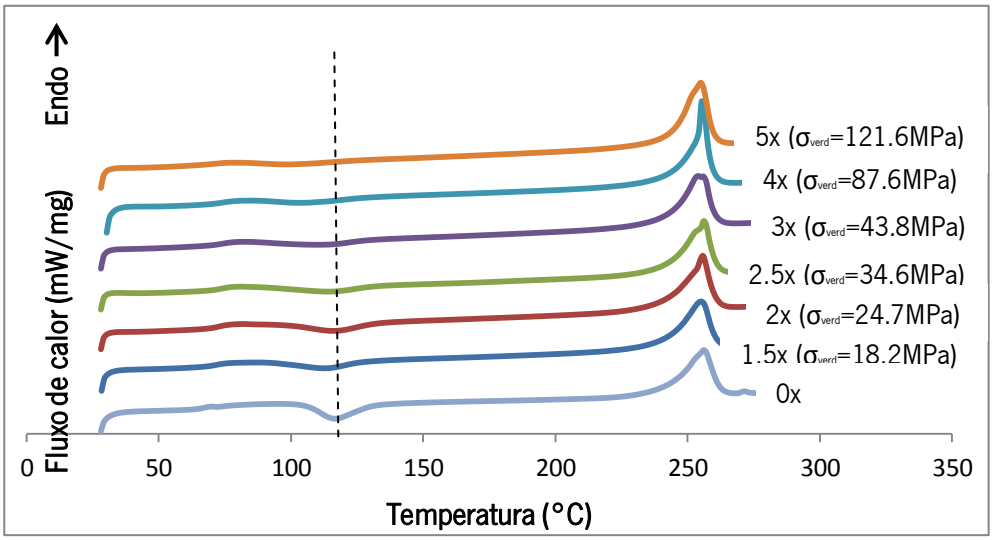


Figura 42- Termogramas de DSC obtidos para o compósito de PET_2.8%CNT

Tabela XVIII- ΔTcc para o PET e compósitos

	ΔTcc (°C)
PET	7
PET_0.04%CNT	0.8
PET_0.2%CNT	0.8
PET_1.2%CNT	-1
PET_2.8%CNT	-5

Todas as mostras apresentam um pico de fusão bem definido a 258°C. A temperatura de cristalização, definida pelo pico, varia entre 100 e 130°C, sendo que esta se aproxima da temperatura de transição vítrea à medida que aumenta a deformação aplicada. O pico de cristalização é mais intenso para as amostras de PET e PET com 0.04 e 0.2% CNT, uma vez que estas tinham uma percentagem de cristalinidade inferior, antes de ser aplicado o estiramento

Verifica-se que baixas razões de estiramento no PET influenciam a sua estrutura cristalina, uma vez que o pico de cristalização a 1.5x se desloca cerca de 7° C (Tabela XIX), e a área do pico de cristalização torna-se menor. A partir de 2.5x o material apresenta um pico de cristalização pouco intenso o que indica que após esta razão de estiramento o material apresenta elevados níveis de cristalização. Observa-se também, o aparecimento de picos duplos na fusão o que pode dar indicação de que o material tem na sua constituição tipos de estruturas

cristalinas diferentes, pelo que umas iniciam o processo de fusão mais cedo que as restantes, apresentando uma temperatura de fusão inferior.

Para os compósitos de 0.04 e 0.2 %CNT, verifica-se que apenas para uma razão de estiramento de 2x se inicia a cristalização do material, uma vez que para 1.5x e para a placa os picos de cristalização se mantém idênticos, ocorrendo apenas deslocamentos de 0.8º dos valores de Tcc. Contudo, para o compósito de 0.04% o deslocamento do pico de cristalização é mais pronunciado. A partir destes valores de estiramento, verifica-se o aparecimento de um pico de cristalização pouco intenso, e sem grandes variações, o que indica que as amostras apresentam um nível de cristalização superior, sendo este induzido por estiramento. Houve ainda uma deslocação do pico para Tg que indica que a amostra estava mais orientada e por isso favorece a cristalização.

Para os compósitos de 1.2% e 2.8%CNT, constata-se que o pico de cristalização é pouco intenso, o que indica que este apresenta um nível de cristalinidade inicial superior ao PET e aos compósitos anteriormente abordados. Estes valores são de cerca de 13% para o compósito com 1.2% e 20% para o caso do compósito com 2.8% de CNT, logo este facto terá influência no desenvolvimento estrutural.

No compósito de 1.2% CNT, o deslocamento dos picos de cristalização não é tão evidenciado como para os restantes materiais. A alteração mais evidente deste pico surge a 3x, o que indica que até estes níveis a estrutura cristalina do material não é alterada por ação do estiramento, ocorrendo apenas orientação das cadeias por ação do mesmo. Relativamente ao compósito de 2.8%CNT, com uma razão de estiramento de 1.5x o pico de cristalização desloca-se cerca de 5º, o que indica que já existe alguma influência do estiramento. A partir de 2x, as curvas tornam-se muito semelhantes, não se verificando um grande deslocamento do pico de cristalização, e mesmo este deixa de ser muito percetível, o que indica que a componente cristalina do material induzida por estiramento já se desenvolveu por ação do mesmo.

O efeito da deslocação do pico de cristalização a frio para Tg, por ação do estiramento foi também observado por Todorov, L et al. [30] em estudos de deformação uniaxial de compósitos de PET e por Mayoral, B. et al [33], em estudos de deformação uniaxial e biaxial de compósitos de PET com nanotubos de carbono e por Hassan, M. [32] em estudos de deformação biaxial e uniaxial de PET.

Através do ensaio de DSC, foi ainda possível a determinação do grau de cristalinidade do PET e dos nanocompósitos deformados acima de Tg em função da deformação aplicada. As Figuras 43 e 44 apresentam a evolução do grau de cristalinidade em função da deformação verdadeira e da tensão verdadeira respetivamente.

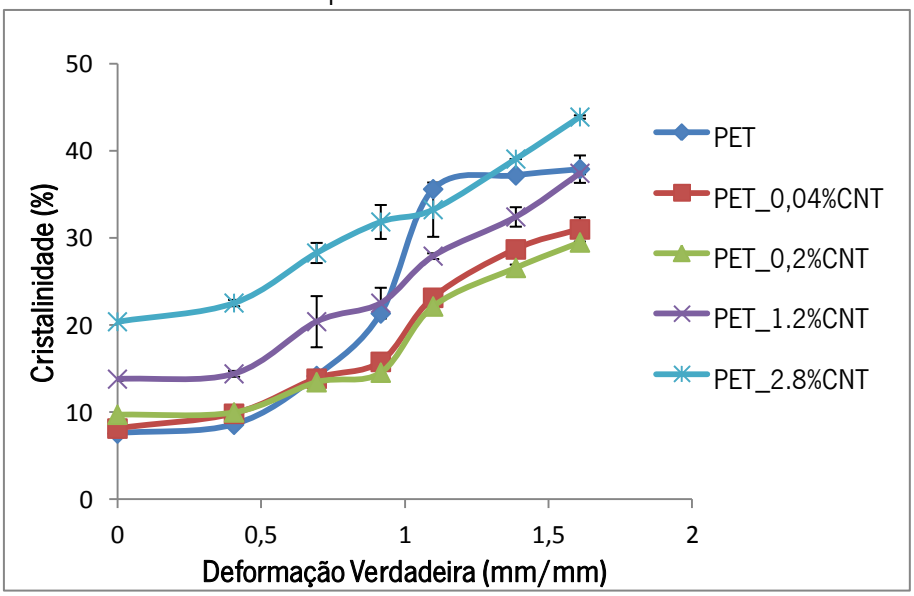


Figura 43- Grau de cristalinidade do PET e nanocompósitos em função da deformação máxima aplicada

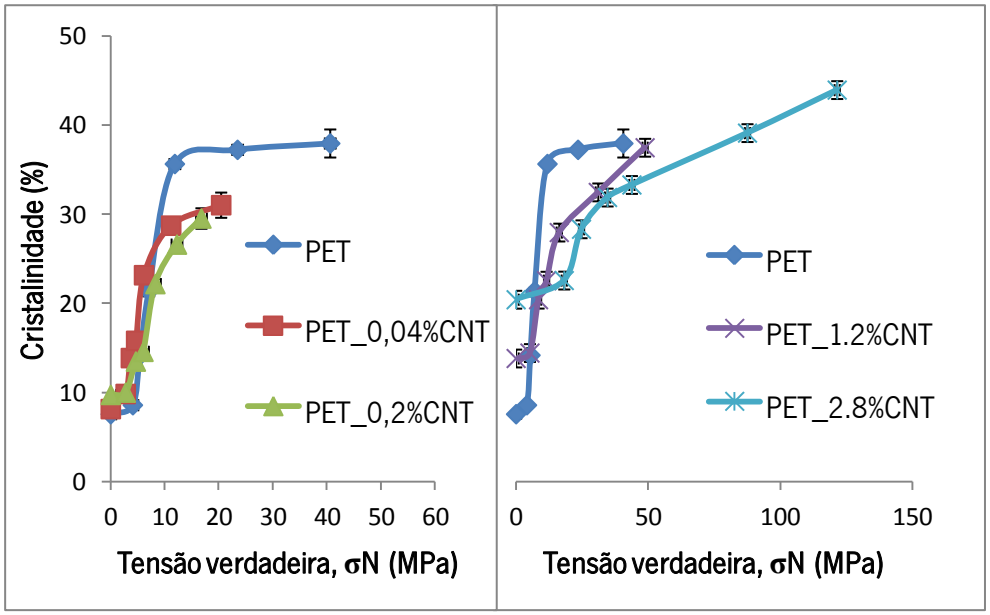


Figura 44- Grau de cristalinidade do PET e nanocompósitos em função da tensão máxima aplicada

O PET é o material que apresenta inicialmente um valor constante de cristalinidade até 0,5 de deformação verdadeira. A partir daí aumenta significativamente e estabiliza a partir de valores de deformação verdadeira de 1.2 mm/mm que corresponde a uma tensão verdadeira de

40.6 MPa, atingindo um patamar de cristalinidade. Os restantes compósitos apresentam um comportamento semelhante ao PET, contudo, o aumento do grau de cristalinidade é mais gradual. Para os compósitos de 0.04 e 0.2%CNT, verifica-se um aumento inicial a cerca de uma deformação verdadeira de 0.5 mm/mm, correspondente a uma razão de estiramento de 1,5x, e a uma tensão verdadeira de 4.1 MPa, sendo o aumento mais significativo a partir de uma deformação verdadeira de 0.9mm/mm, que corresponde a uma razão de estiramento de 2.5x.

Os compósitos de 1.2% e 2.8%CNT partem de níveis superiores de cristalinidade inicial, e sofrem um aumento gradual da mesma. Verifica-se para um reforço de 3% um aumento para níveis de deformação baixos, enquanto para 1% os níveis de cristalinidade são inferiores e vão aumentando gradualmente. Constata-se um aumento do grau de cristalinidade de 37% para 44% do PET para o compósito de 2.8%CNT.

Comparando os dois materiais que apresentam valores superiores de cristalinidade, ou seja, o PET e os compósitos de 1.2 e 2.8%CNT, constata-se o aumento mais acentuado ocorre para o PET, sendo este de 28% em comparação com 23% para o compósito de 1.2 e 2.8%CNT.

Assim, para concentrações de reforço acima de 1% (inclusive) os CNT podem não só atuar como agentes reforçantes mas também induzir cristalinidade ao material, tendo um efeito nucleante.

O efeito observado para os compósitos de 1.2 e 2.8% CNT foi ainda observado por Mayoral, B. et al [33], em estudos de compósitos de PET com nanotubos de carbono, observando um aumento do grau de cristalinidade de 32% para 47% com a deformação uniaxial e para 52% com a deformação biaxial, referindo que este aumento do teor cristalino é obtido pela combinação da nucleação heterogénea induzida pela adição de CNT e pela deformação aplicada.

Ainda Anand, K [46] et al, constatou o aumento da cristalinidade dos compósitos por ação de nanotubos de carbono, em estudos de cristalização de PET.

5.2.2.1. Medição da birrefringência

Uma vez que os nanocompósitos com uma incorporação de 1.2 e 2.8% de CNT não são transparentes, não foi possível avaliar a orientação molecular por medição da birrefringência, uma vez que nestes a passagem de luz no espetrofotómetro é condicionada. As Figuras 45 e 46 comparam a orientação induzida por deformação e tensão verdadeira ao PET e PET com reduzida percentagem de CNT.

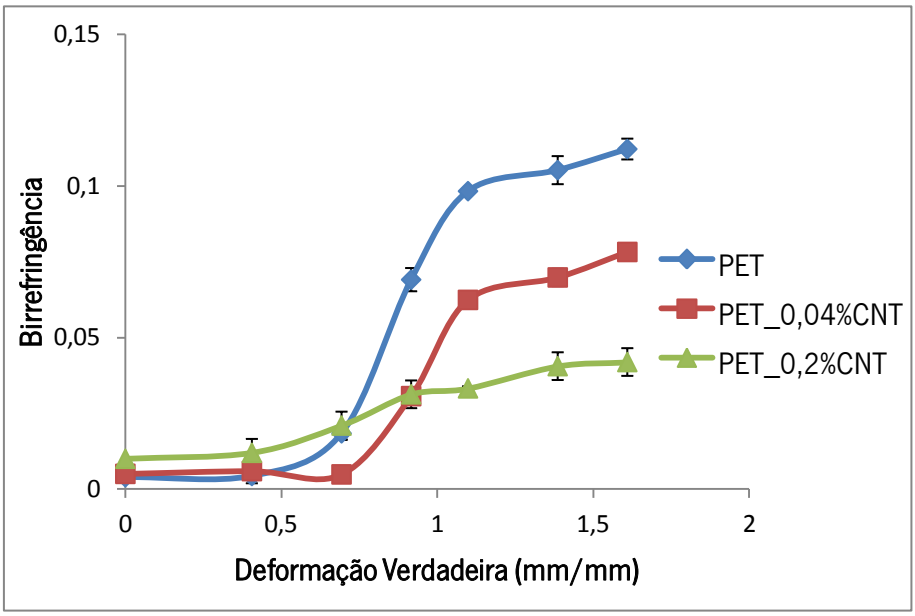


Figura 45- Medição da birrefringência do PET e dos nanocompósitos desenvolvidos em função da deformação verdadeira

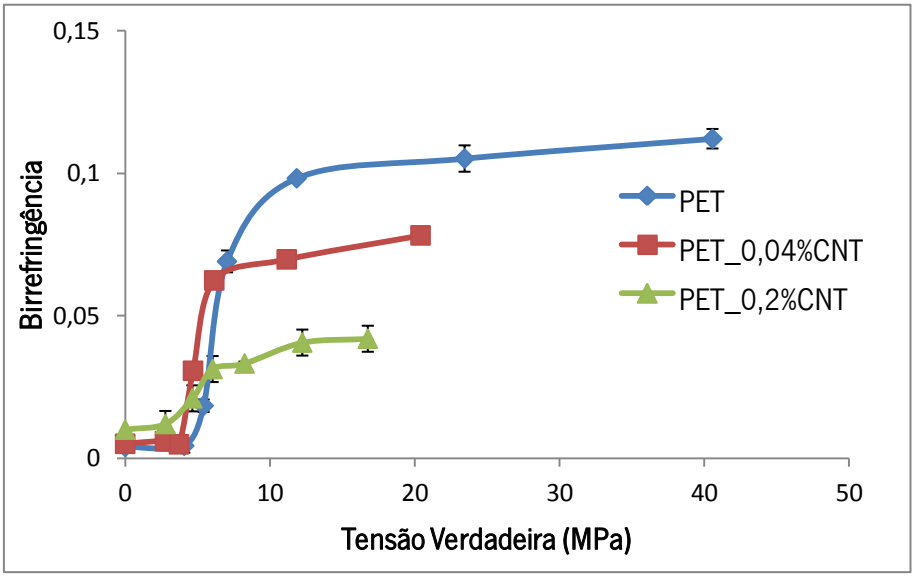


Figura 46- Medição da birrefringência do PET e dos nanocompósitos desenvolvidos

Verifica-se, como seria de esperar, o aumento da orientação com o aumento da deformação e da tensão. No entanto, a orientação é mais elevada para o PET, comparativamente aos seus compósitos (0.04 e 0.2%CNT).

Para o PET verifica-se que os níveis de birrefringência são inicialmente baixos e mantêm-se até uma deformação verdadeira de 0.4 mm/mm e uma tensão verdadeira de 5 MPa, que

corresponde a razões de estiramento de 1.5x Seguidamente sofre um aumento acentuado, atingindo um patamar a uma tensão verdadeira de 12 MPa e de deformação de 1.1mm/mm, que correspondem a razões de estiramento de 3x.

Os compósitos de 0.04 e 0.2%, apresentam o mesmo comportamento descrito para o PET, contudo apresentam níveis de orientação mais baixos, atingindo também uma estabilização da birrefringência. No caso do compósito de 0.04% CNT, verifica-se um aumento significativo da birrefringência para 0.8 de deformação verdadeira o que corresponde a uma razão de estiramento de 2x, estabilizando para deformações de 1.1MPa, tal como o PET. O compósito de 0.2%CNT sofre um aumento da birrefringência mais gradual em função da deformação aplicada.

Este resultado indica que de algum modo a orientação é restringida pela presença dos CNT, quando são usadas concentrações de CNT reduzidas. Normalmente, o estiramento promove a orientação molecular que por sua vez ajuda no aumento da cristalinidade. Nestes casos, o estiramento está a induzir orientação aos materiais mas pouco significativa quando comparada com a matriz de PET, o que indica mais uma vez que para pequenas percentagens os CNT têm um efeito plasticizador da matriz.

5.2.2.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento

Com a aplicação de uma deformação uniaxial máxima de 400% (correspondente a uma taxa de estiramento de 5x), a morfologia interna pode ser afetada. Nas Figuras 47, 48 e 49 são apresentadas as imagens registadas pelo equipamento de SEM, a duas diferentes ampliações, realizando-se uma comparação com o compósito inicial no estado amorfo.

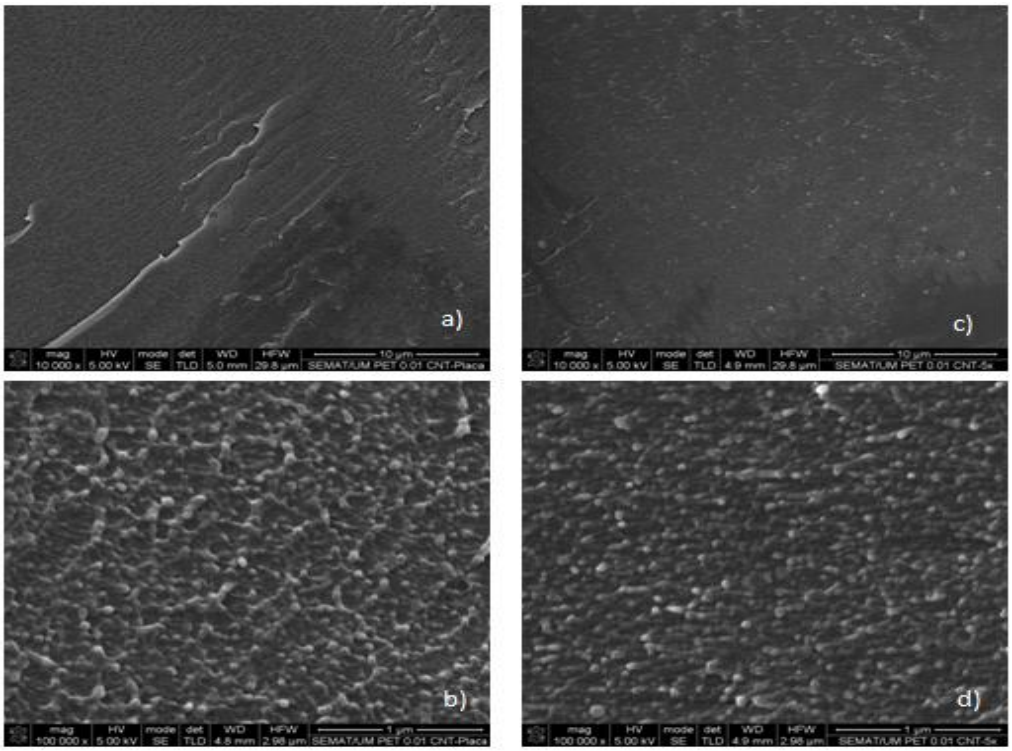


Figura 47- Imagens de SEM do compósito PET_0,04%CNT o a) e b) referem-se ao compósito inicial e c) e d) ao compósito deformado a 400%

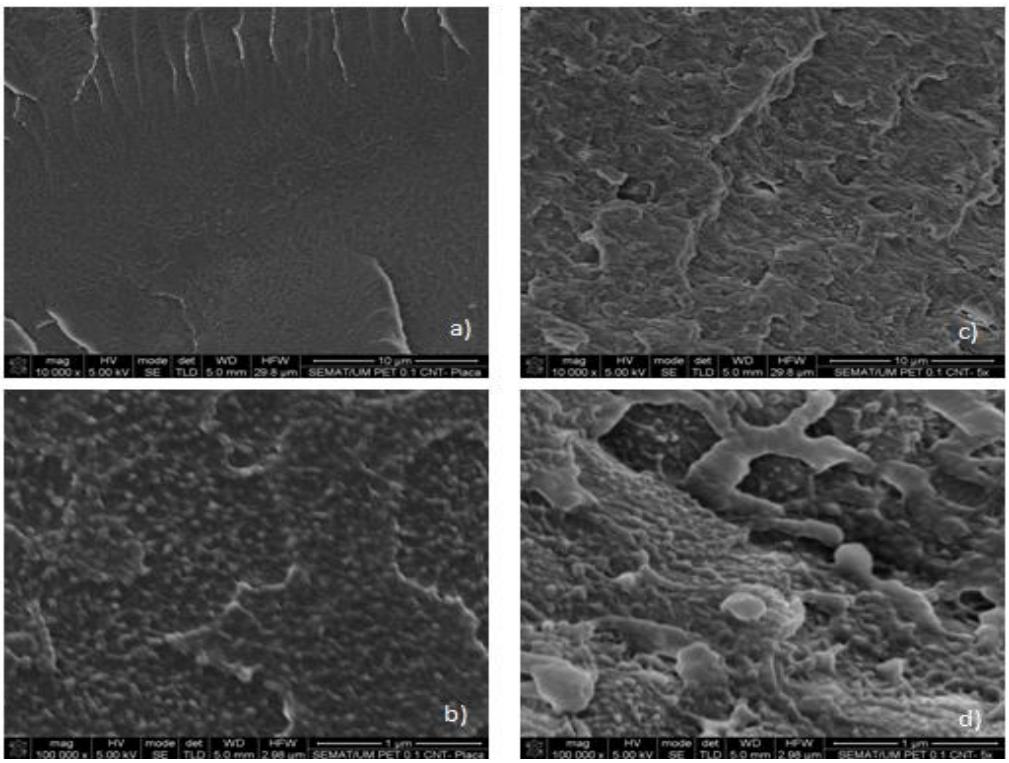


Figura 48- Imagens de SEM do compósito PET_0,2%CNT o a) e b) referem-se ao compósito inicial e c) e d) ao compósito deformado a 400%

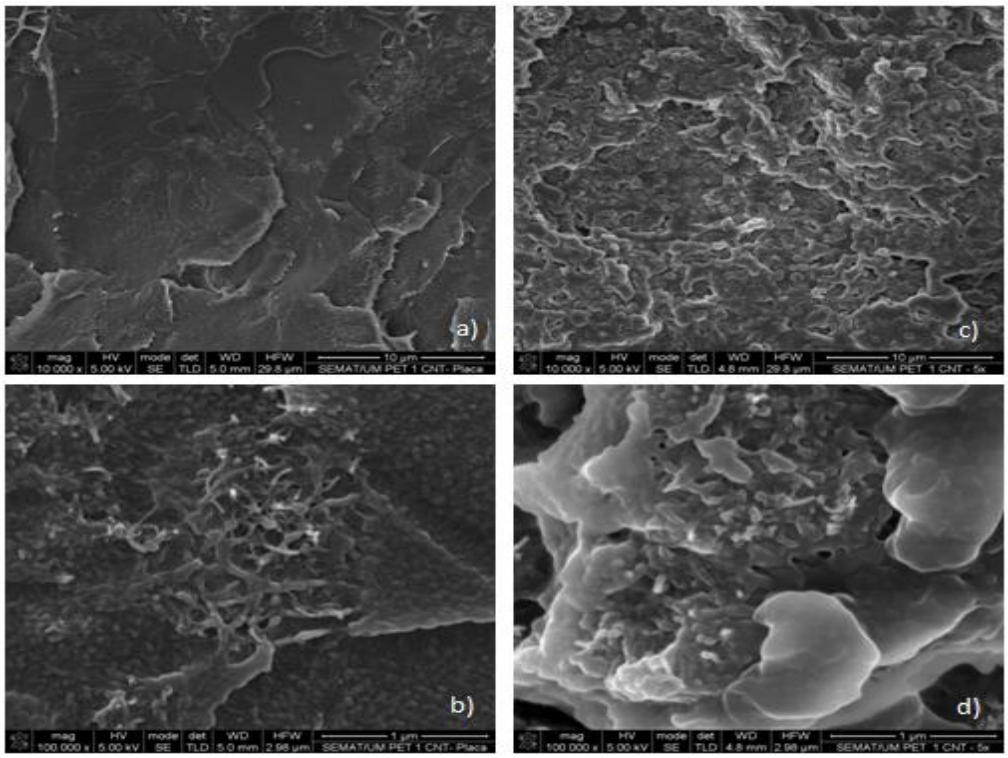


Figura 49- Imagens de SEM do compósito PET_1.2%CNT o a) e b) referem-se ao compósito inicial e c) e d) ao compósito deformado a 400%

Verifica-se que a introdução de CNT na matriz altera a estrutura da mesma, atribuindo-lhe uma configuração diferente à superfície, facto que se pode constatar pela Figura 47 a 48 comparando as imagens a) e b) das mesmas.

Constata-se que, a deformação uniaxial imposta aos compósitos, provoca um alinhamento das cadeias moleculares da matriz na direção da aplicação da tensão. Para além disso, para o compósito de 1.2%, verifica-se que os CNT tendem a aproximar-se mais com a aplicação de uma deformação uniaxial, como se constata pela Figura 49.

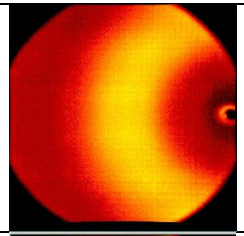
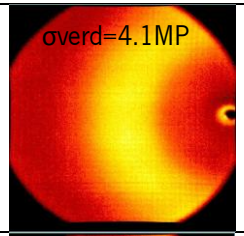
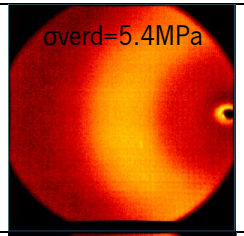
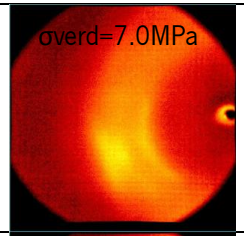
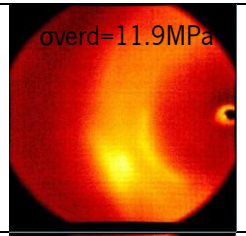
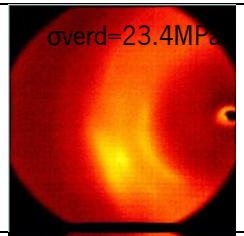
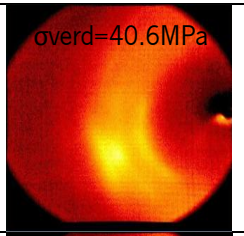
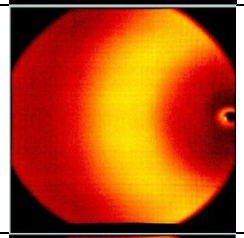
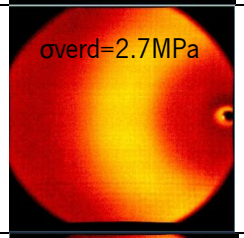
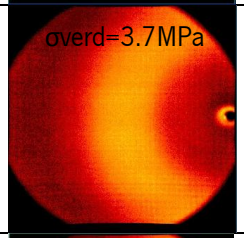
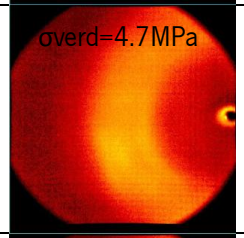
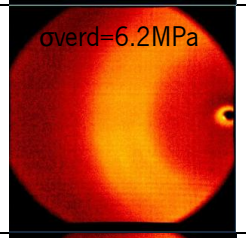
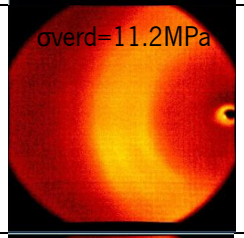
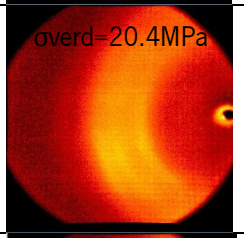
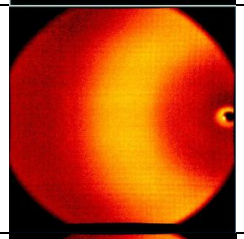
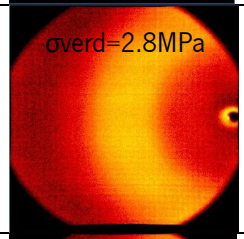
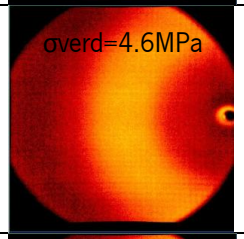
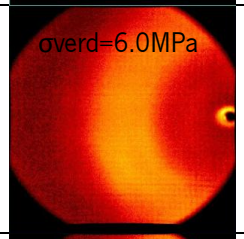
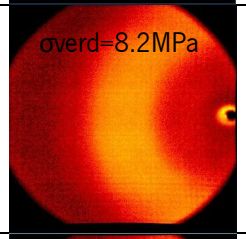
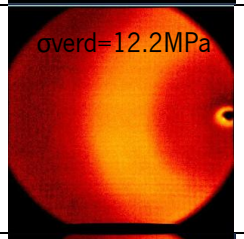
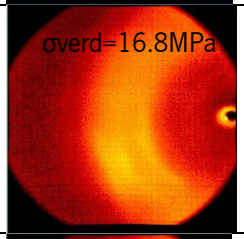
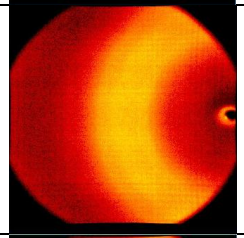
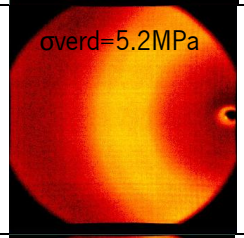
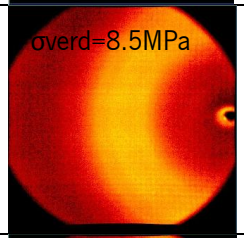
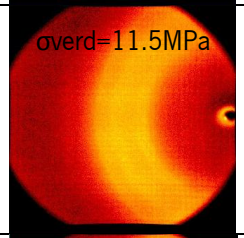
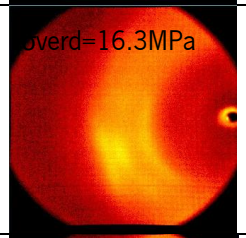
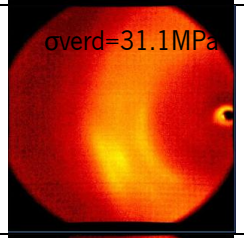
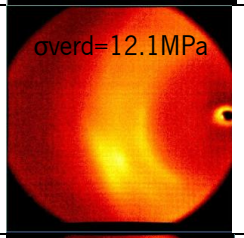
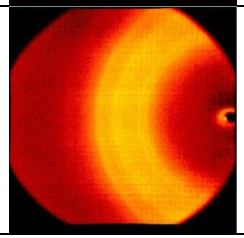
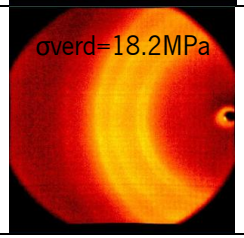
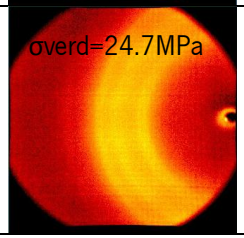
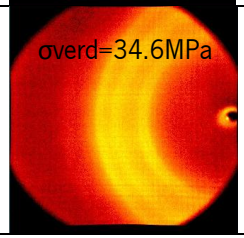
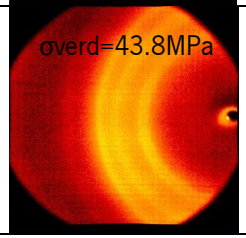
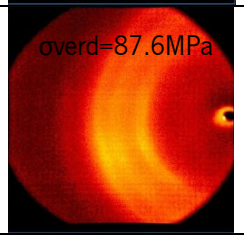
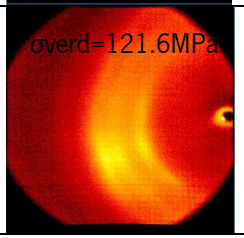
No que respeita à adesão entre a matriz e o reforço, pode-se constatar que para baixas concentrações de CNT (0.04 e 0.2), estes não são visualizados, o que pode indicar que estão imersos na matriz polimérica, sugerindo uma boa aderência à mesma. Também é de ter em conta que estas percentagens incorporadas são muito reduzidas, o que condiciona a visualização dos CNT. Para o compósito de 1.2%, são visualizados alguns CNT, na presença de aglomerados. Contudo, após a observação de diversas zonas da amostra verifica-se que são poucos os aglomerados presentes o que pode indicar que a dispersão foi bem conseguida e que ocorreu uma boa interação com a matriz polimérica.

5.2.2.3. Raios-X

Para clarificar os mecanismos moleculares responsáveis pelas transições observadas até esta fase, como a evolução do grau de cristalinidade, da birrefringência e das curvas de deformação-tensão, as amostras estiradas uniaxialmente de PET e dos diferentes compósitos foram caraterizadas por difração de raios-x em ângulos altos- WAXS.

A Tabela XIX apresenta todos os padrões 2D das amostras.

Tabela XIX- Padrões 2D das amostras estiradas para o PET e para os compósitos

	Estado inicial	1.5x Ɛverd=0.4mm/mm	2x Ɛverd=0.7mm/mm	2.5x Ɛverd=0.9mm/mm	3x Ɛverd=1.1mm/mm	4x Ɛverd=1.4mm/mm	5x Ɛverd=1.6mm/mm
PET							
0.04%CNT							
0.2%CNT							
1.2%CNT							
2.8%CNT							

Os padrões de WAXS mostram que o estiramento das amostram, conduzem a um aumento do teor de cristalinidade global das mesmas.

Verifica-se que o PET e os compósitos de 0.04 e 0.2 %CNT, encontram-se inicialmente no estado amorfo. O PET apresenta um aumento de cristalinidade induzido por estiramento, a partir da aplicação de uma razão de estiramento de 2.5x, evidenciado pelo aparecimento de picos que representam reflexões de elevada intensidade apenas em alguns pontos do padrão. Estas reflexões são correspondentes aos planos cristalinos característicos do PET: (010), (-110) e (100) que se desenvolvem nas amostras, sendo que nestes casos, os reflexos de difração apresentam valores de 2θ=17.3°, 2θ=22.5° e 2θ=25.7. Em comparação com o PET, os padrões de WAXS indicam que as amostras de 0.04 e 0.2%CNT apresentam níveis inferiores de cristalinidade induzida por estiramento. No caso do compósito de 0.04%CNT, este mantém-se no estado amorfo até a uma razão de estiramento de 2x, sendo que para 2.5x, já apresenta algum nível de orientação o que pode indicar o início da cristalização, induzida por estiramento. O mesmo se constata para o compósito de 0.2%, contudo este compósito ainda apresenta níveis inferiores de orientação, quer comparativamente com o PET quer com o compósito de 0.04%CNT. Verifica-se que os padrões de WAXS se mantêm muito semelhantes, sendo apenas a uma razão de estiramento de 5x que aparecem reflexões de maior intensidade no padrão, que podem indicar a presença de cristalinidade no material.

O compósito de 1.2%CNT apresenta inicialmente um grau de cristalinidade de 13%, pelo que já pode ter alguma componente cristalina. Contudo, nos padrões de WAXS, os anéis de Debye são pouco evidentes, ou seja, poucos intensos o que indica que estes presentam um menor nível de orientação e desde logo um menor grau de cristalinidade que o compósito de 2.8%CNT. Constata-se que a cristalização induzida por estiramento ocorre para uma razão de 3x, visto que nesta aparecem reflexões mais intensas no padrão característicos dos planos cristalinos que se estão a desenvolver na amostra.

As amostras do compósito de 2.8%CNT apresentam um padrão inicial típico de amostras cristalinas não orientadas sendo este facto evidenciado pela presença de anéis de Debye, bem evidentes nos padrões. Verifica-se um aumento do nível de orientação para uma razão de estiramento de 4x, pelo aparecimento de reflexões mais intensos no padrão. Pode-se observar uma diminuição da intensidade dos anéis de Debye desde a razão de estiramento de 2.5x, o que pode ser um indicador de que as amostras se estão a orientar por ação da deformação, atingindo um nível de orientação superior para uma razão de estiramento de 4x.

Estes resultados são coerentes com os resultados de DSC e da medição da birrefringência e estão na base da explicação dos efeitos observados nas curvas de tensão e deformação.

As Figuras 50-54 apresentam os padrões lineares para o PET e para os compósitos de 0.04, 0.2, 1 e 2.8%CNT.

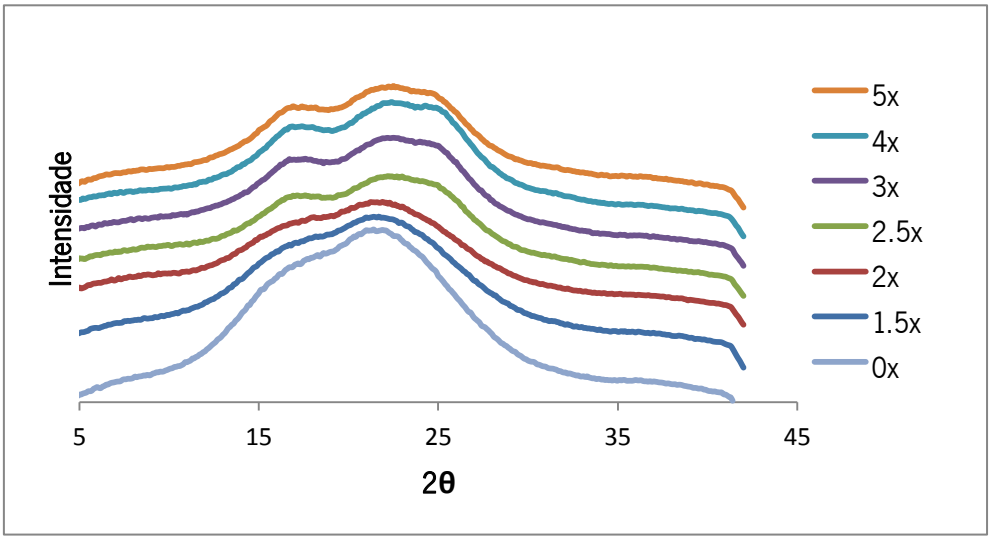


Figura 50- Perfis integrados de intensidade em função de 2θ para o PET em diferentes condições de estiramento

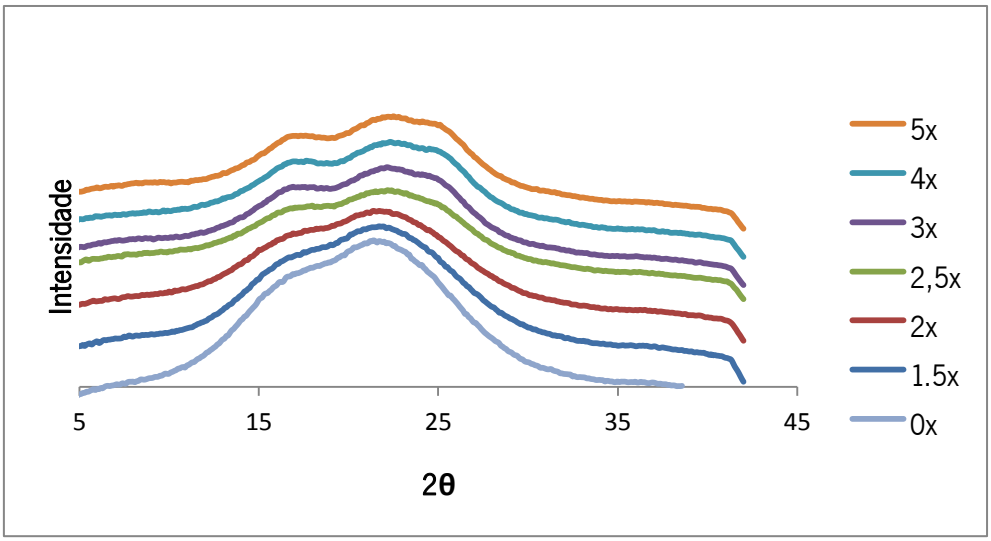


Figura 51- Perfis integrados de intensidade em função de 2θ para o PET_0.04%CNT em diferentes condições de estiramento

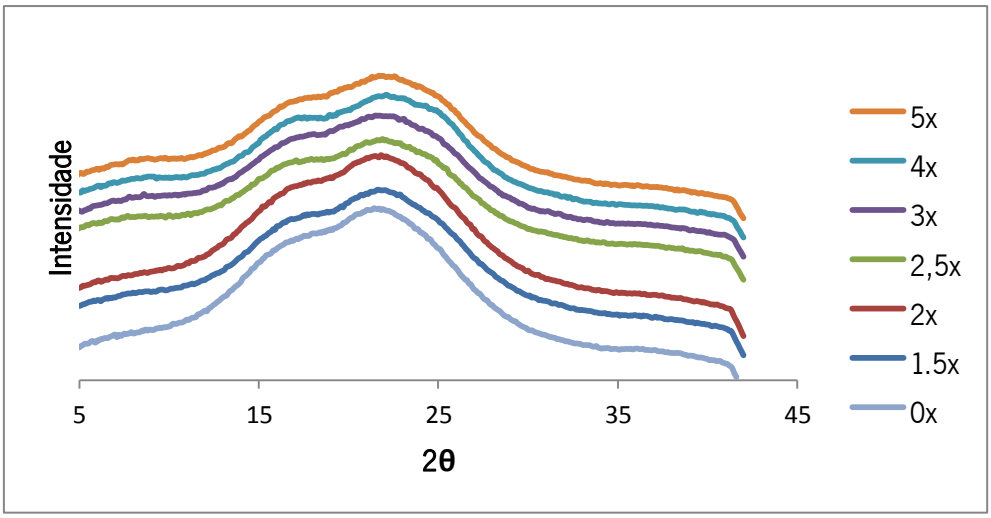


Figura 52– Perfis integrados de intensidade em função de 2θ para o PET_0.2%CNT em diferentes condições de estiramento

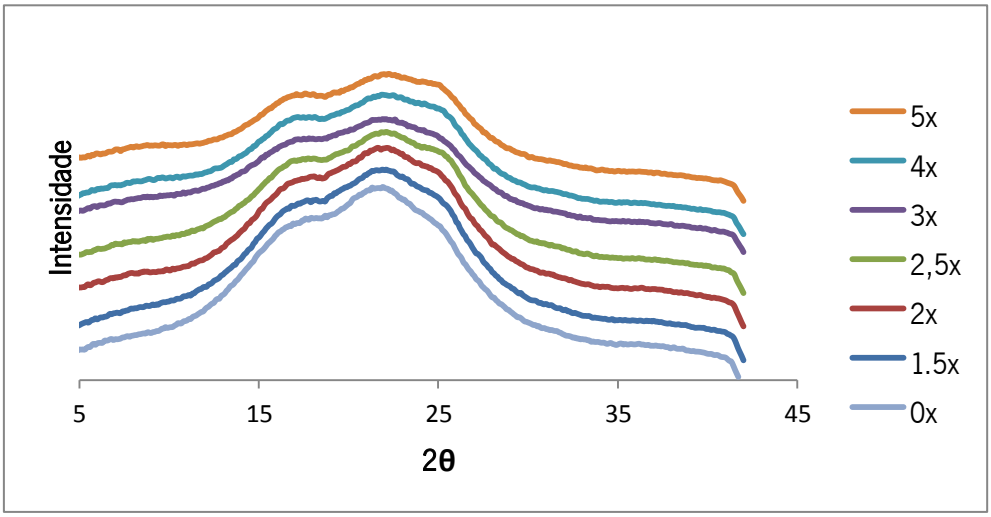


Figura 53– Perfis integrados de intensidade em função de 2θ para o PET_1.2%CNT em diferentes condições de estiramento

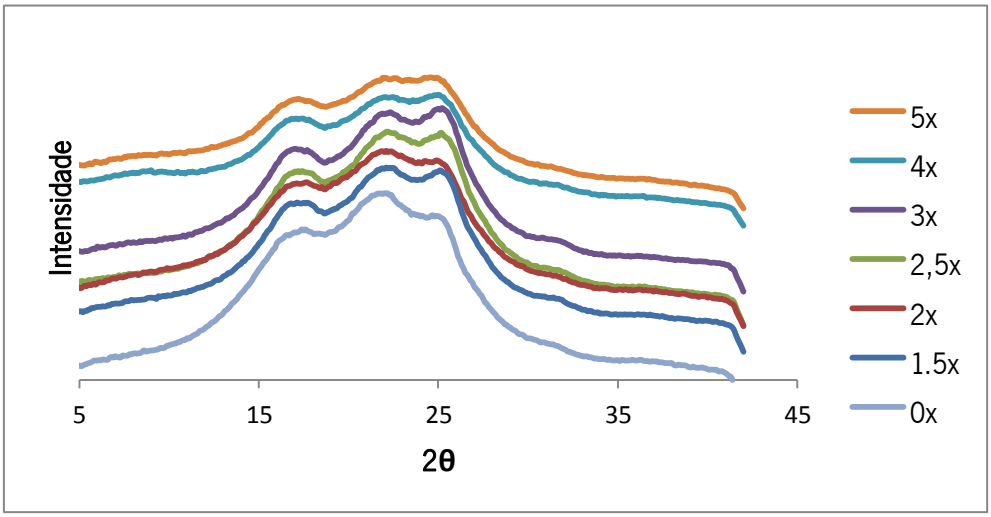


Figura 54- Perfis integrados de intensidade em função de 2θ para o PET_2.8%CNT em diferentes condições de estiramento

Os perfis lineares de WAXS mostram, para todos os casos que a deformação/estiramento conduz a um aumento do teor de cristalinidade, facto que se verifica pelo aumento do grau de cristalinidade. Verifica-se que em todos os compósitos e no PET, ocorre uma mudança progressiva na estrutura cristalina com o aumento da razão de estiramento aplicada às amostras. Assim, pode-se observar a influência da deformação sobre os picos cristalinos associados.

Para todos os casos, com o aumento da razão de estiramento aplicada, passa a existir a predominância das formas cristalinas características do PET, que se refletem pelo aparecimento de picos de maior intensidade, que são caraterizados pelas reflexões que correspondem aos planos cristalinos (010), (-110) e (100) que se desenvolvem nas amostras, sendo que nestes casos, os reflexos de difração apresentam valores de 2θ=17.3°, 2θ=22.5° e2θ=25.7, como mencionado anteriormente.

Constata-se ainda que as fases cristalinas caraterizadas pelos planos cristalinos referidos anteriormente não se alteram, ou seja, as fases cristalinas típicas do PET mantêm-se, apenas os picos se tornam mais ou menos intensos de acordo com o nível de estiramento e de reforço, o que indica que a quantidade das fases/estruturas cristalinas típicas da matriz vai aumentar de acordo com estes fatores. Assim, ocorre um aumento das fases cristalinas típicas com o estiramento e com o reforço, sendo assim espectável que com o estiramento o grau de cristalinidade das amostras aumente.

5.2.3. Relação Estrutura vs Propriedades

Após a apresentação de todos os resultados obtidos pode-se realizar uma apreciação global dos mesmos e verificar a relação entre eles, podendo-se constatar alguns factos relativos à influência da alteração da estrutura morfológica nas propriedades finais dos materiais em estudo.

As Figuras 55 a 57, fazem uma relação entre os resultados apresentados anteriormente, de birrefringência, com o grau de cristalinidade em função da tensão verdadeira, para o PET e para os compósitos de 0.01 e 0.1%CNT.

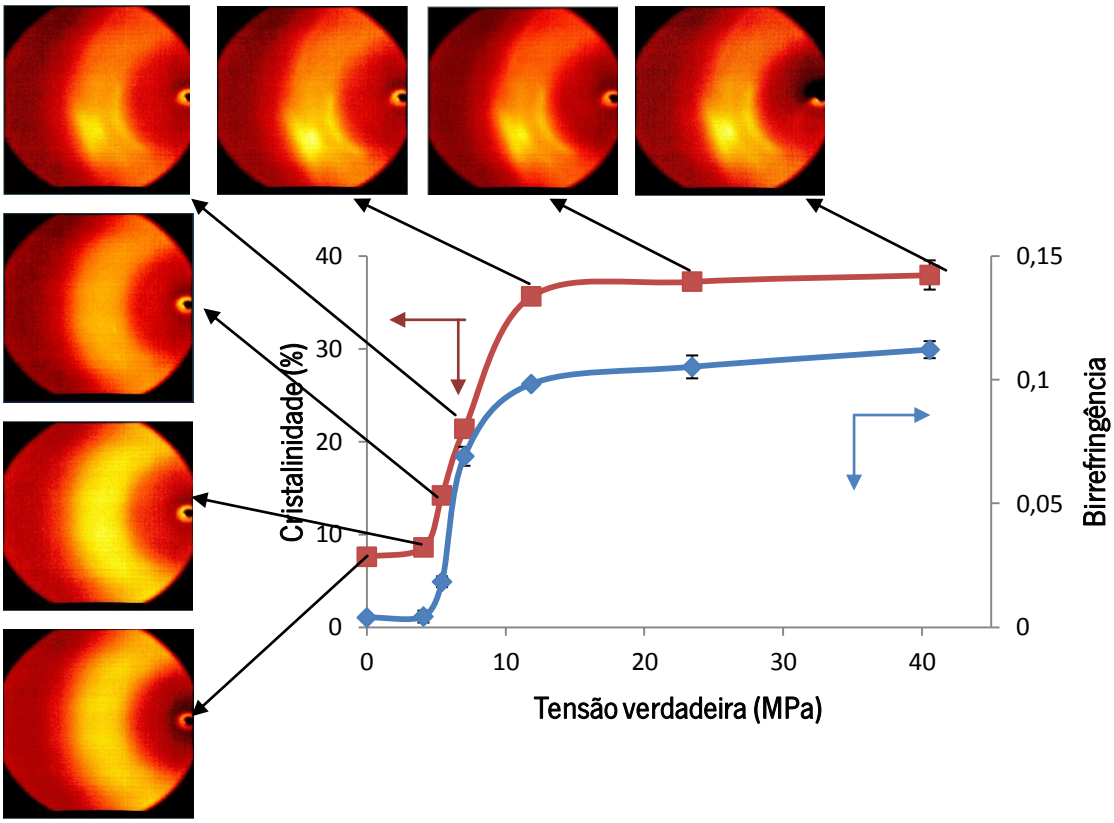


Figura 55- Comparação da birrefringência vs cristalinidade vs tensão verdadeira para o PET

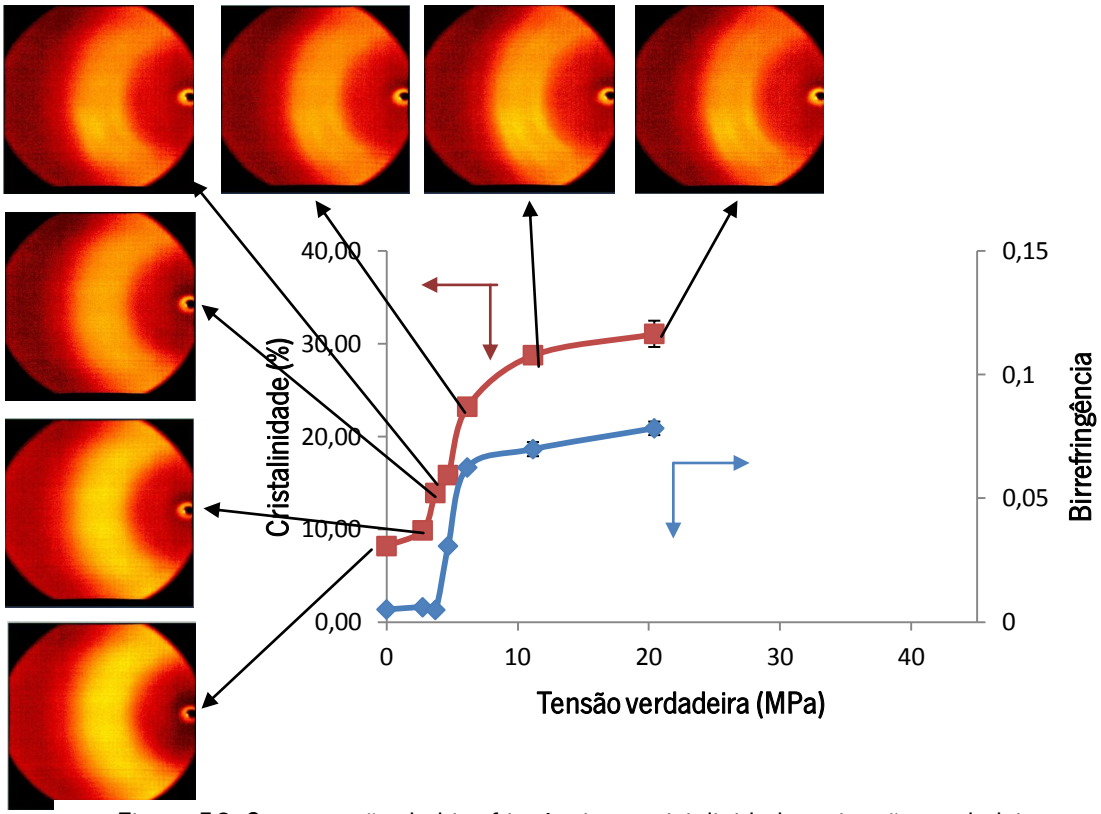


Figura 56- Comparação da birrefringência vs cristalinidade vs tensão verdadeira para o compósito de 0.04%CNT

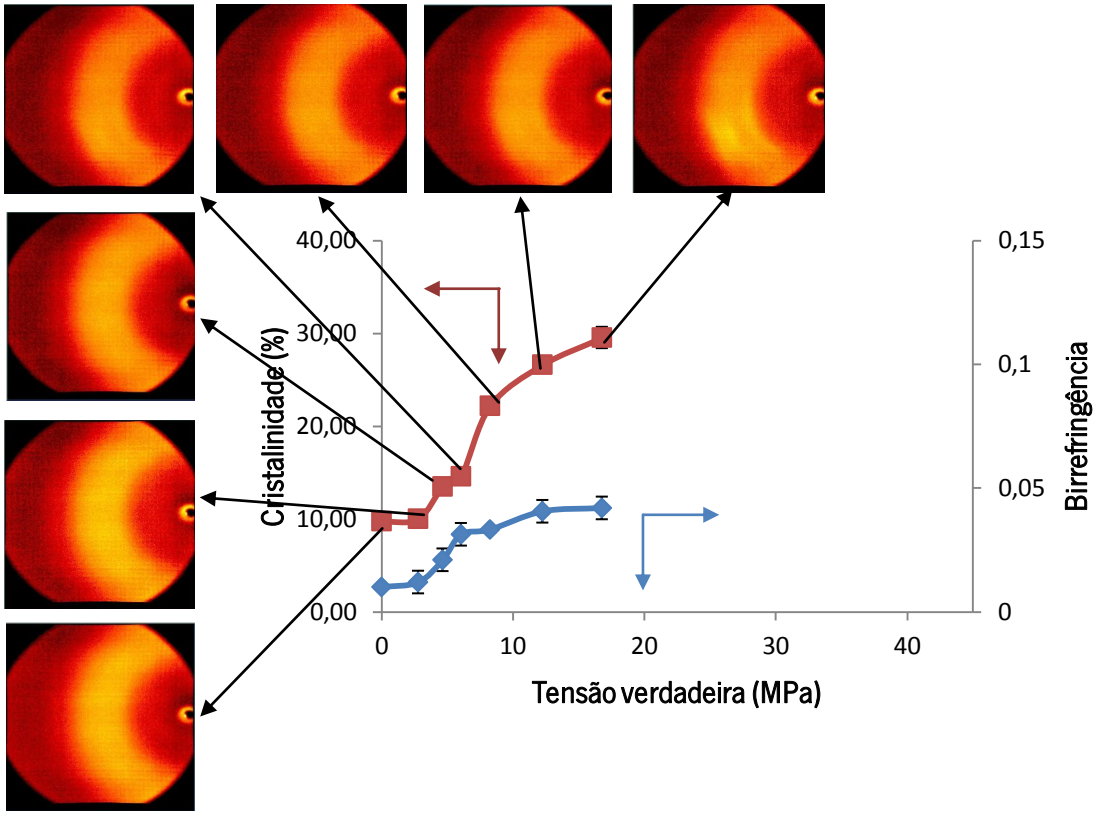


Figura 57- Comparação da birrefringência vs cristalinidade vs tensão verdadeira para o compósito de 0.2%CNT

Comparando as três curvas, verifica-se que de um modo geral, que o comportamento dos materiais em resposta à deformação uniaxial a temperatura controlada, pode ser descrito por três regiões diferentes. Este efeito já foi descrito por outros autores na literatura, que denominaram estas regiões de regimes I, II e III. Martins [39]., em estudos de PET e PEN, por Todorov L [30, 41] em estudos de deformabilidade do PET, de Goren P [28] em estudos de deformabilidade de PET e nanocompósitos de PET com TiO_2, e ainda por Hassan, M [32] em estudos de deformabilidade de PET.

Verifica-se que inicialmente o aumento da orientação das amostras é muito ligeiro, pelo que indica que o material inicialmente se mantém pouco orientado, a formação de estruturas cristalinas é baixa e o material é facilmente deformável. Esta fase de menores níveis de orientação é característica do Regime I.

Seguidamente, pela análise das curvas de tensão-deformação, o material começa a oferecer maior resistência à deformação aplicada, sendo esta resistência mais vincada para o PET, e menos evidenciada para o nanocompósito de 0,2%CNT. Devido à cristalização do material, por ação do estiramento, este torna-se mais resistente, pelo que a tensão se mantem

constante. Este efeito é observado na Figura 55 a 57, pelo aumento significativo da percentagem de cristalinidade dos materiais. Devido à indução da orientação, por estiramento, as cadeias moleculares aproximam-se umas das outras e a cristalização é favorecida, logo verifica-se um aumento significativo do grau de cristalinidade do material, o que indica que estamos perante o Regime II, no qual se observa um aumento muito significativo da birrefringência.

Seguidamente, verifica-se um aumento significativo da tensão nas curvas de tensão-deformação homogéneas, que ocorre devido ao reforço estrutural do material. Verifica-se que a partir daí o grau de cristalinidade das amostras mantem-se praticamente inalterado. Relativamente à birrefringência, estas deformações aplicadas correspondem ao regime III, em que se verifica que a birrefringência mantém-se.

Com a incorporação de 0,04 e 0,2% de CNT, os nanocompósitos apresentam níveis de tensão muito inferiores ao do PET, sendo deste modo, materiais mais deformáveis. Apesar disso, os regimes são também verificados, contudo ocorrem para níveis de tensão inferiores, atingindo valores de birrefringência e de cristalinidade menores.

Verifica-se pelos padrões de WAXS, que existem razões de deformação críticas, a partir das quais ocorre a cristalização por ação das mesmas. Estas dependem do material e acompanham os dados de cristalinidade e de birrefringência. No caso do PET, a cristalização ocorre a uma razão de estiramento de 2.5x, que corresponde a uma tensão verdadeira de aproximadamente 7.0 MPa, em que os níveis de orientação aumentam significativamente, sendo estes acompanhados pelos valores de cristalinidade. No caso do compósito de 0.04% CNT, este inicia também a cristalização a uma razão de estiramento de 2.5x, contudo pela análise dos padrões de WAXS, este aumento não é tão significativo comparativamente com o PET. O compósito de 0.2%CNT, apresenta níveis muito inferiores de birrefringência e de cristalinidade, sendo os padrões de WAXS indicativos disso mesmo, sendo que apenas para uma razão de estiramento de 5x (tensão verdadeira de 16.8MPa) aparece uma padrão indicativo da presença de cristalinidade no material. A uma razão de estiramento de 2.5x (deformação verdadeira de 6.0) verifica-se alguma orientação mas muito pouco significativa comparada com os restantes materiais em análise.

A Figura 58 apresenta os resultados obtidos para os compósitos de 1.2 e 2.8%CNT comparativamente com o PET.

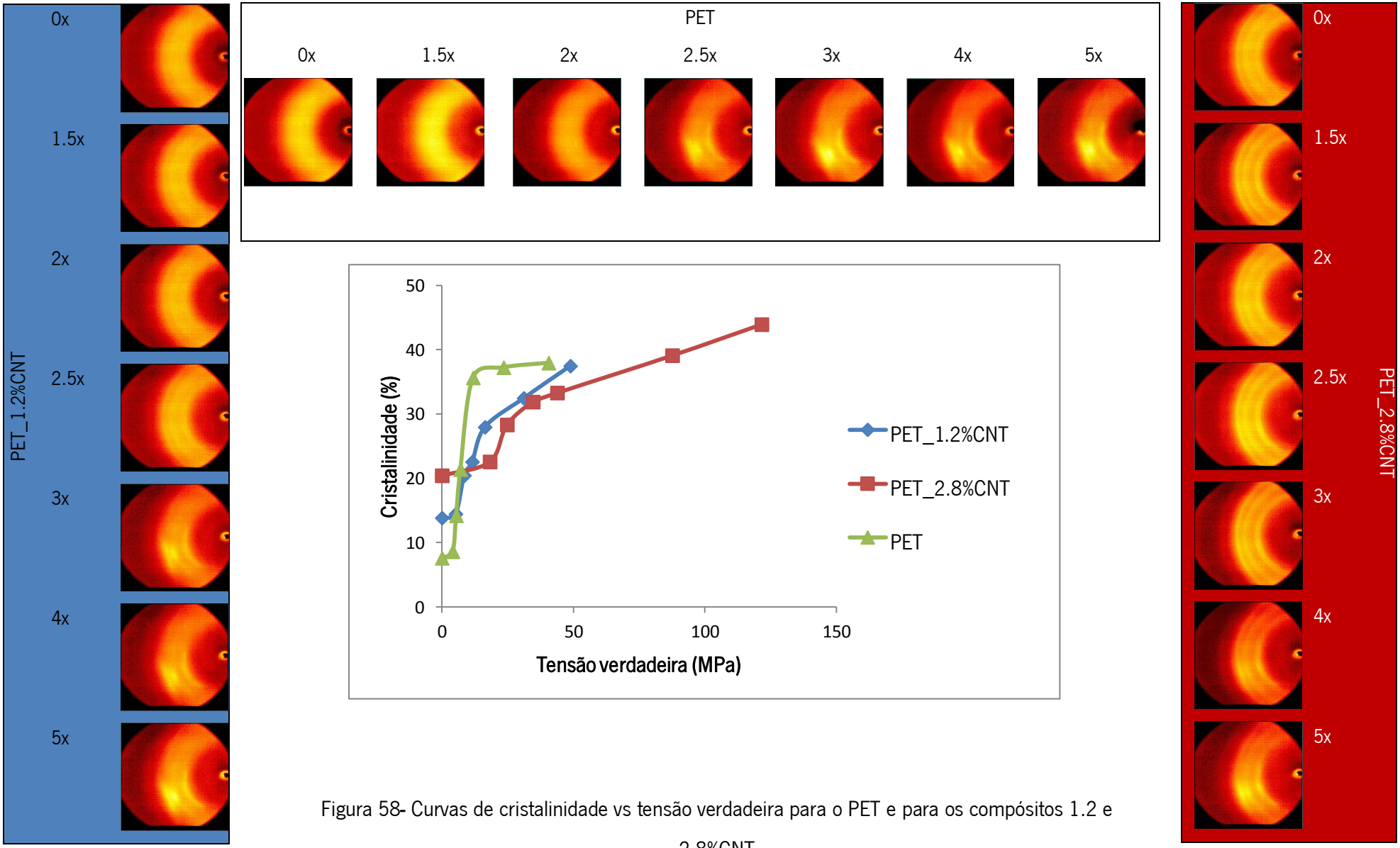


Figura 58- Curvas de cristalinidade vs tensão verdadeira para o PET e para os compósitos 1.2 e 2.8%CNT

Estes materiais apresentam uma maior resistência à deformação aplicada, apresentando maiores valores de tensão para os mesmos níveis de deformação aplicados aos restantes compósitos. Relacionando estes dados com os graus de cristalinidade atingidos verifica-se que estes nanocompósitos apresentam inicialmente um maior grau de cristalinidade que os restantes, mesmo antes de lhe ser aplicada deformação, o que se verifica pelos padrões de WAXS, e é indicativo de que nas concentrações de 1.2 e 2.8% os nanotubos agem não só como reforço mas também como agentes nucleantes à matriz. Contudo, os reflexos observados nos padrões de WAXS para o compósito de 1.2%CNT não são tão intensos, sendo mesmo pouco percetíveis para o estado inicial e para razões de estiramento inferiores. Pela análise da Figura 56, pode-se verificar também a existência de três patamares, ou seja de três regimes, para estes materiais, já mencionados e descritos anteriormente. Verifica-se que, comparativamente com o PET, estes compósitos apresentam cristalinidade mais tarde. No caso do compósito com 1.2%CNT, este apresenta um aumento do grau de cristalinidade, desde as primeiras deformações aplicadas, contudo, e de acordo com os padrões de WAXS, a cristalização induzida por estiramento apenas se verifica para uma razão de estiramento de 3x, correspondente a uma tensão verdadeira de 16.3MPa. No caso do compósito de 2.8%CNT, este apresenta desde inicio os níveis mais elevados de cristalização, sendo isto confirmado pelos padrões de WAXS, e segundo estes a cristalização inicia-se para uma razão de estiramento de 4x, correspondente a uma tensão verdadeira de 87.6MPa.

5.2.4. Medição das Propriedades Elétricas

Uma vez que os compósitos em estudo são constituídos por CNT com excelentes propriedades elétricas, avaliou-se a resistividade elétrica dos compósitos de PET/CNT.

A Figura 59 apresenta as curvas resultantes desta medição.

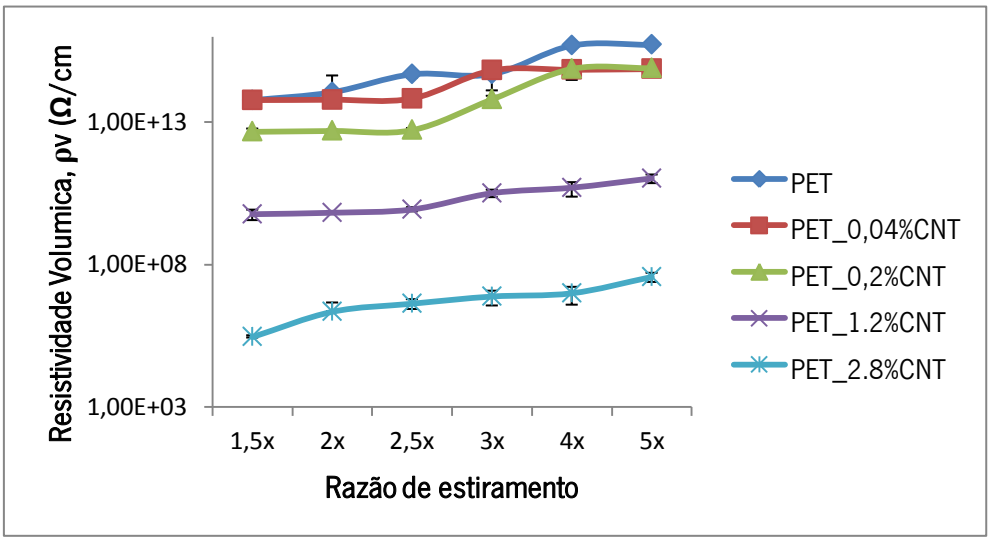


Figura 59- Evolução da resistividade volúmica com a razão de estiramento para o PET e nanocompósitos

De todos os materiais em estudo, o PET apresenta valores de resistividade superiores, atingindo uma resistividade de 5.3E+15, para uma razão de estiramento máxima de 5x, correspondente a uma deformação de engenharia aplicada de 400% o que indica que é o material mais resistivo. Em contrapartida, os compósitos de 1.2 e 2.8% CNT são os que apresentam valores inferiores de resistividade, atingindo uma resistividade de 8E+10 e de 4.6E+07, respetivamente, sendo considerados materiais semicondutores.

Para todos os compósitos em análise, com o aumento da deformação induzida aos mesmos ocorre um aumento da resistividade elétrica, o que significa que a condutividade do material diminui com o aumento da taxa de estiramento induzida ao mesmo.

Com a aplicação de uma deformação uniaxial às amostras dos diversos materiais em estudo (PET e nanocompósitos desenvolvidos), toda a seção da amostra sofre uma deformação longitudinal, ou seja, a amostra é alongada no sentido da aplicação do esforço. Por consequência, a área de seção transversal diminui com o aumento da razão de estiramento aplicada. Assim, os nanotubos que se encontram dispersos na matriz vão ser afastados uns dos outros pelo que se geram locais na seção transversal da amostra nos quais não estão presentes nanotubos. Deste modo, estes locais que não contemplam nanotubos, funcionam como zonas frágeis no material que impossibilitam a passagem da corrente elétrica que é aplicada no material.

No caso dos compósitos de 1.2 e 2.8%CNT, verifica-se um aumento ligeiro da resistividade volúmica, contudo estes compósitos ainda apresentam gamas de resistividade correspondentes a materiais condutores, contudo terão uma condutividade muito reduzida. Este facto está relacionado com a percentagem de reforço incorporada na matriz, como se trata de compósitos com maior quantidade de CNT, os CNT estão espalhados por toda a matriz, em maior quantidade, logo a rede condutora continua a existir. Em suma, a aplicação de deformação uniaxial resulta num aumento da distância entre os MWCNT na matriz, o que diminui a condutividade (caso esta exista), ou aumenta a resistividade elétrica para os materiais resistivos.

Estudos anteriores também relatam um aumento da resistividade com a deformação aplicada que tem sido atribuída ao alinhamento dos MWCNT. Mayoral, B. et al [33], relatou os mesmos resultados em estudos de deformação uniaxial e biaxial de compósitos de PET e CNT, e nestes mesmos estudos a percolação foi conseguida para reforços de 0,8% em peso.

Capítulo 6

Conclusão

O presente trabalho teve como finalidade estudar a deformabilidade dos compósitos de PET com CNT, com diferentes percentagens incorporadas (0, 0.01, 0.1, 1 e 3 wt%), e estudar a evolução da estrutura morfológica do material e das suas propriedades mecânicas e elétricas.

No que respeita às características de deformabilidade, verificou-se que a incorporação de CNT afeta consideravelmente o desenvolvimento estrutural dos nanocompósitos. Deste modo, para pequenas percentagens de CNT (0.04 e 0.2), o compósito é facilmente deformável comparativamente ao PET e aos restantes nanocompósitos. Ainda pela análise da birrefringência e análise de difração de raio-X (WAXS), verificou-se que os níveis de orientação destes compósitos diminuem e desde logo a cristalinidade induzida por deformação é inferior. Em contrapartida os nanocompósitos com percentagens de reforço de 1.2 e 2.8%CNT, apresentam uma resistência superior à deformação, apresentando níveis superiores de orientação e desde logo maior componente cristalina. Com a aplicação das diferentes razões de estiramento (1.5/2/2.5/3/4 e5x), a Tcc diminui. Pela análise das curvas de DSC, pela medição da deformação real, pela avaliação da deformabilidade dos aglomerados e dos padrões 2D e perfis lineares de WAXS, pode-se constatar que inicialmente as moléculas orientam-se de forma diferente dependendo do compósito e iniciam a cristalização quando atingem uma determinada razão de estiramento. A partir desta razão de estiramento ocorre o aumento da cristalidade do material. Este aumento da componente cristalina é verificado pelo aumento do grau de cristalinidade e dos padrões de raio-X. Os compósitos de 0.04 e 0.2%CNT são os que iniciam a cristalização mais tarde (a temperatura superior) relativamente a todos os outros compósitos e ao PET.

Assim, pode-se concluir que: aplicação de deformação a um material induz o alinhamento das cadeias do polímero na direção da aplicação do esforço e consequentemente orientação. Em todos os materiais analisados verifica-se o aparecimento de três regimes, que são descritos de acordo com a morfologia desenvolvida:

- Regime I: corresponde aos níveis de cristalinidade mais baixos. Neste regime, o material encontra-se ainda pouco orientado, não oferecendo muita resistência à deformação que lhe está a ser imposta;
- Regime II: observa-se o aumento da cristalinidade induzida por estiramento. Neste regime, ocorre um aumento da orientação como resultado do aumento da cristalinidade;
- Regime III: Observa-se um aumento da cristalinidade, pelo facto do material sofrer o efeito de reforço estrutural, devido à deformação que lhe está a ser imposta.

No que respeita às propriedades elétricas, apenas para reforços de 1.2 e 2.8% se obtém um aumento significativo da condutividade. O compósito de 0.01%CNT apresenta uma resistividade volúmica muito semelhante à do PET. Apesar disso, verificou-se que com o aumento de reforço de CNT na matriz, a resistividade diminui, pelo que a componente condutora do material aumenta, o que é uma mais valia para embalagens anti estáticas, uma vez que a eletricidade estática à superfície diminui e logo a deposição de cargas e poeiras na mesma diminui. Contudo, quando o material é submetido ao estiramento as propriedades elétricas diminuem ligeiramente, permanecendo na mesma ordem de grandeza, uma vez que ocorre um afastamento dos CNT na matriz.

Assim, pode-se concluir que os CNT têm dois efeitos distintos na matriz. Para baixas concentrações de CNT (0.04 e 0.2 %), estes agem como plasticizadores, proporcionando um deslizamento nas cadeias poliméricas e desde logo uma menor orientação e menor cristalização do material. Este facto permite o controlo da cristalização do PET em processos de deformação, sendo possível a aplicação de deformações superiores sem que haja cristalização do material, o que é interessante quando o nível de transparência da embalagem é pretendido. Em contrapartida, para percentagens superiores a 1.2% (inclusive), os CNT, têm um efeito nucleante da matriz, pelo que o material se torna mais resistente e os níveis de cristalização aumentam, o que possibilita melhores propriedades finais do mesmo, sendo um material mais resistente que o PET e por sua vez com propriedades anti estáticas.

Capítulo 7

Sugestões para Trabalhos Futuros

Com o objetivo de dar continuidade ao presente estudo, para uma melhor clarificação destes efeitos, sugerem-se as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- Prosseguir com o tratamento dos resultados de raio-x, realizando a desconvolução dos padrões lineares de PET, para obter o grau de cristalinidade dos materiais e avaliar as fases cristalinas presentes no PET, e para além disso, averiguar se o estiramento induz a formação de diferentes fases cristalinas, para além das típicas que aparecem para o PET;
- Estudar a deformabilidade do PET e dos compósitos desenvolvidos a diferentes temperaturas, e verificar a influência da mesma no desenvolvimento morfológico dos materiais;
- Estudar a permeabilidade a gases tais como CO_2 ou vapor de água, através do permeabilímetro, com a finalidade de analisar as propriedades de barreira dos nanocompósitos desenvolvidos;
- Melhorar as condições de processamento na técnica de moldação por compressão;
- Realizar o estudo de compósitos com concentrações intermédias de 0.05 e 0.5 para averiguar a que percentagem efetivamente o reforço passa de agente plasticizador para agente nucleante;
- Realizar um estudo de capacidade electroestática para os diferentes compósitos desenvolvidos para avaliar a sua aplicabilidade em embalagens para materiais de eletrónica;
- Realizar estudos de cristalinidade ao longo do tempo para averiguar o efeito de nucleação ou de reforço dos CNT na matriz.

Referências Bibliográficas

[1] Satoto, R., Hama. T., Morikava, J. e Hashimoto, T. Correlation of Thermally Stimulated Current and Blow Molding Condition in Poly(Ethy1ene Terephthalate) Bottles. Polymer Engineering and Science. Vol. 40, nº2 (2000): 391-397 2011

[2] Nicolas F., Elodie S., Michel S., Christian B., Jean-Marc L., Jacques D*., Polymer-based nanocomposites: Overview, applications and perspectives.* Progress in Organic Coatings,2007, 58, 87-95

[4] Budinski, K. *Engineering Materials: Properties & Selection*. (Reston, Ed.) (p. 436). Virginian.

[5] Harper, C. *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites.* 4ª Edição. McGraw-Hill, 2004

[6] Paul, D.R. e Robeson L.M., *Polymer nanotechnology: Nanocomposites.* Polymer, 2008, 49(15), 3187-3204.

[7] Koo, J.H., *Polymer Nanocomposites Processing, Characterization, and Applications*. 2006, New York: McGraw-Hill.

[8] Fedullo, N., *Polymer-based nanocomposites: Overview, applications and perspectives.*Progress in Organic Coetings 2007, 58, 87-95

[9] Downing-Perrault, A., *Polymer nanocomposites are the future.* University of Wisconsin-Stout, 2005. Tese de Mestrado.

[10] Jenkins, W. A. e Harrington, J. P. *Packaging with Plastics.* U.S.A.: Technomic Publishing Company, 1991. ISBN 87762-790-8

[11] Encontrado em 12 de outubro de 2012 em http://www.packagingtoday.com/introplasticexplosion.htm

[12] Bikiaris, D. N., Achilias, D. S., Giliopoulos, D. J. e Karayannidis, G. P. *Effect of activated carbon black nanoparticles on solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate).* European Polymer Journal. Vol. 42 (2006): 3190–3201

[13] Laranjeira, C. R. *Processamento e propriedades de mistura de Polietileno Tereftalato e Polietileno (PET/PE) reciclados.* Guimarães: Universidade do Minho, 2005. 140p. Tese de Mestrado.

[14] Eastmond, G. *Comprehensive Polymer Science, Volume 5 Step Polymerization.* Oxford: Pergamon Press,1989. 730p.ISBN 0-08-036209-5

[15] Briston, J. *Advances in Plastics Packaging Technology*. UK: Pira International, 1992. 239p. ISBN 0-902799-96-7

[16] Fakirov, S., *Handbook of Thermoplastic Polymers: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites*. 2002: WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

[17] Moniruzzaman, M., e K. I. Winey, *Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes.*Macromolecules 2006, 39, 5194-5205.

[18] Nanotubos de Carbonos. Encontrado em 2 de Outubro de 2012 em : https://www.google.pt/search?gs_rn=20&gs_ri=psy-

[19] Zdenko, S., *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties.* Progress in Polymer Science 2012, 35, 357-401

[20] Coleman, J. N., *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. Science Direct. Carbon 2006, 44, 1624-1652

[21] Meysam, R., e H. Pascal, *Carbon nanotube-polymer interactions in nanocomposites: A review.* Composites Science and Techology 2011, 72, 72-84.

[22] Varlot, K.M., *The relationship between the electrical and machanical properties of polymer-nanotube nanocomposites and microstructure.* Composites Science and Technology 2009,69, 1533-1539

[23] Moniruzzaman, M., e K. I. Winey, *Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes.*Macromolecules 2006, 39, 5194-5205.

[24] PET – Polyethylene Terephtalate. Encontrado a 24 de Setembro de 2012 em http://www.omnexus.com/tc/polymerselector/polymerprofiles.aspx

[25] Ehrenstein, G. W. *Polymeric Materials; Structure, Properties and Application.* Germany: Hanser, 2001. 277, ISBN 1-569900-310-7

[26] Viana, J.C., N.M. Alves, and J.F. Mano, *Morphology and Mechanical Properties of Injection Molded Poly(Ethylene Terephthalate).* Polymer engineering and science, 2004. 44(12), 2174-2184.

[27] Gomes, C. F. *Efeito da Incorporação de partículas Inorgânicas na deformabilidade e propriedades finais do Poli(tereftalato de etileno) para embalagens*. Guimarães: Universidade do Minho, 2009. 123 p. Tese de Mestrado

[28] Goren, P. Caraterização térmica, mecânica e ótica de nanocompósitos de PET7TiO2. Guimarães: Universidade do Minho, 2011. Tese de Mestrado

[29] Gorlier, R., Haudin, J. N. e Billon, N. *Strain-induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading. Polymer*. Vol. 42 (2001): 9541-9549

[30] Todorov, L. V., Martins, C. I. e Viana, J. C. *Structural Development of Poly(ethylene terephthalate) During Uniaxial Stretching Above the Glass-Transition Temperature: Study of the Statistical Influence of the Stretching Variables.* Journal ofAppliedPolymer Science. Vol. 120 (2011): 1253-1265

[31] Thompson, A.B., *Strain induced crystallization in PET.* Journal of polymer science 1959. 34, 741-760.

[32] Hassan, M. *Novel True Stress-True Strain-Birefringence Measurement Systems for Real Time Measurement During Multiaxial Deformation and Setting of Polymer films "Aplication on PET Films".* USA: University of Akron, 2004. 337. PhD Dissertation.

[33] Mayoral, B, *Quasi-solid uniaxial and biaxial deformation of PET/MWCNT composites: structural evolution, electrical and mechanical properties*. RSCPublishing, 2013.

[34] Marco, Y., *Induced crystallization and orientation of PET during uniaxil and biaxial elongation.* Macromolecular Symposia 2002, 185, 15-34.

[35] Llana, P.G. e M.C. Boyce, *Finite strain behavior of poly(ethylene terephthalate) above the glass transition temperature.* Polymer 1999, 6729–6751

[36] Zaroulis, J.S. e M.C. Boyce, *Temperature, strain rate, and strain state dependence of the evolution in mechanical behaviour and structure of poly(ethylene terephthalate) with finite strain deformation.* Polymer 1997, 38(6), 1303-1315.

[37] Le Bourvellec, G., L. Monnerie, e J.P. Jarry, *Kinetics of induced crystallization during stretching and annealing of poly(ethylene terephthalate) films.* Polymer 1987. 28(10), 1712-1716.

[38] MARTIN, P. J. *Biaxial characterisation of materials for thermoforming and blow moulding. Plastics, Rubber and Composites.* 2005 Vol 34. nº 5/6, 276-282

[39] Martins, C.I. e M. Cakmak, *Control the strain-induced crystallization of polyethylene terephthalate by temporally varying deformation rates: A mechano-optical study.* Polymer, 2007. 48, 2109-2123.

[40] Kawakami, D., *Superstructure Evolution in Poly(ethylene terephthalate) during Uniaxial Deformation above Glass Transition Temperature.* Macromolecules 2006. 39, 2909-2920.

[41] Todorov, L.V, *Multiscale morphology evolution of PET and its nanocomposites under deformation.* Portugal: University of Minho 2010. Dissertation.

[42] Chang, J.H. e S.J. Kim, *Polyester nanocomposite fibers: comparison of their properties with poly(ethylene terephthalate) and poly(trimethylene terephthalate) (II)* Polymer Bulletin 2004. 52, 289-296.

[43] Choi, W.J., *Preparation and barrier property of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposite using clay-supported catalyst.* Journal of Applied Polymer Science 2006. 100(6), 4875-4879.

[44] Taniguchi, A. e M. Cakmak, *The suppression of strain induced crystallization in PET through sub micron TiO2 particle incorporation.* Polymer 2004, 45(19), 6647-6654.

[45] Kobayashi, H., *Synchrotron radiation small-angle X-ray scattering study on fracture process of carbon nanotube/poly(ethylene terephthalate) composite films.* Composites Science and Technology 2007, 67(15-16), 3209-3218.

[46] Anand, K. A. *Carbon nanotubes induced crystallization of poly(ethylene terephthalate).*Science Direct. Polymer 2006, 47, 3976-3980

[47] Meilu, L., *Poly(ethylene terephthalate)/exfoliated grafite nanocomposites with inproved termal stability, mechanical and electrical properties. Composites:* Part A 2011, 42, 560-566

[48] R. Abu-Zurayk, E. Harkin-Jones, T. McNally, G. Menary, P. Martin e C. Armstrong, Compos. Sci. Technol., 2009, 69, 1644–1652.

[49] P. J. Martin, C. W. Tan, K. Y. Tshai, R. McCool, G. Menary, C. G. Armstrong and E. M. A. Harkin-Jones, Plast., Rubber Compos., 2005, 34, 276–282.

[50] Souza, S. A. *Ensaios Mecânicos de Materiais*. 5ª Edição. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1982

[51] Beer, F. P., Johnston, E. R., Dewolf, J. T. e Mazurek, D. F. *Mechanics of Materials*. 5ª Edição. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc, 2009. 790 p. ISBN 978-0-07-352938-7

[52] Brown, R. *Handbook of Polymer Testing: Short-Term Mechanical Tests.* United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2002. 211 p. ISBN 1-85957-324-X

[53] Nairn, J. A. *Materials Science & Engineering 5473: Polymer Characterization*. Spring, 2003

[54] Lobo, H. e Bonilla, J. V. *Handbook of Plastics Analysis*. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003. ISBN 0-8247-0708-7

[55] Malheiro, M. J. *Avaliação de Metodologias de Calibração e Fenómenos de Transferência de Calor em DSC's*. Guimarães: Universidade do Minho, 2005. 103p. Tese de Mestrado

[56] Guan, J. Y., Wang, L. e Porter, R. S. *Planar deformation of amorphous poly(ethylene terephthalate) by stretching and forging.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. Vol. 30 (1992): 687-691

[57] Hatakeyama, T. e Quinn, F. X. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. 2nd Edition. John Wiley & Sons Ltd, 1999. ISBN 0-471-98362-4

[58] Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy*. 4ª Edição. John Wiley & Sons Ltd, 2004. 452 p.

[59] Sawyer, L. C. e Grubb, D. T. *Polymer Microscopy*. 2ª Edição. Chapman & Hall, 1996. ISBN 0-412-60490-6

[60] Hunt, B. J., e James, M. I. (1993). *Polymer characterization.* (B. A. and Professional, Ed.). London.

[61] Chou, N. J. (1994). *Characterization of polymers. (Butterworth-Heineman*, Ed.). United States of America.

[62] Hayes, B. S. (2010). *Optical microscopy of fiber reinforced composites*. (ASM International, Ed.). Ohio.

[63] Strobl GR, Schneider M, J *Polym Sci* 18:1343 (1980)

[64] Santa Cruz C, Stribeck N, Zachmann HG, e Baltá-Calleja FJ, *Macromolecules* 24:5980 (1991).

[65] Dencheva, N., *Development and investigation of Novel in situ reinforced Nanocomposites based on oriented Polymer Blends.* Guimarães: Universidade do Minho, 2008. Tese de Doutoramento

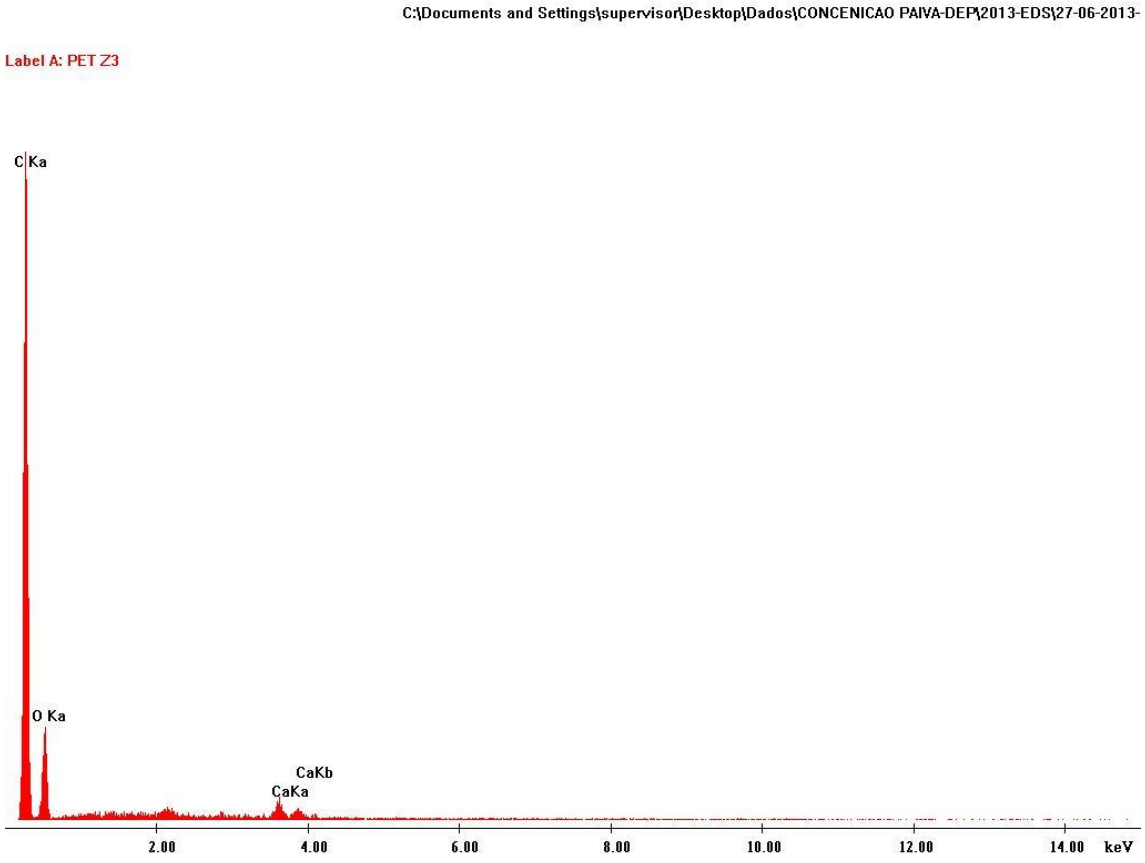
[66] ABREU, M. M. S. P. D. *Polímeros condutores: Fundamentos e aplicações*. Dissertação de Mestrado, USP; 2010.

[67] EPSTEIN, A. Conducting Polymers: Electrical Conductivity : *Physical Properties of Polymers Handbook:* Springer New York; 2007.

[68] PET: Polímeros condutores. Encontrado em 20 de Setembro de 2012. qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a03.pdf.

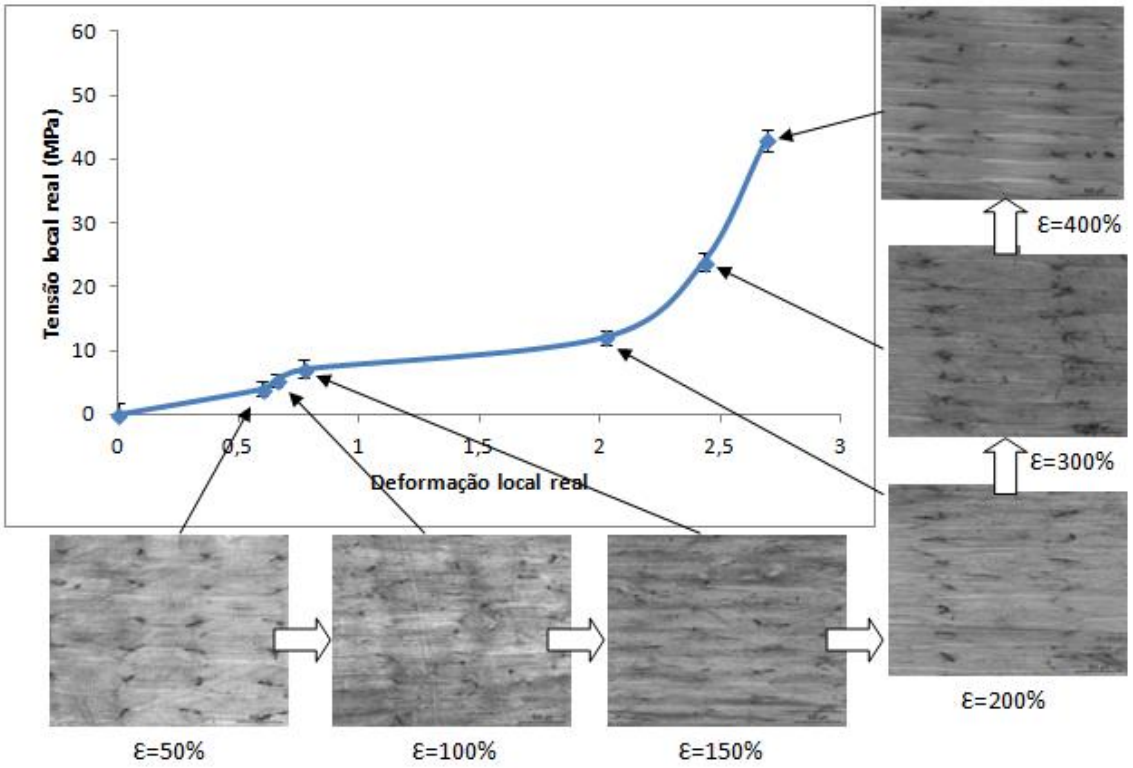
Anexos

Anexo A- Espetro da carga presente na matriz de PET

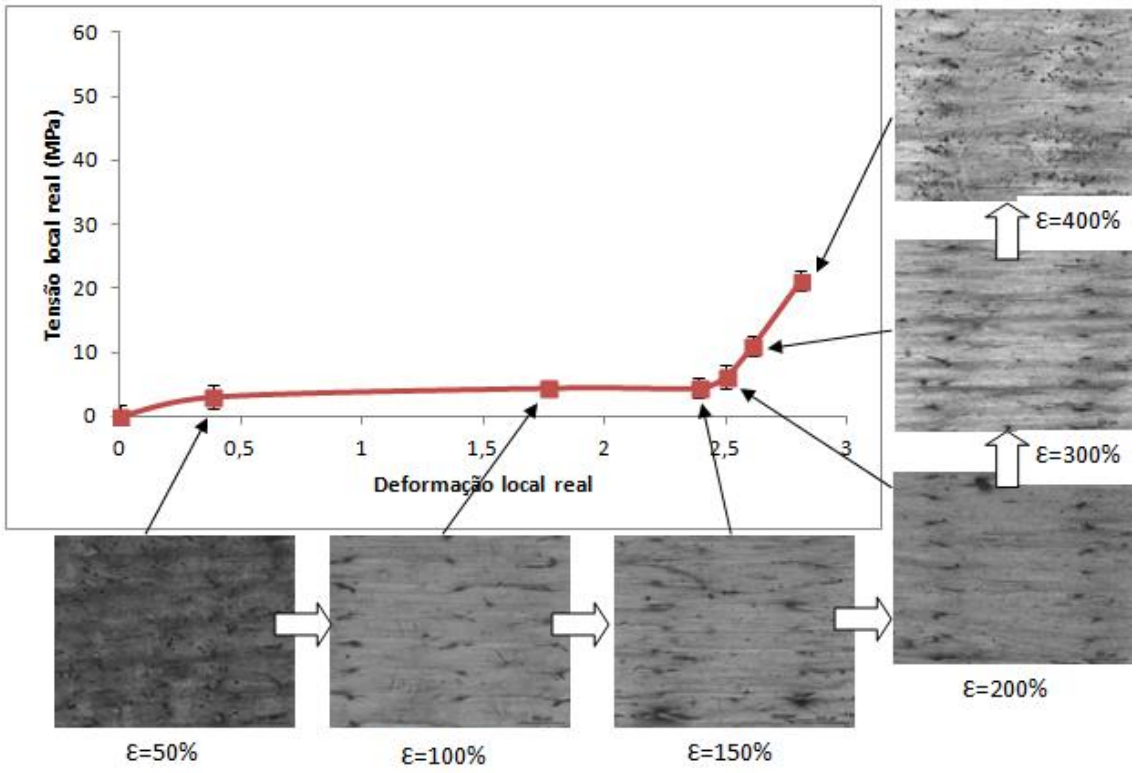


Anexo B- Gráficos de tensão real em função da deformação local

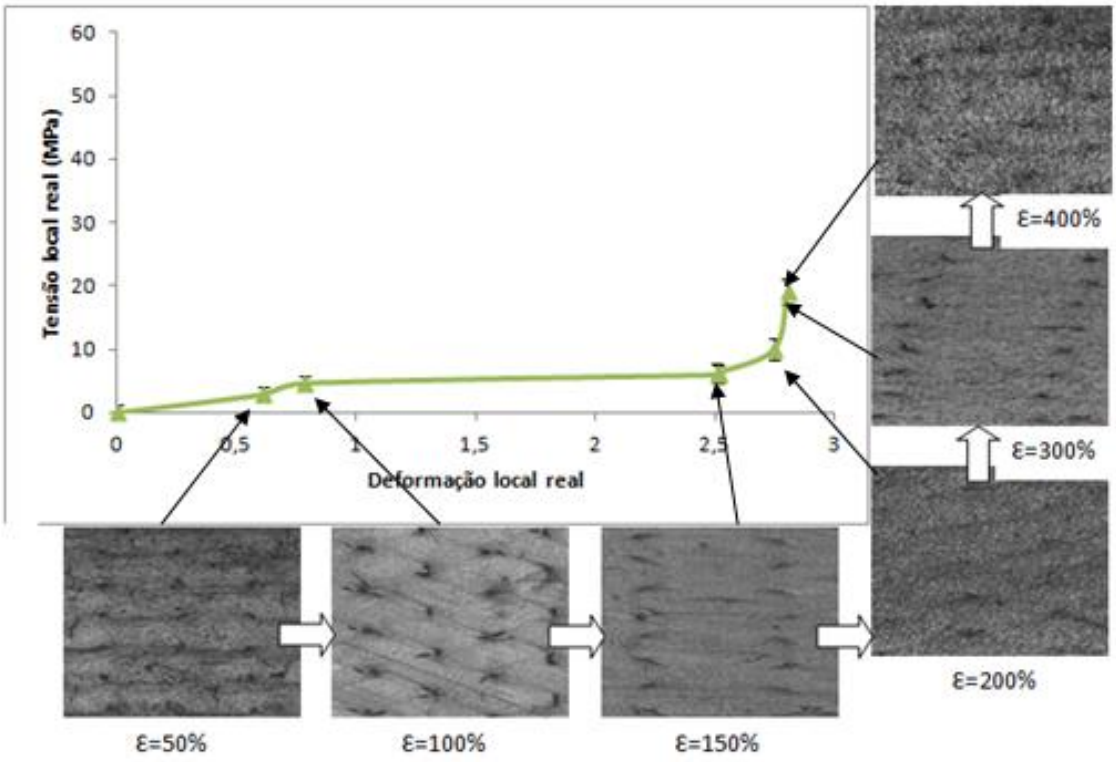
- PET



- PET_0.04%CNT



- PET_0.2%CNT


Tensão local real (MPa)
60
50
40
30
20
10
0
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3
Deformação local real
ε=400%
ε=300%
ε=200%
ε=50%
ε=100%
ε=150%