

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

**OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS HÍBRIDOS CONDUTORES**

João Paulo Ferreira Santos

São Carlos

2013

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

**OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS HÍBRIDOS CONDUTORES**

João Paulo Ferreira Santos

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

Orientador: Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas

Agências Financiadoras: FAPESP e CNPq

São Carlos

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S237oe

Santos, João Paulo Ferreira.

Obtenção de estruturas de nanocompósitos poliméricos híbridos condutores / João Paulo Ferreira Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

166 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Polímeros. 2. Nanocompósitos poliméricos. 3. Eletrofiação. 4. Nanotubos de carbono. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

A Deus,

Aos meus pais, Ivonilde e Inácio,

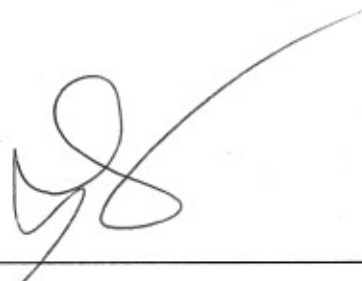
VITAE DO CANDIDATO

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

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”. (Isaac Newton)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE
JOÃO PAULO FERREIRA SANTOS
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 28 DE MARÇO DE 2013.

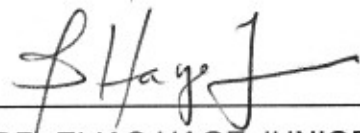
BANCA EXAMINADORA:



PROFA. DRA ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS
ORIENTADORA
PPG-CEM/UFSCAR



PROF. DR. MARCOS AKIRA D'ÁVILA
FEM/UNICAMP



PROF. DR. ELIAS HAGE JUNIOR
PPG-CEM/UFSCAR

AGRADECIMENTOS

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

A professora Dra. Rosário E. S. Bretas pela orientação, amizade, apoio e incentivo a realização deste projeto.

A Dra. Aline Bruna da Silva pela indispensável ajuda ao longo deste trabalho. Sua participação foi enriquecedora para este projeto.

Aos colegas do grupo de pesquisa, pelo convívio e amizade nas dificuldades e nas alegrias durante todo o período de mestrado.

A FAPESP e ao CNPq pela bolsa e recursos concedidos para realização desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Uttandaraman Sundararaj e seus alunos de pós-graduação, pela receptividade na Universidade de Calgary e participação nesta pesquisa.

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

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

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

RESUMO

Neste trabalho, estruturas de nanocompósitos híbridos condutores elétricos com potencial de serem aplicadas em dispositivos condutores e eletrostaticamente dissipativos, foram obtidas. Tais estruturas foram produzidas pela combinação de dois tipos de nanocargas em uma matriz termofixa da resina epóxi diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA). As nanocargas foram: nanofibras poliméricas e nanocargas condutoras: nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) e nanofibras metálicas de cobre (CuNWs). Três arranjos diferentes para a obtenção das estruturas foram empregados e comparados. Os materiais iniciais, mantas eletrofiadas e estruturas compósitas finais foram caracterizados morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), estruturalmente por difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho (FTIR), termicamente por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), mecanicamente por ensaios mecânicos de curta duração (tração e impacto) e eletricamente por quatro pontas. Os resultados mostraram que a produção das estruturas foi feita com sucesso por dois dos arranjos empregados. No primeiro arranjo, os reforços fibrosos, constituídos por mantas de poliamida 6 (PA6), foram incorporados de forma alternada com a resina epoxídica carregada com os MWCNT. Tais estruturas exibiram condutividades elétricas entre 10^5 a 10^{12} (Ωcm), demonstrando potencial para aplicação em dispositivos condutores e eletrostaticamente dissipativos. Em uma segunda rota, pela técnica de eletrofição, foram produzidas nanofibras de nanocompósitos constituídas de uma matriz polimérica nanofibrilar na qual foram embutidos MWCNTs ou CuNWs. Os resultados mostraram que as mantas de nanofibras produzidas não eram condutoras e, portanto, inadequadas para a condução ou dissipação de energia. Então, em uma terceira rota, mantas de nanofibras da blenda PA6/Polianilina (PAni) e de nanocompósitos PA6/MWCNT foram submetidas a um tratamento de adsorção superficial de MWCNT resultando em mantas de nanofibras condutoras. Tais mantas foram utilizadas para a produção das estruturas. O resultado foi a obtenção de estruturas com condutividades na faixa de 10^7 (Ωcm) e, paralelamente, com maiores combinações de módulos de elasticidade e de resistência ao impacto.

HYBRID CONDUCTIVE POLYMER NANOCOMPOSITES STRUCTURES

ABSTRACT

In this work, hybrid electrical conductive nanocomposites structures with potential to be applied in conductive and electrostatic dissipative devices were obtained. Such structures were produced by combining two types of nanofiller in a matrix of thermosetting epoxy resin of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA). The nanofiller were polymeric nanofibers and conductive nanofillers: multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and metallic copper nanowires (CuNWs). Three different arrangements for obtaining the structures were employed and compared. The starting materials, the electrospun nanofibers and composite structures were characterized morphologically by scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy, structurally by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR), thermally by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetric analysis (TGA), mechanically by mechanical tests of short duration (tensile strength and impact) and electrically by four point probe. The results showed that the production of the structures were successfully done by two routes. In the first route, the fibrous, consisting of layers of polyamide 6 (PA6) nanofibers, were sandwiched with epoxy resin loaded with MWCNT. Such structures exhibit electrical conductivities between 10^5 - 10^{12} (Ωcm) and, therefore, can be used as conductive and electrostatic dissipative devices. In a second route, by the electrospinning technique, nanofibers with embedded CuNWs or MWCNTs were produced. The results show that the nanofiber produced were non-conductive and therefore unsuitable for conduction or dissipation. Then, in a third route, nanofibers mats of PA6/polyaniline (PAni) blend and PA6/MWCNT nanocomposites were subjected to a treatment to promote surface adsorption of MWCNT resulting in conductive nanofibers mats. Such mats have been used for the production of structures. The structures exhibit conductivities in the range of 10^7 (Ωcm) and better combinations of elasticity modulus and impact resistance.

PUBLICAÇÕES

- da SILVA, A. B.; SANTOS, J. P. F.; SUNDARARAJ, U.; BRETAS, R. E. S. Obtenção e Caracterização de Mantas de Nanofibras de Nanocompósitos de PA6/MWNT com MWNT Adsorvidos na Superfície, In 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat), Joinville, SC, 2012.
- SANTOS, J. P. F.; DA SILVA A. B.; SUNDARARAJ, U.; BRETAS, R. E. S. Electrospun Nanofibers of PVDF/CuNW. In XI encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMAT), Florianópolis SC, 2012.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
LISTA DE ABREVIACÕES	xxvii
1. INTRODUÇÃO	1
2.OBJETIVOS	3
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Materiais Condutores	5
3.1.1 Materiais para Dissipação de Cargas Estáticas	6
3.1.2 Nanocompósitos Poliméricos Condutores	8
3.1.3 Nanocompósitos para Dissipação de Cargas Estáticas	9
3.1.4 Nanocargas Condutoras	11
3.1.4.1 Nanotubos de Carbono	11
3.1.4.2 Nanofibras de Cobre	12
3.2 Incorporação de Nanoreforços Condutores em Matrizes Poliméricas	13
3.2.1 Percolação Elétrica e Percolação Reológica	13
3.2.1.1 Limite de Percolação: Variáveis Determinantes	15
3.2.1.1.1 Material	15
3.2.1.1.2 Processamento	16
3.2.1.2 Estimativa Teórica do Limite de Percolação Elétrica	17
3.2.2 Dispersão de Nanocargas em Matrizes Poliméricas	18
3.2.3 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono	19
3.3 Resinas Termofixas Epoxídicas	20

3.3.1 Estrutura Química e Cura da Resina DGEBA	21
3.3.2 Resistência ao Impacto do Epóxi	24
3.4 Nanocompósitos de Epóxi com Nanotubos de Carbono	28
3.5 Nanocompósitos de Epóxi com CuNW	30
3.6 Eletrofiação	31
3.6.1 O Processo	31
3.6.2 Nanofibras eletrofiadas da PA6	33
3.6.3 Nanofibras eletrofiadas de PVDF	34
3.6.4 Nanofibras Eletrofiadas de Nanocompósitos Híbridos	35
3.7 Nanoestruturas Condutoras	38
3.8 Nanofibras Eletrofiadas em Matrizes Poliméricas	41
3.9 Polímeros Intrinsecamente Condutores Eletrônicos	48
3.9.1 Estrutura e Mecanismo de Condução em Polímeros Condutores	48
3.9.2 Polianilina	49
3.9.2.1 Nanofibras Eletrofiadas de PA6/Pani	50
3.10 Conclusões Parciais	50
4. MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1. Materiais	53
4.2. Métodos	54
4.2.1 Síntese e Obtenção de CuNWs	55
4.2.2 Caracterização Inicial dos Materiais	56
4.2.2.1 Epóxi	56
4.2.2.1.1 Cinética de Cura por DSC	56
4.2.2.1.2 Grau de Cura por FTIR	57
4.2.2.2 PA6, Pani e PVDF	57
4.2.2.3 CuNW	58
4.2.2.4 MWCNT	58
4.2.3 Funcionalização dos MWCNT	59
4.2.4 Eletrofiação	60
4.2.4.1 Cálculos Preliminares	60

4.2.4.2	Preparação das Soluções Poliméricas	61
4.2.4.2.1	Mantas de Nanocompósitos	61
4.2.4.2.2	Mantas da Blenda PA6/Pani (E)	62
4.2.4.3	Eletrofiação da Mantas	63
4.2.4.3.1	Sistema para Eletrofiação	63
4.2.5	Tratamento das Mantas (A) e (E)	65
4.2.6	Obtenção das Estruturas Compósitas	65
4.2.6.1	Estruturas I	66
4.2.6.1.1	Estruturas Epóxi/PA6/CuNW	67
4.2.6.1.2	Estruturas Epóxi/PA6/MWCNT	68
4.2.6.2	Estruturas II	69
4.2.6.3	Estruturas III	69
4.2.7	Caracterização Morfológica	69
4.2.8	Caracterização Estrutural	70
4.2.9	Caracterização da Resistividade Elétrica	70
4.2.10	Caracterização Térmica	71
4.2.10.1	DSC	71
4.2.10.2	DMTA	71
4.2.11	Caracterização de Propriedades Mecânicas	72
4.2.11.1	Ensaio de Tração	72
4.2.11.1.1	Mantas de Nanofibras	72
4.2.11.2	Estruturas Compósitas	73
4.2.11.2	Ensaio de Resistência ao Impacto IZOD	74
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
5.1	Caracterização dos Materiais Iniciais	75
5.1.1	Resina Epóxi DGEBA	75
5.1.1.1	Cinética de Cura	75
5.1.1.2	Grau de Cura	79
5.1.2	Polímeros para Eletrofiação	80
5.1.2.1	PA 6	80

5.1.2.2 PVDF	82
5.1.2.3 Pani	84
5.1.3 Nanofibras Metálicas de Cobre	85
5.1.4 Nanotubos de Carbono	88
5.2 Funcionalização dos MWCNT	90
5.2.1 Testes de Dispersão	91
5.2.2 FTIR	93
5.2.3 UV	95
5.3 Mantas de Nanofibras	96
5.3.1 Caracterização Estrutural	100
5.3.2 Caracterização Térmica	102
5.3.2.1 DMTA	102
5.3.2.2 DSC	103
5.3.2.2.1 PA6/MWCNT	103
5.3.2.2.2 PA6/Pani	105
5.3.2.2.3 PVDF/CuNW	106
5.3.2.2.4 PVDF/MWCNT	108
5.3.3 Resistividade Elétrica	108
5.3.4 Caracterização Morfológica	109
5.3.4.1 Mantas Puras	109
5.3.4.2 PA6/MWCNT	111
5.3.4.3 PVDF/CuNW	114
5.3.4.4 PVDF/MWCNT	116
5.3.4.5 PA6/Pani	118
5.4 Mantas Tratadas	118
5.4.1 Caracterização Morfológica	119
5.4.2 Resistividade Elétrica	122
5.4.3 Ensaio de Tração	126
5.5 Estruturas Compósitas	128
5.5.1 Resistividade Elétrica	128

5.5.1.1 Estruturas I	128
5.5.1.2 Estruturas III	131
5.5.2 Caracterização Mecânica	133
5.5.2.1 Ensaio de Tração	133
5.5.2.1.1 Estruturas I	133
5.5.2.2 Estruturas III	139
5.5.2.2 Ensaio de Resistência ao Impacto IZOD	142
5.5.2.3 Caracterização Morfológica	144
5.5.2.3.1 Estruturas I	144
5.5.2.3.2 Estruturas III	147
6. CONCLUSÕES	149
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	151
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades Físicas dos MWCNTs [8]	12
Tabela 3.2 - Propriedades Físicas do Cobre [12].	13
Tabela 4.1 - Fração volumétrica de CuNW e de PA 6 (na forma de nanofibras) na matriz de epóxi.	67
Tabela 4.2 - Fração volumétrica de MWCNT e de PA 6 (na forma de nanofibras) na matriz de epóxi.	68
Tabela 5.1 – Ângulos de difração (2θ) para o difratograma das CuNW.	87
Tabela 5.2 - Comparação da espessura da camada depositada de cada manta.	97
Tabela 5.3 – Resultados Obtidos por DSC das amostras de PA6/MWCNT	104
Tabela 5.4 - Resultados obtidos por DSC das amostras de PVDF/CuNW	106
Tabela 5.5 - Resultados obtidos por DSC das amostras de PVDF/MWCNT	108
Tabela 5.6 – Resistividade das amostras das mantas de nanocompósitos de PA6/MWCNT.	123
Tabela 5.7 – Resistividade das amostras das mantas da blenda PA6/Pani.	125
Tabela 5.8 - Valores de módulo elástico (E), tensão de ruptura (σ_r), deformação de ruptura (ϵ_r) e tenacidade das mantas de PA6 com MWCNT e com Pani.	128
Tabela 5.9 – Resistividade elétrica em função da fração volumétrica de MWCNT em epóxi.	129
Tabela 5.10 – Resistividade elétrica em função da fração volumétrica de CuNW imediatamente após a cura e passada uma semana.	130
Tabela 5.11 – Resistividade elétrica das estruturas de epóxi com as mantas tratadas.	131
Tabela 5.12 – Valores de módulo elástico (E), tensão de ruptura (σ_r), deformação de ruptura (ϵ_r) e tenacidade das mantas de PA6 com MWCNT e com Pani.	135
Tabela 5.13 – Módulo de elasticidade em função da fração volumétrica de NC: valores preditos pelo modelo (E_{mod}), obtidos experimentalmente	

(E _{exp}), % de aumento em relação a matriz pura (%aumento) e % de desvio em relação ao modelo (%desvio).	136
Tabela 5.14 – Módulo de elasticidade em função da fração volumétrica de PA6: valores preditos pelo modelo (E _{mod}), obtidos experimentalmente (E _{exp}), % de aumento em relação a matriz pura (%aumento) e % de desvio em relação ao modelo (%desvio).	139
Tabela 5.15 – Valores de módulo elástico (E), tensão de ruptura (σ), deformação de ruptura (ϵ_r) e tenacidade das mantas de PA6 com MWCNT e com Pani.	141
Tabela 5.16 – Módulo de elasticidade em função da fração volumétrica de NC: valores preditos pelo modelo (E _{mod}), obtidos experimentalmente (E _{exp}), % de aumento em relação a matriz pura (%aumento) e % de desvio em relação ao modelo (%desvio).	141
Tabela 5.17 - Medidas de resistência ao impacto obtidas para os corpos de prova. (I) designa as estruturas do tipo I e III as estruturas do tipo III.	143

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação esquemática de um circuito elétrico simples. A aplicação de uma diferença de potencial U através de uma fonte de tensão a um material condutor de resistência R_e faz surgir a corrente elétrica i .	5
Figura 3.2 – (A) Ilustração esquemática de como cargas estáticas são geradas na superfície do material. (B) Acúmulo de cargas em material isolante com possíveis riscos de descargas. (C) Material com caminhos de condução para dissipação das cargas estáticas.	7
Figura 3.3 - MEV da seção transversal de uma amostra de nanocompósito de PS/NC utilizado no revestimento externo de aeronaves para dissipação de cargas estáticas geradas pelo atrito do veículo com o ar. Os inúmeros caminhos de condução criados pelos NC ao longo de toda a estrutura permitem o fácil escoamento de cargas acumuladas [1].	10
Figura 3.4 - Diagrama com os valores típicos de resistividade elétrica para cada faixa de aplicação [1, 10].	10
Figura 3.5 - Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir da folha de grafeno [18].	11
Figuras 3.6 – (a) Imagens de TEM de MWCNTs. (b) Representação de um MWCNT [5,8].	12
Figura 3.7 - Imagens obtidas por MEV de nanofibras de cobre obtidas por eletrodeposição utilizadas neste trabalho [5].	13
Figura 3.8 - Representação esquemática dos estágios de percolação: (A) não ocorre nenhum tipo de percolação, (B) ocorre percolação reológica e (C) a percolação elétrica (D) Comportamento de um nanocompósito carregado com carga condutora: para uma concentração abaixo do limite de percolação elétrica e para concentração acima do limite de percolação [15, 25].	14
Figura 3.9 - Possíveis disposições das nanofibras metálicas e/ou nanotubos de carbono na matriz polimérica.	16
Figura 3.10 – Inserção de grupos carboxílicos nos NC através do	

tratamento de oxidação em ácidos. $i = \text{H}_2\text{SO}_4$; HNO_3 [39].	20
Figura 3.11 - (A): Grupo funcional epóxi, (B): Estrutura química do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) [42]	21
Figura 3.12 – Reação dos grupos epóxi com: (A) aminas primárias e (B) secundárias [46]	22
Figura 3.13 - Diagrama esquemático de mecanismos de tenacificação propostos para epóxi modificado com termoplásticos: (1) formação de pontes pelas partículas, (2) partículas inibindo o crescimento da trinca, (3) deflexão do passo da trinca, (4) partículas induzindo a formação de bandas de cisalhamento, [52].	27
Figura 3.14 - Evolução da forma de uma gota de solução de óxido de propileno sob aplicação de um campo elétrico. Em (D) é mostrado o início da formação do jato [61].	32
Figura 3.15 - Esquema do equipamento utilizado na eletrofiação em solução [62]	33
Figura 3.16 – Estrutura molecular da PA6 [64]	33
Figura 3.17 – Estrutura química do PVDF [67]	34
Figura 3.18 - Representação esquemática do alinhamento das nanocargas ao longo do eixo das nanofibras induzido pela eletrofiação.	35
Figura 3.19 – Ilustração esquemática da ação de surfactantes sobre aglomerados de MWCNTs. Em (A) têm-se dois aglomerados, em (B) os aglomerados foram desfeitos pela ação do surfactante cujo mecanismo de interação com os MWCNTs é mostrado em (C) [87].	39
Figura 3.20 – Tratamento para tornar condutoras as nanofibras eletrofiadas [86].	40
Figura 3.21 – (a) Curvas esquemática tensão versus deformação para fibra rígida e matriz dúctil. (b) Curvas tensão versus deformação para um compósito reforçado com fibras alinhadas que está exposto a uma tensão uniaxial que é aplicada na direção do alinhamento. As curvas para fibra e matriz também estão superpostas.	42
Figura 3.22 – Micrografia de MEV de nanofibras de PA 6. [69]	44

Figura 3.23 - Ilustração esquemática de uma estrutura compósita constituída por camadas alternadas de resinas termofixas (matriz) e nanofibras (reforço) [90]	44
Figura 3.24 - Unidade de repetição do poliacetileno. [105]	49
Figura 3.25 - Estrutura química da polianilina não dopada [106].	49
Figura 4.1 – Estrutura química do endurecedor TETA.	53
Figura 4.2 - Estrutura química do surfactante Triton X-100.	54
Figura 4.3 – Fluxograma de desenvolvimento do projeto.	55
Figura 4.4 – (A) Cuba onde são obtidos os eletrodos de Al poroso.	64
Figura 4.5 - Esquema ilustrando o processo de preparação das soluções para eletrofição dos nanocompósitos.	62
Figura 4.6 - Foto do Sistema de Eletrofição utilizado neste trabalho. (A), (B) e (C) mostram os principais elementos do sistema em operação. Em (D) têm-se uma manta eletrofiada da blenda PA6/Pani como obtida sobre a folha de papel alumínio. Em (E) têm-se uma manta de PVDF sendo destacada. (F) e (F) são micrografias obtidas por MET das amostras (D) e (E) que mostram a nanoestrutura destas mesmas mantas constituídas por nanofibras.	64
Figura 4.7 - Moldes utilizados para cura das estruturas.	66
Figura 4.8 – Representação esquemática de uma amostra de manta eletrofiada, para ensaio mecânico de tração, de comprimento L. A figura (B) mostra a área de seção transversal das nanofibras como círculos que saem do plano do papel. Entre as nanofibras existem inúmeros vazios que não podem ser contabilizados no cálculo da tensão.	73
Figura 5.1 – Termograma obtido durante o aquecimento de amostra de epóxi a 10°C/min.	75
Figura 5.2 – Termogramas obtidos durante o tratamento isotérmico de DGEBA/TETA a 60, a 80 e 100°C.	76
Figura 5.3 - Cinética da reação de cura da resina epóxi DGEBA/TETA (razão: 10/1 v/v)	77
Figura 5.4 – Gráficos das equações 2.10 e 2.11 aplicadas aos dados de DSC.	78

Figura 5.5 – Espectro de FTIR obtido para amostras de DGEBA/TETA antes da cura e após cura completa.	80
Figura 5.6 – Termograma de DSC obtido durante o aquecimento de amostra em grão da PA 6.	81
Figura 5.7 – Análise Termogravimétrica da PA6 com a curva de variação de massa e sua respectiva derivada em função da temperatura.	82
Figura 5.8 – Termograma de DSC obtido durante o aquecimento de amostra em grão do PVDF.	83
Figura 5.9 - Análise Termogravimétrica do PVDF com a curva de variação de massa e sua respectiva derivada em função da temperatura.	83
Figura 5.10 – Curva de DSC obtida durante o aquecimento de amostra de Pani pura em pó não dopada.	84
Figura 5.11 – Análise termogravimétrica da Pani: curvas de perda de massa e derivada.	85
Figura 5.12 – Micrografia obtida por MEV de amostra de CuNW, aumento de 35.000 X, e distribuição de diâmetros para estes nanomateriais.	86
Figura 5.13 – Difratoograma de CuNW antes da eletrofiliação.	87
Figura 5.14 – Difratoogramas padrões para CuNW (A e B), cobre puro (C), Cu ₂ O (D) e CuO (E), para $0 < 2\theta < 95^\circ$ [16].	88
Figura 5.15 – Micrografias dos MWCNT tipo Nanotech obtidas por MET: (A) 88.000 X; (B): 140.000 X e distribuição de diâmetros para estes nanomateriais.	89
Figura 5.16 - Micrografia de MEV dos MWCNT tipo Nanocyl, aumento de 160.000 X, e distribuição de diâmetros para estes nanomateriais.	90
Figura 5.17 – Micrografia obtida por MET de MWCNT Nanocil (aumento de 88.000x). e distribuição estatística de diâmetros internos destes nanomateriais. (B) Amostra de região onde foi feita a estimativa do diâmetro interno médio dos MWCNT Nanocyl.	91
Figura 5.18 – Comparação entre a dispersão de MWCNT funcionalizados e não funcionalizados após 72 horas de repouso da solução.	93
Figura 5.19 - Espectros de FTIR obtidos para amostras dos MWCNT das duas espécies (Nanotech - A e Nanocyl - B) não funcionalizados e	

funcionalizados.	94
Figura 5.20 - Espectros de UV obtidos para amostras dos MWCNT Nanotech não funcionalizados e funcionalizados.	95
Figura 5.21 - Espectros de UV obtidos para amostras dos MWCNT Nanocyl não funcionalizados e funcionalizados.	96
Figura 5.22 – Mantas eletrofiadas de PA6 pura e de PVDF puro	97
Figura 5.23 – Mantas eletrofiadas de nanofibras de PA6 pura e dos nanocompósitos de PA6 com 3%, 5% e 10% m de MWCNT.	98
Figura 5.24 – Mantas de PA6 pura e da blenda PA6/Pani obtidas por eletrofição.	98
Figura 5.25 – Mantas de nanofibras de PVDF com 5% m, com 10% m e com 20% m de CuNW.	99
Figura 5.26 - Mantas de nanofibras de PVDF com 5%, 10% e 20% m de MWCNT.	100
Figura 5.27 – Espectro de FTIR obtido para a PA 6 eletrofiada.	101
Figura 5.28- Espectro de FTIR obtido para o PVDF eletrofiado.	101
Figura 5.29 – Curva da tangente de perda em função da temperatura para a PA6.	102
Figura 4.30 - Curva da tangente de perda em função da temperatura para o PVDF.	103
Figura 5.31 – Termograma com curvas de aquecimento para nanofibras dos nanocompósitos de PA6 com 0, com 3, com 5 e com 10% m MWCNT.	104
Figura 5.32 – Termograma da blenda com as temperaturas de transição identificadas.	105
Figura 5.33 – Curvas de DSC durante o aquecimento para: Pellet de PVDF (antes da eletrofição) e nanofibras de PVDF com 0%, com 5%, com 10% e com 20% m de CuNW.	107
Figura 5.34- Curvas de DSC durante o aquecimento para: Pellet de PVDF (antes da eletrofição) e nanofibras de PVDF com 0%, com 5%, com 10% e com 20% m de MWCNT.	109
Figura 5.35 – Micrografia de MEV e distribuição de diâmetros para a PA6 pura, aumento de 50.000 X.	110

- Figura 5.36 – Micrografia de MEV e distribuição de diâmetros para o PVDF puro, aumento de 5.000 vezes X. 110
- Figura 5.37 - Micrografias obtidas por MEV com suas respectivas distribuições de diâmetros para a PA6 carregada com 3%m (A), 5%m (B) e 10%m (C) de MWCNT. Aumentos de 50000x. 112
- Figura 5.38 – Micrografia obtida por MET de amostra de mantas de nanofibras de PA6 com 5%m de MWCNT. Aumento de 88.000x 113
- Figura 5.39 – (A) e (B) são micrografias de MEV de nanofibras do nanocompósito de PVDF com 10%m de CuNW acompanhadas da distribuição de estatística de diâmetros. Aumentos de 10.000 e de 40.000 vezes. (C) e (D) são micrografia obtidas por MET da mesma amostra. Aumento de 88.000x. 115
- Figura 5.40 - Micrografia de MEV de nanofibras do nanocompósito de PVDF com 5%m de MWCNT com aumento de 5.000 X e distribuição de estatística de diâmetros para esta amostra. 116
- Figura 5.41 – Micrografias de MET de nanocompósito de PVDF com 20%m MWCNTs. (A): as setas indicam MWCNTs altamente alinhados ao longo dos eixos de uma nanofibra; (B) um segmento de nanofibra com nenhum MWCNT ; (C) um aglomerado. Aumentos de 88.000 X. 117
- Figura 5.42 - Micrografia de MEV e sua respectiva distribuição de diâmetros para a blenda PA6/Pani. No interior do círculo vermelho pode ser observado um conjunto das fibras com menores diâmetros em relação as demais. Aumento de 50.000 x. 118
- Figura 5.43 – Micrografias de MEV de nanofibras de PA 6 pura tratadas. As setas vermelhas indicam a localização dos MWCNTs, que aparecem aderidos e entrelaçados sobre as superfícies das nanofibras. 119
- Figura 5.44 - Micrografias de MEV de nanofibras do nanocompósito PA6/MWCNT tratadas. (A) e (B) são as mantas com 3%m de MWCNT, (C) e (D) as mantas com 5%m e (E) e (F) as mantas com 10%m. Aumentos de 100.000 (micrografias de A a E) e de 200.000 X (micrografia F). 121
- Figura 5.45 - Micrografias de MEV de nanofibras da blenda PA6/Pani tratadas. Aumento de 50.000X e uma ampliação de uma região com

aumento de 200.000 vezes.	122
Figura 5.46 – Resistividade em função da fração mássica de MWCNT pré-existentes nas nanofibras para amostras das mantas. Pode ser observado que as mantas puras tratadas são mais resistivas (ou menos condutoras) em relação às mantas de nanocompósitos, as quais aparecem com uma imensa quantidade de MWCNT aderidos e entrelaçados.	124
Figura 5.47 – Resistividade em função do tempo para amostras das mantas do nanocompósito de PA6 com 3% <i>m</i> de MWCNT.	125
Figura 5.48 – Resistividade em função do tempo para amostras das mantas PA6/Pani tratadas.	126
Figura 5.49 – Curva tensão em função da deformação obtida em ensaio de tração uniaxial das mantas de nanofibras de PA6 pura, de seus nanocompósitos com MWCNT e da blenda PA6/Pani, todos tratados.	129
Figura 5.50 – Curva da resistividade elétrica em função da fração volumétrica de MWCNT na matriz de Epóxi.	129
Figura 5.51 – Curva de percolação obtida para Epóxi carregado com CuNW.	131
Figura 5.52 – Resistividade Elétrica em função da fração volumétrica de MWCNT na matriz Epoxídica para as estruturas do tipo I e do tipo III.	132
Figura 5.53 – Corpos de prova para ensaio de tração. Amostras carregadas apenas com MWCNT (A) e carregadas apenas com nanofibras de PA6 (B).	133
Figura 5.54 – Curvas da tensão em função da deformação para estruturas carregadas apenas com MWCNT e apenas com nanofibras de PA6.	134
Figura 5.55 – Curvas da tensão em função da deformação para estruturas carregadas com 0,25% <i>v</i> de MWCNT e fração volumétrica variável de nanofibras de PA6.	134

Figura 5.56 – Emod e Eexp em função da fração volumétrica de MWCNT (A). e %desvio em função da fração volumétrica de MWCNT.	137
Figura 5.57 – Resistencia na ruptura em função da %v MWCNT.	138
4.5.2 Mantas Tratadas	108
Figura 5.58 – Módulo de elasticidade em função da fração volumétrica de NF: Curva obtida experimentalmente e simulação pelo modelo da regra de mistura.	139
Figura 5.59 – Estrutura III fraturada mostrando as mantas tratadas de PA6/Pani em meio a matriz epoxídica.	140
Figura 5.60 - Curvas da tensão em função da deformação para estruturas de epóxi carregadas com as mantas tratadas. Neste caso, NC designa os nanocompositos de MWCNT com 0, 3, 5 e 10%v de MWCNT e tratados para a adsorção de MWCNT superficiais. Pani designa a blenda PA6/Pani também tratada.	140
Figura 5.61 – Tenacidade (área da curva $\sigma\varepsilon$) para as estruturas I e III.	142
Figura 5.62 – Corpos de prova para ensaio de resistência ao impacto IZOD.	143
Figura 5.63 – Energia de impacto em função da fração volumétrica de MWCNT para as estruturas tipo I e tipo III.	144
Figura 5.64 – Micrografia de MEV de amostra de estrutura compósita criofraturada. A amostra é composta por 15%v de mantas da PA6 e 0,25%v de MWCNT. Aumento de 1000x.	145
Figura 5.65 - Micrografias de MET de amostra de estrutura compósita. A amostra é composta por 0,25% (v/v) de MWCNT. (A) e (B): Regiões da amostra nas quais os MWCNT foram bem dispersos; (C) Aglomerados de MWCNT. Aumentos de 88.000X	146
Figura 5.66 - Micrografias de MEV de amostra de estrutura compósita de mantas da blenda PA6/Pani tratadas. (A) e (B): Nanofibras em meio a matriz epoxídica, aumentos 4000 e 8000 X, respectivamente; (C) MWCNT anexados às nanofibras na matriz epoxídica, aumento de 64000 X.	149

LISTA DE ABREVIAÇÕES

- ϕ - Fração volumétrica da nanocarga
- ϕ_c - Fração volumétrica na concentração de percolação
- δ_{max} - Valor máximo para distância de separação entre as fibras
- ϵ_0 - Permissividade elétrica do vácuo
- ϵ^* - Permissividade elétrica ou constante dielétrica complexa
- ϵ_r - Permissividade relativa ou constante dielétrica
- ϵ' Parte real da permissividade relativa
- ϵ'' Parte imaginária da permissividade relativa
- ρ - Resistividade elétrica
- σ - Condutividade elétrica
- σ_{AC} - Condutividade AC
- σ_{DC} - Condutividade DC
- σ_m - Condutividade elétrica do nanocompósito
- σ_h - Condutividade da nanocarga
- ω - Frequência angular da tensão senoidal aplicada.
- AC- Corrente alternada
- (AAP) - Alumina anódica porosa
- C_o - Capacitância
- CuNW- Nanofibras de Cobre
- DMF Dimetilformamida
- DSC Calorimetria diferencial de Varredura
- DC - Corrente contínua
- E- Campo elétrico
- FTIR Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- HIFP 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol
- MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MWCNT- Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas
- NPC- Nanocompósitos poliméricos condutores

- NTC- Nanotubos de Carbono
- PA6- Poliamida 6
- PAN - Poliacrilonitrila
- PAni- Polianilina
- PPy- Polipirrol
- PIC-Polímeros intrinsecamente condutores
- PVDF- Poli (fluoreto de polivinilideno)
- S.R. - Solvente residual
- SWCNT - Nanotubos de Carbono de parede única
- T - Temperatura
- t - Tempo
- $\tan \delta$ - Fator de perdas ou dissipação
- T_{evap} - Temperatura de evaporação
- T_g - Temperatura de Transição Vítrea
- TGA - Análise termogravimétrica
- T_m - Temperatura de fusão cristalina
- UV - Espectroscopia do ultravioleta
- $\langle V_{\text{ex}} \rangle$ - Volume excluído médio de uma partícula com orientação aleatória
- V_{ex} - Volume excluído
- V - Volume da partícula
- V_e - Volume excluído associado a partícula.

1. INTRODUÇÃO

Na última década ficou claro que a incorporação de nanopartículas em matrizes poliméricas pode melhorar substancialmente a estabilidade e as propriedades em geral dos polímeros. Quando nanocargas como os nanotubos de carbono (NC) ou as nanofibras metálicas, materiais tipicamente condutores elétricos, são introduzidas em matrizes poliméricas têm-se nanocompósitos poliméricos com uma combinação única de propriedades mecânicas e elétricas. O resultado são materiais com enorme potencial para serem aplicados em sistemas para condução e para a dissipação de cargas elétricas estáticas. Estes materiais tem aberto uma atrativa rota para a obtenção de novos dispositivos ou otimização e redução das dimensões daqueles já existentes, que vem sendo utilizados em inúmeras aplicações eletrônicas, aeroespaciais e biomédicas [1-7].

Resinas termofixas epoxídicas têm sido largamente empregadas como matrizes de compósitos e, mais recentemente, dos nanocompósitos, sobretudo em aplicações eletrônicas e aeroespaciais, devido as suas boas propriedades mecânicas, resistência térmica e a solventes. Nanocompósitos de matriz epoxídica podem ser obtidos e processados utilizando técnicas parecidas com aquelas empregadas em compósitos poliméricos convencionais, o que os torna extremamente atrativos em termos de investimentos. A baixa viscosidade inerente destas resinas antes da cura facilita o processo de incorporação e de dispersão de nanoreforços como os NC [7-9].

Entretanto, existem ainda inúmeras limitações para a produção desta nova classe de materiais. O desempenho mecânico e o efeito de condução elétrica são fortemente dependentes de uma boa dispersão e interação entre as nanocargas e as matrizes poliméricas; o que tem se tornado um dos maiores desafios científicos e tecnológicos na pesquisa de nanocompósitos condutores. Nanocargas exibem uma elevada área superficial, o que resulta em uma grande tendência à formação de aglomerados e, por consequência, em maiores dificuldades no processamento [3]. O resultado é o de que as propriedades reais de nanocompósitos são, na maioria das vezes, bastante inferiores às teóricas. Outra limitação à aplicação destes materiais é a de que

após a cura o epóxi exibe uma inerente fragilidade e baixa resistência ao impacto, as quais podem ser ainda mais pioradas devido à presença de aglomerados de nanocargas [7, 10, 12, 13].

Muitas formas para solucionar os clássicos problemas de nanocompósitos tem sido propostas entre elas, o processo de eletrofiação vem sendo amplamente estudado e bem documentado devido à possibilidade de obtenção de reforços fibrosos com diâmetros entre 5 a 500nm. Termoplásticos como o PVDF e a PA6 podem ser facilmente eletrofiados para formar nanofibras com boas propriedades mecânicas. Os diâmetros nanométricos associados a poros com as mesmas dimensões resultam em uma elevada área superficial e em uma elevada razão de aspecto, o que pode melhorar substancialmente a interação com as matrizes. Estas nanofibras já têm sido aplicadas em sistema de filtração, suturas cirúrgicas, suportes para crescimentos de células e como reforços de matrizes poliméricas [2]. A eletrofiação oferece ainda outra interessante possibilidade: a de produzir nanocompósitos híbridos de nanofibras poliméricas com nanocargas condutoras como os NC, as CuNW ou com matrizes de polímeros condutores como a Polianilina (Pani) [4]. A idéia de dispersar nanocargas condutoras em uma matriz nanofibrilica através da eletrofiação, para formar nanocompósitos híbridos, tem se mostrado promissora por possibilitar o alinhamento das nanocargas ao longo do eixo das nanofibras. Do ponto de vista mecânico, a elevada área dos reforços nanoparticulados e a elevada orientação advinda da eletrofiação podem melhorar significativamente as propriedades mecânicas e elétricas [3, 7]. Além disso é possível submeter as mantas eletrofiadas a tratamentos posteriores para a adsorção de outros nanomateriais nas superfícies das nanofibras, como os próprios NC. A utilização destas nanoestruturas em associação com a resina epoxidica para formar nanocompositos ainda mostrava-se como um campo de pesquisa ainda inexplorado e bastante promissor.

1 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho de mestrado foram o de produzir e avaliar a resistividade elétrica e propriedades mecânicas de estruturas de nanocompósitos híbridos para serem aplicadas em dispositivos condutores e para dissipação de cargas elétricas estáticas. Dois tipos de nanocargas foram utilizados: nanocargas condutoras (MWCNT ou CuNW) e nanofibras poliméricas eletrofiadas, ambos em uma matriz de resina epóxi DGEBA. Foram utilizadas três rotas para a produção das estruturas híbridas e tais rotas foram comparadas em termos da estrutura e das propriedades finais obtidas.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais Condutores

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

$$U = Re i \quad (3.1)$$

Onde, Re representa a resistência à passagem de corrente oferecida pelo material.

Para materiais com comportamento Ôhmico a resistência é uma constante. Para materiais com comportamento não Ôhmico a resistência é variável. Contudo em qualquer um dos casos, uma corrente elétrica surge quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois pontos do material conforma ilustra a figura 3.1.

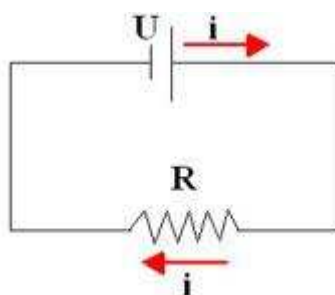


Figura 3.1 – Representação esquemática de um circuito elétrico simples. A aplicação de uma diferença de potencial U através de uma fonte de tensão a um material condutor de resistência Re faz surgir a corrente elétrica i .

Re depende da configuração do material e está relacionado à geometria da amostra pela segunda lei de Ohm:

$$Re = \rho l/A \quad (3.2)$$

Onde l representa a distância entre os dois pontos onde é medida a voltagem, A representa a área de seção perpendicular à direção da corrente e ρ é uma propriedade do material, a resistividade elétrica a qual representa a resistência oferecida pelo material à passagem de corrente elétrica.

A condutividade elétrica (σ) é definida matematicamente como o inverso da resistividade:

$$\sigma = 1/\rho \quad (3.3)$$

Os materiais sólidos exibem uma faixa elevada de resistividades ou condutividades elétricas, se estendendo ao longo de 27 ordens de grandeza; provavelmente nenhuma outra propriedade física experimenta tamanha amplitude de variação. De fato, uma forma de se classificar os materiais sólidos é de acordo com a facilidade com a qual eles conduzem a corrente elétrica; dentro deste esquema de classificação existem três grupos principais: os condutores, semicondutores e isolantes [12]. Valores típicos de condutividade para polímeros estão entre 10^{-13} e 10^{-17} S/cm, sendo estes materiais tipicamente isolantes. Em contraste à condutividade de cargas de carbono que pode estar entre 10^2 e 10^5 S/cm. Para um metal como o cobre a condutividade é tipicamente da ordem de 10^6 S/cm. Nestes casos, tanto as cargas de carbono e o cobre são materiais tipicamente condutores [6, 8, 10].

3.1.1 Materiais para Dissipação de Cargas Estáticas

Em inúmeras situações práticas cargas elétricas estáticas podem ser geradas devido ao efeito de atrito e de fricção entre materiais sólidos ou destes com fluidos externos, por exemplo, em componentes de máquinas que se movimentam de forma contínua e/ou cíclica, em circuitos, o atrito causado pelo ar em aeronaves, entre outras. Nestas situações, regiões dos materiais eletrizados por atrito tornam-se progressivamente carregadas e passam a se comportar como capacitores. Na medida em que mais cargas se acumulam, a resistência dielétrica do meio pode ser vencida resultando em descargas na forma de correntes elétricas. Tais correntes são indesejáveis e podem ser extremamente prejudiciais, pois podem danificar circuitos e microcircuitos elétricos ou mesmo fornecer a energia de ativação para o início de incêndios e

explosões, se materiais inflamáveis estiverem nas vizinhanças. Para prevenir tais situações, torna-se necessário, para estas aplicações, a utilização de materiais capazes de dissipar cargas estáticas. Tais materiais apresentam caminhos de condução pelos quais tais cargas em excesso podem escoar evitando o seu acúmulo e, por consequência, seus prejuízos potenciais [1, 6, 8]. Os esquemas ilustrados pela figura 3.2 abaixo mostram como cargas estáticas são geradas (A), podendo se acumular (B) ou ser dissipadas (C), dependendo do material. Os materiais mais adequados à dissipação de cargas estáticas são aqueles com valores de condutividade entre 10 e 10^{-5} S/m [10].

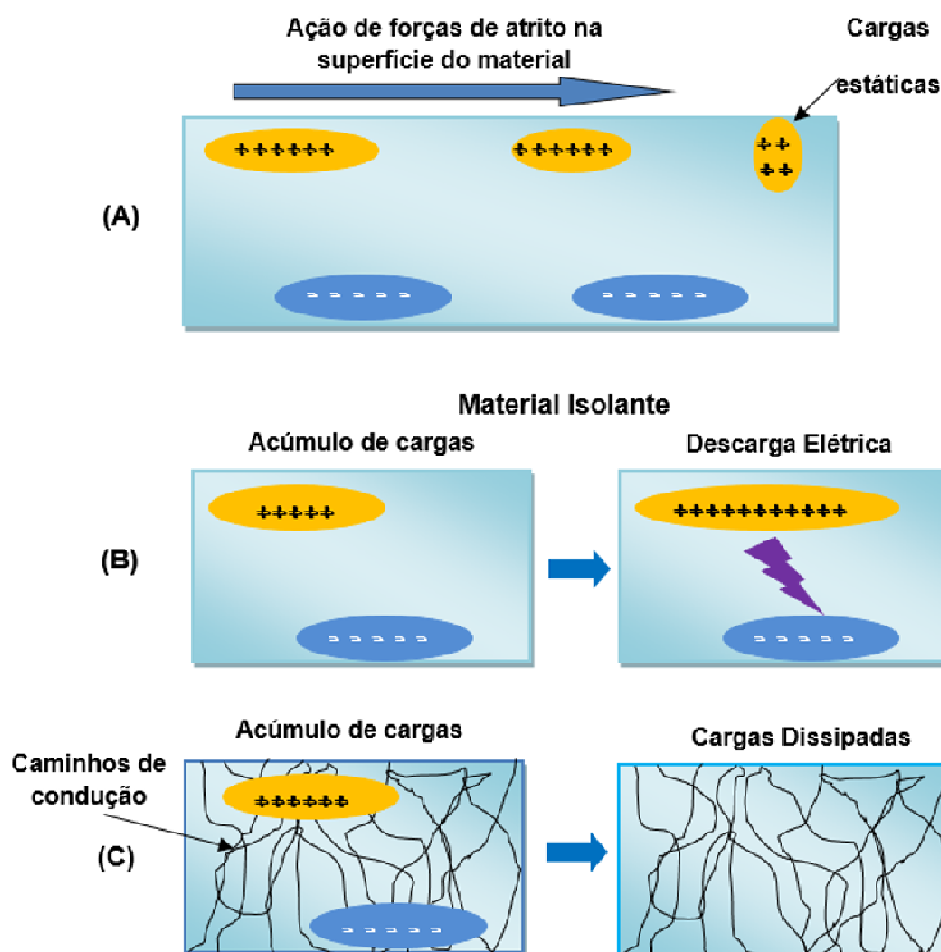


Figura 3.2 – (A) Ilustração esquemática de como cargas estáticas são geradas na superfície do material. (B) Acúmulo de cargas em material isolante com possíveis riscos de descargas. (C) Material com caminhos de condução para dissipação das cargas estáticas.

3.1.2 Nanocompósitos Poliméricos Condutores

Nanocompósitos poliméricos condutores elétricos podem ser obtidos quando matrizes de polímeros condutores ou nanocargas condutoras são utilizadas, como os NC e as CuNW. O resultado são materiais de elevado desempenho mecânico com potencial para conduzir eletricidade [5-7]. O uso de nanocompósitos condutores é amplo, podem ser empregados como sensores piezelétricos, sistemas de descarga elétrica, radares, sistemas de dissipação eletrostática, escudos contra interferência eletromagnética, entre outros [3, 6].

Compósitos podem ser definidos como materiais conjugados multifásicos, ou seja, são constituídos por frações físico-químicas ou fases com propriedades distintas e unidas entre si através de suas interfaces. Geralmente, as propriedades destes materiais são o resultado da contribuição ponderada das propriedades de cada uma de suas fases constituintes e das características físico-químicas das interfaces. Compósitos poliméricos são, tipicamente, constituídos por duas frações principais: a matriz polimérica e os reforços. De maneira geral, em termos de propriedades mecânicas, as matrizes poliméricas são fases de maior tenacidade e de menor rigidez elástica. Os reforços, por outro lado, apresentam elevada rigidez e menor tenacidade e, deste modo, devem suportar a maior parte da carga mecânica ou tensão aplicada ao sistema compósito durante as típicas solicitações mecânicas de serviço (tração, compressão, impacto, fadiga). A função da matriz polimérica é a de transmitir e distribuir as tensões para as partículas de reforço. Este é o princípio básico que determina a eficiência mecânica de compósitos poliméricos, desde que a adesão interfacial polímero-reforço seja mantida integralmente. Estes materiais conjugados vêm sendo fabricados comercialmente para vários segmentos da indústria, tais como em componentes aeroespaciais, automobilísticos e para fins militares [8, 9, 12, 13].

Nos compósitos convencionais, reforços como fibras de carbono e fibra de vidro são geralmente utilizados em uma escala micrométrica, como reforço orgânico ou inorgânico, em vários sistemas poliméricos. Nanocompósitos poliméricos pertencem a uma nova classe de materiais compósitos reforçados com fibras ou partículas que possuem pelo menos uma das dimensões na

ordem de nanômetros e que estão bem dispersas e distribuídas na matriz polimérica. Quando além da carga nanométrica é introduzido outro tipo de reforço nanoparticulado tem-se nanocompósitos híbridos [3]. As dimensões nanométricas dos reforços fazem com que a interação interfacial entre as fases seja mais acentuada resultando em uma melhoria geral das propriedades em relação aos materiais convencionais [1].

3.1.3 Nanocompósitos para Dissipação de Cargas Estáticas

Nanocompósitos poliméricos condutores tem se mostrado extremamente interessantes para serem aplicados em dispositivos para dissipação de cargas estáticas, pois exibem baixas densidades, elevada resistência específica (resistência mecânica/área de seção transversal da peça) e, sobretudo, maior eficiência dissipativa. A maior eficiência dos nanomateriais pode ser entendida ao se pensar no conceito de densidade de corrente. As equações (3.4) e (3.5) definem a densidade de corrente J como a razão entre a intensidade de corrente e a área de seção transversal pela qual esta escoar, sendo, portanto, a intensidade de corrente total I a integral da densidade de corrente em relação à área.

$$J = i/A \quad (3.4)$$

$$I = \int_A J dA \quad (3.5)$$

Devido à estrutura de nanorede percolada do material, a área para escoamento das cargas é elevada fazendo com que a densidade de corrente J seja significativamente menor, evitando, desta forma, sobrecargas e possíveis descargas. O processo dissipativo torna-se, portanto, muito mais eficiente para os nanomateriais fazendo com que as cargas sejam continuamente dissipadas, evitando o seu acúmulo e, por consequência, seus prejuízos e riscos potenciais [1,7,8]. A figura 3.3 mostra uma micrografia típica de um nanocompósito condutor de Poliestireno (PS)/NC utilizado para dissipação de cargas estáticas em veículos espaciais da NASA. O diagrama da figura 3.4 abaixo mostra as

faixas típicas de resistividades elétricas de metais e cargas de carbono, materiais tipicamente condutores (baixas resistividades), e de polímeros que representam o outro extremo, ou seja, materiais tipicamente isolantes (elevadas resistividades). A partir da mistura destes extremos têm-se materiais com valores de condutividade intermediários que abrangem um enorme espectro de aplicações práticas.

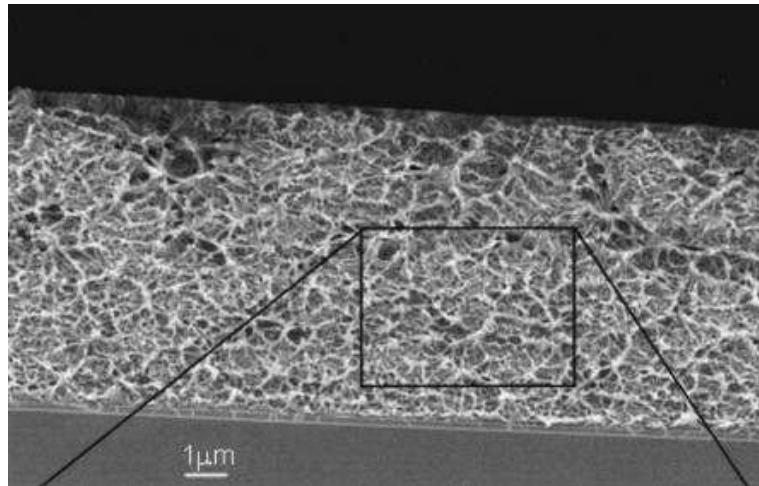


Figura 3.3 - MEV da seção transversal de uma amostra de nanocompósito de PS/NC utilizado no revestimento externo de aeronaves para dissipação de cargas estáticas geradas pelo atrito do veículo com o ar. Os inúmeros caminhos de condução criados pelos NC ao longo de toda a estrutura permitem o fácil escoamento de cargas acumuladas [1].

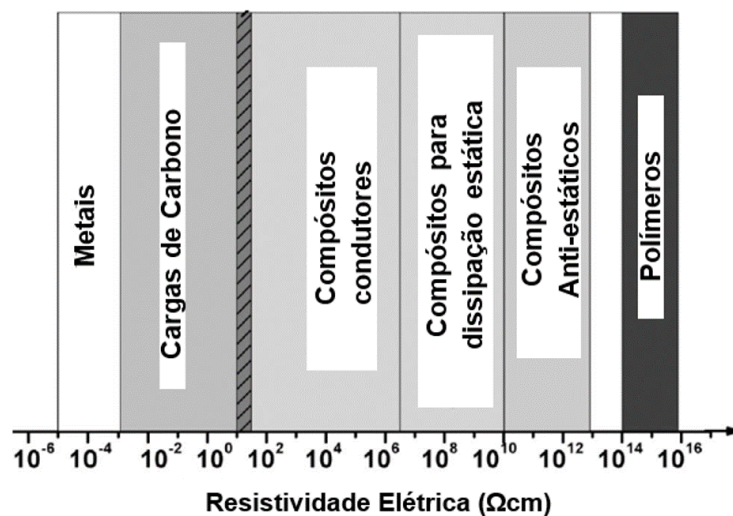


Figura 3.4 - Diagrama com os valores típicos de resistividade elétrica para cada faixa de aplicação [1, 10].

3.1.4 Nanocargas Condutoras

3.1.4.1 Nanotubos de Carbono

Em 1991 demonstrou-se a existência de uma nova forma elementar de carbono, os nanotubos. Nanotubos de carbono são materiais condutores elétricos cuja estrutura consiste de longos cilindros formados por átomos de carbono ligados covalentemente em uma rede hexagonal com diâmetro da ordem de nanômetros e comprimento da ordem de micrômetros. A figura 3.5 ilustra como um NC é formado a partir de um plano de átomos de carbono (grafeno). Os NC tornaram-se extremamente atrativos como fase de reforço para produzir materiais compósitos de matrizes poliméricas com propriedades mecânicas, elétricas e térmicas aperfeiçoadas [14-15, 17-19].

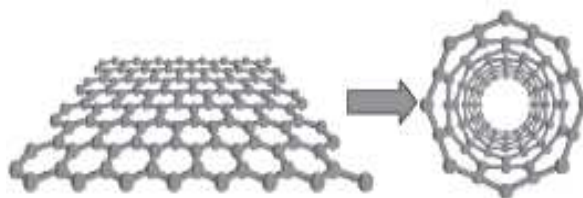
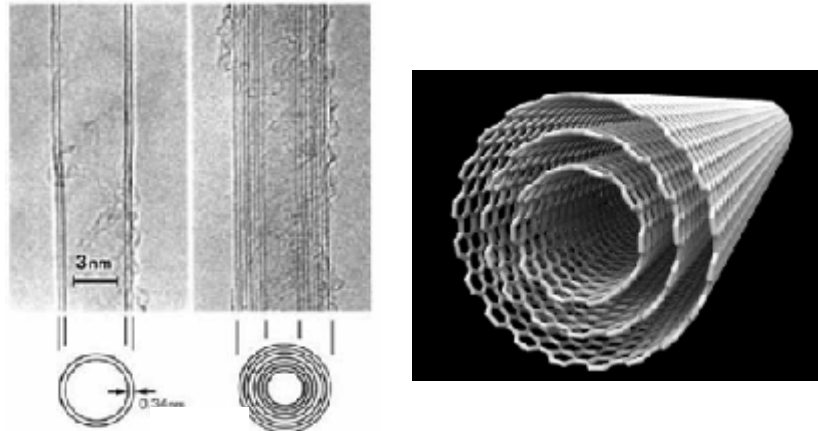


Figura 3.5 - Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir da folha de grafeno [18].

Nanocompósitos modificados com NC podem exibir extraordinárias propriedades mecânicas devido à elevada razão de aspecto (razão entre comprimento L e diâmetro D) resistência e rigidez desta forma alotrópica de carbono [8, 18]. Os NC podem apresentar valores de até 1000 GPa para módulo elástico e até 150 GPa para resistência a ruptura, valores estes bem superiores ao do aço [8]. Para o desempenho mecânico, a dispersão uniforme e a adesão interfacial aparecem como fatores chave. Do ponto de vista estrutural os NC podem ser de dois tipos: (i) nanotubos de parede simples (SWCNT), que são formados por um único cilindro de grafite; e (ii) nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT), formados por cilindros concêntricos de grafite, espaçados por aproximadamente 0,34 nm um do outro [8,15-21]. Nas Figuras 3.6 (a), têm-se imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de MWCNT e em (b) uma ilustração esquemática de um MWCNT. A tabela 3.1 mostra algumas propriedades físicas dos MWCNT.



Figuras 3.6 – (a) Image TEM de MWCNTs. (b) Representação de um MWCNT [5,8].

Tabela 3.1 - Propriedades Físicas dos MWCNTs [8]

<i>Propriedades</i>	<i>MWCNT</i>
Densidade	1.8 g/cm ³ (teórica)
Módulo elástico	0.3–1 TPa (teórico)
Resistência a tração	10–60 GPa (teórico)
Condutividade	10 ⁵ S/cm
Condutividade térmica	3000 W m ⁻¹ K ⁻¹

3.1.4.2 Nanofibras de Cobre

Nanofibras de cobre são nanocargas condutoras e apresentam uma elevada razão de aspecto (10-400) [6]. A figura 3.7 mostra micrografias obtidas por MEV CuNW. O processo de obtenção destes materiais consiste na eletrodeposição de cobre sobre um substrato poroso de óxido de alumina; o metal é depositado através da eletrolise com a aplicação de corrente alternada no sistema. Ao final da eletrodeposição o substrato é dissolvido e as nanofibras metálicas são liberadas. Este processo produz nanofibras com diâmetro médio de aproximadamente 25 nm e com até 1 µm de comprimento [16]. A tabela 3.2 ilustra algumas propriedades físicas do cobre.

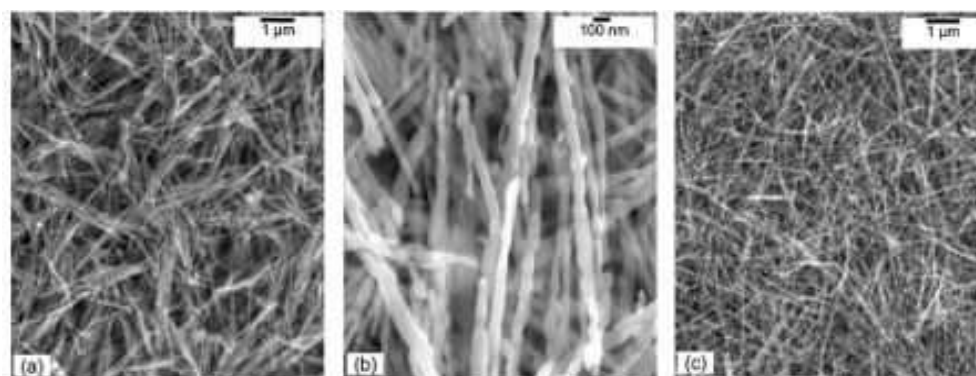


Figura 3.7 - Imagens obtidas por MEV de nanofibras de cobre obtidas por eletrodeposição utilizadas neste trabalho [5].

Tabela 3.2 - Propriedades Físicas do Cobre [12].

Propriedades	Cobre
Densidade	8,9 g/cm ³
Módulo elástico	110 GPa
Resistência a tração	200 MPa
Condutividade	10 ⁶ S/cm
Condutividade térmica	398 W m ⁻¹ K ⁻¹

3.2 Incorporação de Nanoreforços Condutores em Matrizes Poliméricas

3.2.1 Percolação Elétrica e Percolação Reológica

A percolação reológica refere-se ao sistema interconectado entre cadeias poliméricas e nanocargas. Para que seja atingido o limite de percolação reológica, a distância entre nanocargas deve ser menor que o raio de giro médio das cadeias poliméricas. A média de raio de giro das cadeias poliméricas no estado fundido é estimada ser maior que 10nm. Para que haja percolação reológica, as nanocargas devem estar interconectadas pelos novelos aleatórios das cadeias poliméricas, o que, conseqüentemente, restringe o movimento das cadeias levando a um comportamento de um sólido elástico [3].

Após a adição de certa quantidade de nanocargas condutoras elétricas em uma matriz polimérica, o nanocompósito (matriz polimérica + nanocargas elétricas) que não conduzia eletricidade, pode passar a conduzir; esta concentração crítica de carga é denominada limite de percolação elétrica. Neste ponto a resistividade do nanocompósito diminui várias ordens de grandeza como resultado da formação de uma rede contínua dentro da matriz polimérica, ou seja, um caminho por onde os elétrons podem fluir. O aumento da concentração de nanocargas acima do limite de percolação elétrica pouco afeta a condutividade final do nanocompósito, pois a condução será limitada pela condutividade intrínseca máxima da nanocarga [7, 15, 21-24]. A figura 3.8 ilustra os estágios de percolação de um nanocompósito genérico.

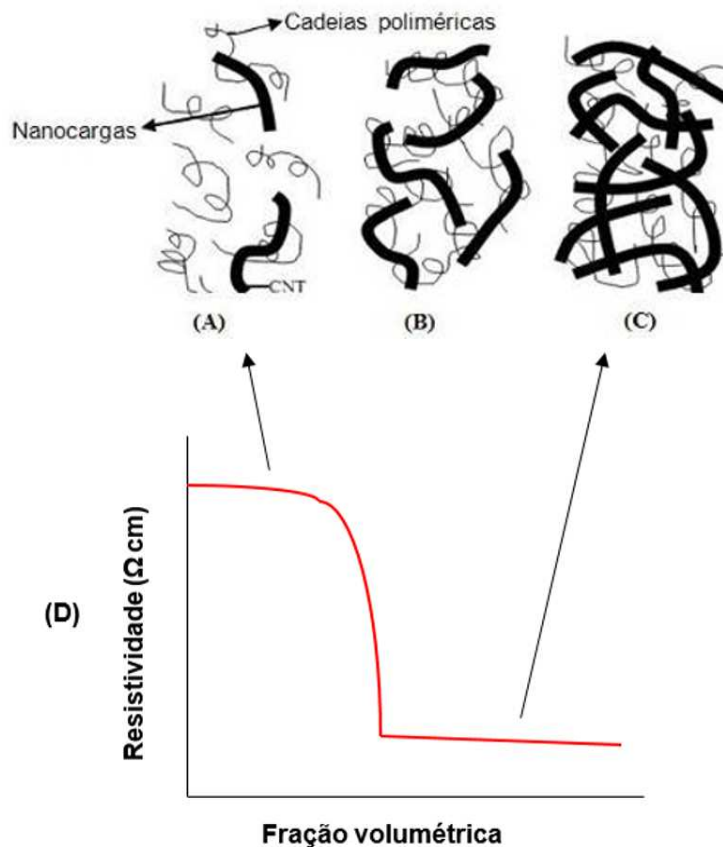


Figura 3.8 - Representação esquemática dos estágios de percolação: (A) não ocorre nenhum tipo de percolação, (B) ocorre percolação reológica e (C) a percolação elétrica (D) Comportamento de um nanocompósito carregado com carga condutora: para uma concentração abaixo do limite de percolação elétrica e para concentração acima do limite de percolação [15, 25].

3.2.1.1 Limite de Percolação: Variáveis Determinantes

O limite de percolação depende basicamente dos materiais (matriz polimérica e nanoreforços) e do processamento do nanocompósito.

3.2.1.1.1 Material

Em relação à matriz polimérica sabe-se que a tensão superficial, cristalinidade, polaridade e peso molecular são os que mais influem no limite de percolação. Com o aumento da tensão superficial do polímero a concentração necessária para a percolação elétrica tenderá a ser maior, pois quanto maior a tensão superficial do polímero menor será a tensão interfacial polímero/carga. A baixa tensão interfacial permite que toda a carga seja embebida pela matriz, resultando em uma melhor distribuição, logo uma quantidade maior de carga será necessária para que a rede percolada seja formada. Em relação a cristalinidade, alguns trabalhos relatam que polímeros semi-cristalinos apresentam vantagens em relação aos amorfos, pois as nanocargas são ejetadas das lamelas cristalinas durante a cristalização, como consequência ocorre uma maior concentração de carga na região amorfa aumentando a probabilidade de contato entre as nanocargas, e portanto, aumentando a probabilidade de que a percolação elétrica ocorra. O tamanho das cadeias poliméricas afeta o limite de percolação aumentando-o. À medida que o peso molecular aumenta, as longas cadeias aumentam a distância entre as cargas, exigindo uma maior concentração de nanocarga para que a percolação seja atingida [26-30].

Com relação às cargas, os fatores mais importantes são: a condutividade inerente da carga e a razão de aspecto. Quanto maior a condutividade da carga, maior também tenderá a ser a condutividade do compósito resultante. Quanto maior a razão de aspecto menor tenderá a ser o limite de percolação, pois se torna mais fácil à formação de uma rede robusta e altamente entrelaçada quando uma das dimensões do sistema é muito maior em relação às demais [3,7].

3.2.1.1.2 Processamento

O método de processamento do nanocompósito afeta diretamente a distribuição, dispersão, orientação e a razão de aspecto das nanopartículas. A figura 3.9 mostra possíveis disposições dos NC ou das CuNW na matriz polimérica decorrentes das condições de processamento. Em (A) tem-se pobres distribuição e dispersão. Em (B) uma boa distribuição e pobre dispersão. Em (C) têm-se uma boa dispersão e pobre distribuição. Do ponto de vista mecânico o arranjo exibido por (D), ou seja, boa distribuição e boa dispersão é mais favorável por maximizar a interação entre reforços e matriz polimérica, o que resulta em uma maior eficiência de reforçamento através de uma melhor transferência de tensão entre carga e matriz. Além disso, aglomerados podem atuar como pontos concentradores de tensão. Por outro lado, do ponto de vista da percolação elétrica, o arranjo (C) pode ser mais interessante por favorecer a formação de caminhos de condução ao longo da matriz polimérica necessitando para isso de menores concentrações de nanocarga [25].

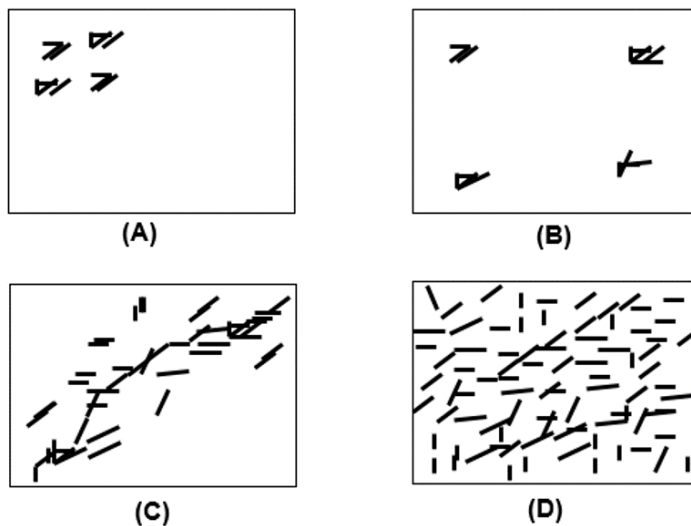


Figura 3.9 - Possíveis disposições das nanofibras metálicas e/ou nanotubos de carbono na matriz polimérica.

Durante o processamento dos nanocompósitos, a distribuição está mais relacionada aos perfis de velocidade estabelecidos durante os processos de

mistura, isto é, os campos de fluxo. Já a dispersão está mais relacionada as forças de cisalhamento e de erosão sobre os aglomerados.

Uma maior orientação das cargas aumenta a possibilidade de contato entre estas diminuindo a concentração de percolação. A eletrofiação, por exemplo, é um processo que se destaca por proporcionar boa dispersão das nanocargas, visto que a dispersão é realizada em solução; além disso, o processo induz alinhamento das nanocargas na matriz, Isso ocorre porque nanofibras eletrofiadas apresentam grande predominância de uma das dimensões com elevadíssimos valores da razão comprimento/diâmetro (L/D). Desta maneira, através da eletrofiação há uma tendência maior do arranjo exibido por (C) necessitando de menores concentrações para que a percolação seja atingida. Um arranjo próximo aquele exibido por B poderia ser atingido através do uso de surfactantes.

Processos que não agridam a nanocarga, diminuindo seu comprimento e, portanto, a sua razão de aspecto, resultam em melhores valores de condutividade; no caso das CuNW o processamento a temperatura ambiente e na ausência de oxigênio é preferido, pois altas temperaturas combinadas com a presença de oxigênio resultam na oxidação das CuNW, e portanto ocorre perda de suas propriedades elétricas [6, 16].

3.2.1.2 Estimativa Teórica do Limite de Percolação Elétrica

A teoria de volume excluído tem sido o método mais utilizado para estimar o limite de percolação em nanocompósitos contendo nanopartículas não esféricas estatisticamente dispersas em uma matriz isolante. Este conceito é baseado na ideia de que o limite de percolação elétrica não está relacionado com o volume real das nanopartículas, mas sim com o volume ao redor da carga no qual o centro de gravidade de outra partícula de formato similar à primeira não pode penetrar [30-32]. Para cilindros aleatoriamente orientados o limite de percolação elétrica ϕ_c pode ser calculado a partir de:

$$\phi_c \approx \frac{D}{2L} [7, 27] \quad (3.6)$$

Os valores teóricos podem ser comparados aos resultados obtidos experimentalmente. Normalmente os dados de condutividade elétrica de nanocompósitos para concentrações acima da concentração de percolação tem a seguinte relação (3.7) com a concentração de percolação ϕ_c derivada da teoria de percolação:

$$\sigma \propto (\phi - \phi_c)^t \text{ para } \phi \geq \phi_c \quad (3.7)$$

Onde ϕ é a fração volumétrica e t o expoente crítico que está relacionado à dimensionalidade do sistema. Para sistemas em 3 dimensões t se aproxima de 1,9 [33]. Para sistemas carregados com fibras com elevada razão de aspecto como os NC o valor de t encontrado na literatura é próximo de 3 [34].

3.2.2 Dispersão de Nanocargas em Matrizes Poliméricas

O emprego de baixos teores de nanocargas, geralmente abaixo de 1% m/m, em matrizes poliméricas pode produzir nanocompósitos com propriedades melhoradas. No entanto, o efeito de reforço tem se mostrado, muitas vezes, bem abaixo do esperado. Estas discrepâncias observadas são atribuídas à má dispersão e distribuição das nanocargas na matriz e à ineficiente transferência de tensão na interface nanocarga/matriz [6].

Partículas em escala nanométrica exibem uma grande área superficial. Esta superfície age como uma interface para a transferência de tensão, mas também é responsável pela forte tendência de aglomeração provocada pelas interações van der Waals entre as superfícies [35]. Ao mesmo tempo, quando na forma de fibras, as partículas, devido ao seu longo comprimento, podem entrelaçar-se formando uma densa e robusta rede, dificultando a sua incorporação em nanocompósitos [6, 7]. A elevada viscoelasticidade da maioria das matrizes poliméricas também é apontada como um dos fatores agravantes para a pobre dispersão. Por esta razão, elevadas temperatura e tensões de cisalhamento devem ser aplicadas, durante o processo de mistura, para

garantir uma eficiente molhabilidade, quebra de aglomerados e distribuição homogênea das nanopartículas [6, 15].

Para uma exploração eficiente das propriedades das nanocargas, estas devem ser dispersas e homogêneas distribuídas na matriz polimérica. Alguns métodos eficientes para promover a dispersão têm sido estudados, como mistura sob alta taxa de deformação, sonificação usando sonda de alta energia, moagem, uso de surfactantes e solventes, polimerização “in situ” de monômeros na presença de nanocargas e funcionalização química. O uso de matrizes termofixas também pode melhorar a dispersão e distribuição das nanocargas, já que estas matrizes apresentam baixa viscoelasticidade antes da cura [36].

3.2.3 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

A modificação química de funcionalização de NC tem sido utilizada como uma forma de ampliar o espectro de aplicação destes materiais na nanotecnologia. Moléculas quimicamente ligadas aos NC podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos nanotubos com matrizes poliméricas, sobretudo, com as matrizes polares, facilitando assim a dispersão destas nanocargas e também conduzindo a melhoria da interface matriz/nanoreforço em nanocompósitos [37]. Através da funcionalização dos NC podem-se modificar drasticamente importantes propriedades destes materiais, como a solubilidade, reatividade e propriedades eletrônicas. Logo, a funcionalização dos NC está diretamente relacionada com as aplicações desejadas para esses sistemas. [6, 38-41].

Entre os vários grupos usados para funcionalização destaca-se o grupo carboxílico considerado grupo padrão para este tipo de proposta [37]. Este fato é devido ao átomo de carbono do COOH ligar-se covalentemente com os átomos C do tubo, tornando fácil a remoção do grupo OH usando um agente acoplador (cloreto de tionila, por exemplo), podendo-se anexar outros grupos ou moléculas. Os grupos carboxílicos ligados aos nanotubos originam-se de defeitos induzidos. Quando os NC são sonificados na presença de agentes oxidantes fortes como ácido nítrico (HNO_3) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou uma

mistura de ambos, os nanotubos podem ser funcionalizados com grupamentos carboxílicos e tornam-se aptos para a realização de reações químicas posteriores [38]. A carboxilação dos NC em solução ácida é ilustrada na figura esquemática 3.10.

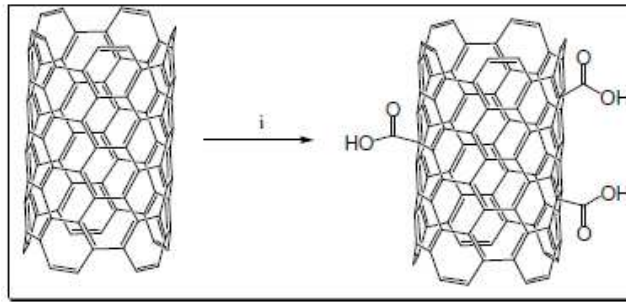


Figura 3.10 – Inserção de grupos caoboxílicos nos NC através do tratamento de oxidação em ácidos. $i := \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$ [39].

3.3 Resinas Termofixas Epoxídicas

Polímeros termofixos ou termorrígidos são materiais cuja rigidez elástica praticamente não se altera dentro de uma grande faixa de temperaturas. Com a elevação da temperatura, diferentemente dos termoplásticos, os termorrígidos não amolecem e fundem, mas se decompõem devido a processos degradativos. Os termofixos são formados a partir de reações de polimerização de monômeros com funcionalidade superior a dois. As moléculas se ligam, crescem e se ramificam formando uma rede macromolecular tridimensional, covalentemente ligada e com alta densidade de ligações cruzadas. Este processo de conversão de um líquido viscoso, solúvel e de baixo peso molecular em um sólido elástico, de elevadíssima massa molecular, infusível e insolúvel é chamado de cura do termofixo [8].

Elevada rigidez elástica, resistência mecânica, resistência ao calor e a solventes são os principais atributos que levam a seleção destes materiais para fins de projetos em aplicações práticas. As resinas epoxídicas têm sido largamente empregadas como matrizes de diversos materiais avançados de uso aeroespacial e na indústria eletrônica [9,6]. Foram introduzidas no

mercado após a Segunda Guerra Mundial e podem ser consideradas como um avanço tecnológico sobre as resinas fenólicas e de poliéster.

3.3.1 Estrutura Química e Cura da Resina DGEBA

As resinas epoxídicas se caracterizam pela presença de grupamentos epoxídicos na molécula, também chamados anéis de oxirano. Cerca de 90% da resina epoxídica comercial é preparada a partir de bisfenol A (2,2-bis (4-hidroxifenil propano) e epicloridrina (1-cloro-2,3-epoxi propano) [42]. Esta reação produz a resina diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA). Na figura 3.11 podem ser vistos, em (A) o grupo químico epóxi (advindo da epicloridrina), e em (B) a estrutura da resina DGEBA antes da cura [43].

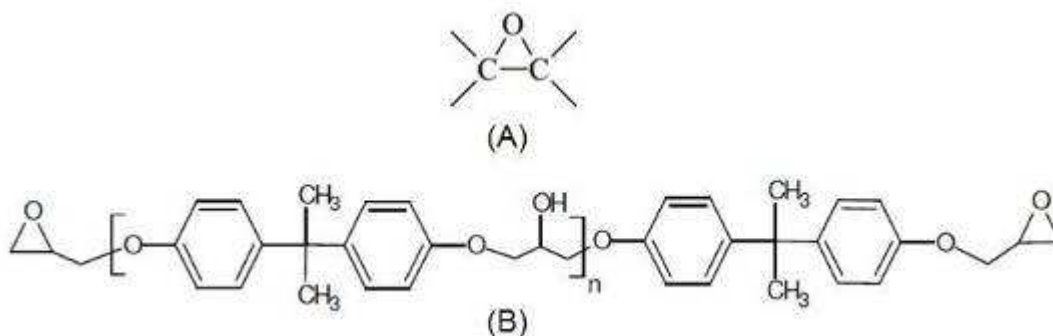


Figura 3.11 - (A): Grupo funcional epóxi, (B): Estrutura química do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) [42]

As resinas epóxi não podem ser curadas a uma velocidade razoável, pela aplicação de calor somente. Torna-se necessário o uso de agentes de cura; estes podem ser classificados, em agentes de cura a frio e agentes de cura a quente. Para os primeiros, a polimerização se processa à temperatura ambiente de forma rápida. Os principais agentes de cura são as aminas alifáticas. Na cura a quente encontram-se os anidridos e as aminas aromáticas, que apresentam menor reatividade e, por isso, a polimerização só ocorre a altas temperaturas, que para sistemas epoxídicos variam de 120 a 250°C [44, 45].

As aminas primárias e secundárias são os agentes de cura mais utilizados para a cura de resinas epóxi DGEBA. As aminas apresentam baixa viscosidade e alta reatividade. A reação de um grupo epóxi com uma amina

primária inicialmente produz um álcool secundário e uma amina secundária. Esta amina, por sua vez, reage com um grupo epóxi produzindo uma amina terciária e outra hidroxila secundária. A cura inicial com uma amina secundária produz uma amina terciária e um álcool secundário. Nenhuma reação competitiva é detectada entre um grupo hidroxila secundário da cadeia da resina epóxi e um grupo epóxi gerando um éter, desde que a razão epóxi/amina seja estequiométrica ou com excesso de amina. Entretanto, com excesso de epóxi, os grupos hidroxila secundários, formados gradualmente, reagirão com os grupos epóxi [46, 47]. Reações com aminas são ilustradas na Figura 3.12.

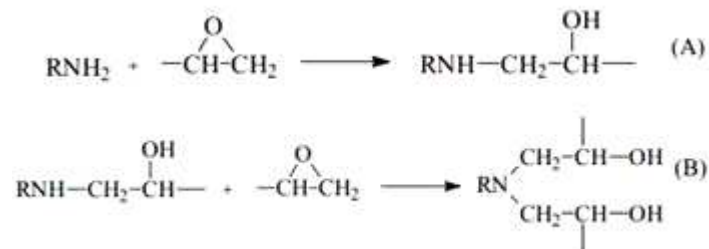


Figura 3.12 – Reação dos grupos epóxi com: (A) aminas primárias e (B) secundárias [46]

Os grupos polares permitem que estas resinas possuam excelente capacidade de adesão a muitas superfícies. Apresentam: boa impregnação para com fibras de reforço, estabilidade dimensional, excelente aderência a uma vasta gama de substratos, baixa contração na cura, boa resistência térmica, à abrasão, excelente resistência química, a bases e solventes orgânicos [48].

O processo de cura do epóxi é termicamente ativado, ou seja, sofre grande influência da temperatura, o que torna essencial o estudo da cinética de cura para determinar as melhores condições de processamento no que se refere ao tempo e a temperatura. O mecanismo de cura das resinas epóxi é um dos mais estudados, e a técnica mais utilizada no estudo do comportamento cinético destas resinas é o DSC. Por meio desta técnica podem ser estudados perfis de cura de sistemas reagentes, Tg e a determinação das melhores condições de preparação de compósitos.

Utilizando-se o método isotérmico é possível avaliar a cinética da reação. Nos cálculos considera-se uma reação de ordem n, para a qual se aplica o modelo proposto por Borchardt and Daniels, representado pela equação (3.8) [47]:

$$\frac{d\alpha_c}{dt} = k(1 - \alpha_c)^n \quad (3.8)$$

Onde:

α_c : grau de conversão que corresponde ao número de mols consumidos de um dos reagentes

k: constante da reação

n: ordem da reação

A constante k possui uma relação de Arrhenius com a temperatura da reação:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (3.9)$$

Onde:

k_0 : constante

E_a : energia de ativação, J/mol

T: temperatura em K

R: constante dos gases (8,31 J/molK)

Se ambas as equações são colocadas na forma logarítmica têm-se:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln k + n \ln(1 - \alpha_c) \quad (3.10) \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3.11)$$

A partir destas relações podem ser determinados n e E_a . Como a constante de velocidade da reação é função da temperatura, os cálculos dos parâmetros cinéticos necessitam de, no mínimo, três varreduras a temperaturas constantes (isotermas de cura). Primeiramente, uma varredura dinâmica deve ser obtida para se obter as temperaturas mais adequadas em que devem ser obtidas as isotermas, além de fornecer o valor do calor de reação total, ΔH_0 , necessário nos cálculos. O ensaio pode ser feito com taxa

de aquecimento entre 5 e 10°C/min. As temperaturas das isotermas são selecionadas com intervalos de 10 a 20°C entre as temperaturas inicial de cura e correspondente ao pico [49].

3.3.2 Resistência ao Impacto do Epóxi

Desde o seu surgimento, no início do século XX, a resina epóxi notabilizou-se pelas suas excelentes propriedades mecânicas. No entanto, apresentava-se bastante frágil e susceptível ao surgimento de microtrincas. A partir deste comportamento, iniciou-se um grande investimento em pesquisa tecnológica visando a tenacificação desta resina sem prejuízo significativo de suas propriedades termomecânicas. Vários métodos foram propostos para este fim. O método mais comum envolve a adição de um sistema de uma segunda fase polimérica que forme uma fase separada depois da cura. Os mais tradicionais modificadores são as borrachas de copolímero butadieno-acrilonitrila funcionalizadas com grupos carboxílicos (CTBNs) [9].

Vários modelos e mecanismos foram propostos para explicar a tenacificação de epóxi através da adição de uma segunda fase imiscível. Tais mecanismos ainda não estão completamente definidos, pois estes podem variar de sistema para sistema empregado para a tenacificação. Para muitos deles ainda não é conhecido se são as partículas ou a matriz epoxídica que absorvem a maior parte da energia de deformação, e no caso da absorção pela matriz, qual o mecanismo predominante. Neste sentido, têm-se dois mecanismos demonstrados:

i) A presença de partículas de uma segunda fase, que apresenta um módulo de elasticidade diferente da matriz, leva a uma concentração de tensões localizadas na interface e em torno das partículas. Estes altos níveis de tensões localizadas em microrregiões disparam mecanismos de microdeformação da matriz por meio de bandas de cisalhamento, que dissipam parte da energia de deformação, aumentando a energia necessária para a fratura.

ii) O outro mecanismo refere-se a cavitação em torno das partículas da segunda fase. Na frente da trinca existe um estado triaxial de tensões, que leva

a um estado de deformação plana e a tensões dilatacionais. A dilatação causa a formação de vazios nas partículas ou nas interfaces. Uma vez formados, estes vazios crescem ligeiramente dissipando parte da energia deformacional. Mas a parcela mais significativa se deve ao fato de cada vazio formado aumentar grandemente a intensidade do primeiro mecanismo por bandas de cisalhamento.

Em conjunto com estes mecanismos microdeformacionais da matriz, as partículas da segunda fase também absorvem boa parte da energia de fratura, pois se deformam e podem interagir com as microtrincas formadas de forma a dificultar ou inibir o seu crescimento através da deflexão das mesmas, alteração de passo e formação de pontes [8-10]. Estas interações entre as partículas e as microtrincas em crescimento dependem de cada sistema e podem ser identificadas através de MEV da superfície de fratura.

Existe um conjunto de características da matriz e das partículas que influenciam diretamente na tenacificação. Em relação a matriz epoxídica, sabe-se que quanto maior o peso molecular entre ligações cruzadas (M_c) resultantes do processo de cura, mais tenacificável será o material. Finch et al. [49] observaram que um aumento em M_c produz um pequeno aumento na energia de fratura para o epóxi não modificado e um dramático aumento para o epóxi tenacificado com partículas de borracha CTBN. Segundo estes autores, um aumento na ductilidade da matriz, devido ao aumento de M_c , aumenta a intensidade dos processos microdeformacionais a partir das partículas de borracha, ou seja, bandas de cisalhamento são iniciadas com maior facilidade. Ainda em relação à matriz epoxídica, quanto menor a temperatura de transição vítrea (T_g), maior será a mobilidade molecular facilitando os mecanismos microdeformacionais da matriz na presença de partículas de uma segunda fase [8].

Em relação às partículas, o efeito de tenacificação aumenta com a fração volumétrica destas. A compatibilidade e a adesão interfacial aparecem como fatores chave para garantir uma adequada interação e transferência de tensões, essenciais para a ocorrência dos mecanismos de dissipação de energia. O tamanho de partícula pode influenciar no tipo de mecanismo de

microdeformação. Sultan et al. [50] propuseram, para o sistema de resina epóxi DGEBA com partículas de borracha CTBN, que partículas na faixa entre 0,1-1 μ m foram cerca de são cinco vezes mais efetivas que partículas de 0,01 μ m (muito pequenas) e de 40 μ m (muito grandes). Em seu trabalho, os autores mostraram que partículas muito pequenas foram ineficientes em barrar o crescimento das trincas, enquanto que partículas muito grandes concentram muita tensão nas interfaces levando a um grande e rápido surgimento de trincas. Em relação a Tg da fase dispersa, observa-se tenacificação acima da Tg, tanto que são utilizados termoplásticos rígidos para tenacificar epóxi sem que haja uma perda substancial de módulo. Contudo, o efeito da tenacificação será tanto mais efetivo, quando a temperatura de uso estiver acima da Tg da fase dispersa. A morfologia da fase dispersa e a distribuição de tamanho das partículas também são determinantes na tenacificação, entretanto, não se conhece a exata influência destes fatores, os quais variam de sistema para sistema empregado [8, 9].

A grande limitação da tenacificação de epóxi com CTBN é o fato de que o aumento da tenacidade ocorre à custa de uma redução da resistência mecânica e do desempenho a altas temperaturas. Com o crescimento da demanda da indústria aeroespacial por materiais que apresentassem elevada resistência mecânica e estabilidade térmica mantendo a tenacidade, surgiram métodos alternativos visando a tenacificação de epóxi baseado na incorporação de termoplásticos. Existem na literatura, diversos trabalhos reportando a tenacificação de epóxi com diferentes tipos de termoplásticos [9, 10]. Aqui será apresentado apenas um deles, por ser o mais relevante, pois refere-se aos materiais a serem utilizados neste trabalho: o PVDF e a PA6.

Kim et al. [51] tenacificaram uma matriz epóxi DGEBA com PA 6, PVDF, PBT (Poli(tereftalato de butileno)) e CTBN. Foram realizados ensaios de tenacidade à fratura e de impacto pendular IZOD para avaliar tenacidade e a energia de fratura, respectivamente, e ensaio de tração uniaxial para avaliar o módulo e a resistência à ruptura. Para epóxi modificado com os termoplásticos PA 6, PVDF e PBT, observou-se um maior efeito de tenacificação do que aquele verificado para a CTBN. Além disso, o uso da PA6 e do PBT não

diminui o módulo de elasticidade da matriz como no caso da CTBN. No caso do PVDF, a redução de módulo aconteceu, mas foi menor do que aquela verificada para a CTBN. O PVDF mostrou-se como o termoplástico que melhor tenacificou o epóxi. A energia de fratura para o sistema epóxi/PVDF foi cerca de 12% maior do que aquela verificada para epóxi/CTBN. Observações interessantes em relação ao efeito do tamanho das partículas utilizadas foram feitas. Por exemplo, a adição de 5%p de partículas de nylon com tamanho médio de 15 μ m aumentou cerca de 110% a energia de fratura. Para tamanhos de partículas maiores verificou-se tenacificação, porém este efeito foi menos acentuado. Obteve-se um aumento de cerca de 60% em energia de fratura para partículas com tamanhos de 45 e 75 μ m. Para o PVDF e o PBT observou-se a mesma tendência. Para os três termoplásticos, a Tg da resina DGEBA pouco variou em relação a observada para o sistema puro. Os autores atribuíram o efeito de tenacificação à formação de bandas de cisalhamento e a interações específicas entre as trincas e as partículas termoplásticas. Foram identificados por MEV possíveis mecanismos que dificultaram a formação e a propagação das trincas, causando deflexão e alteração de passo das mesmas, bem como a formação de pontes. A figura 3.13 ilustra um esquema simplificado dos possíveis mecanismos de tenacificação propostos para sistemas de epóxi modificado com termoplásticos.

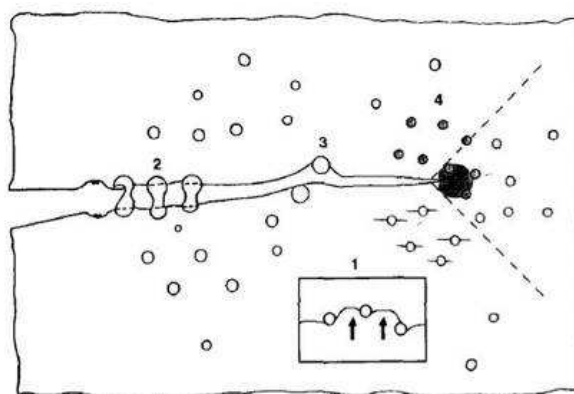


Figura 3.13 - Diagrama esquemático de mecanismos de tenacificação propostos para epóxi modificado com termoplásticos: (1) formação de pontes pelas partículas, (2) partículas inibindo o crescimento da trinca, (3) deflexão do passo da trinca, (4) partículas induzindo a formação de bandas de cisalhamento, [52].

3.4 Nanocompósitos de Epóxi com Nanotubos de Carbono

Nanocompósitos de epóxi/MWCNT tem sido extensivamente aplicados em dispositivos condutivos e para dissipação de cargas estáticas. O potencial dos NC como reforço condutor em nanocompósitos poliméricos tem sido estudado com sucesso. Algumas ordens de magnitude na condutividade elétrica foram alcançadas com teores muito baixos de NC em matrizes poliméricas epoxídicas da resina DGEBA. A condutividade elétrica é fundamentada no caminho de percolação através das partículas condutoras. O limiar de percolação pode ser reduzido para até 0,0025% m/m de MWCNT, sendo o mais baixo teor relatado até agora [57]. As concentrações críticas de NC determinadas experimentalmente possuem grande diferença acima da predição teórica advinda da teoria da percolação, provando assim, que o predomínio de interações no nível molecular influencia a formação da rede de condução e mostra as limitações da teoria da percolação para as estruturas de NC [58].

Gojny et al. [58] avaliaram propriedades elétricas de nanocompósitos de matriz epóxi com diferentes tipos de NC, amino-funcionalizados ou não. Foram verificados limites de percolação elétrica mais baixa para os nanocompósitos reforçados com NC funcionalizados. Eles concluíram que a razão de aspecto do reforço, a dispersabilidade e a área superficial específica são parâmetros cruciais para a condutividade em nanocompósitos com baixos teores de reforço. Qualquer tipo de tratamento que produza uma redução na razão de aspecto corresponde a um aumento no limite de percolação.

Thostenson e Chou [59] produziram nanocompósitos de NC/epóxi por processo de calandragem com alta taxa de produção. Os NC foram dispersos na matriz através de intensa mistura cisalhante. A alta razão de aspecto dos nanotubos no nanocompósito capacitou a formação de uma rede de percolação de condutividade elétrica em concentrações abaixo de 0,1% m/m de NC.

Nanocompósitos modificados com NC podem exibir extraordinárias propriedades mecânicas devido à elevada resistência e rigidez desta forma alotrópica de carbono [7]. Para o desempenho mecânico, a dispersão uniforme e a adesão interfacial aparecem como fatores chave. Mas de acordo com

Bauhofer et. al. [6], o módulo de Young e a resistência de nanocompósitos com NTC também são sensíveis à fração volumétrica do reforço e ao diâmetro dos tubos.

Ci e Bai. [55] prepararam nanocompósitos de MWCNT/epóxi com teor fixo de 0,5% m/m de MWCNT e matrizes de rigidez variada. O papel de reforço dos NTC nestas matrizes foi analisado por MEV e por ensaios mecânicos. No nanocompósito de matriz considerada macia e dúctil, os MWCNT conferiram um significativo papel de reforço devido a um processo de cura possivelmente acelerado e a uma melhor interface adjacente. Já no compósito de matriz rígida, a interação interfacial foi fraca devido à completa rede de ligações cruzadas das moléculas de polímero em volta dos MWCNT, assim os nanotubos contribuíram muito pouco para as propriedades mecânicas do nanocompósito.

Kim et al. [56] produziram nanocompósitos de epóxi com 1% m/m de MWCNTs tratados com ácidos, aminas ou plasma e dispersados na matriz por meio de ultrasonificação. A resistência à tração e o alongamento até a ruptura dos nanocompósitos produzidos foi maior do que para o sistema MWCNTs não tratados/epóxi, uma vez que os grupos funcionais que foram introduzidos na superfície dos nanotubos realmente são capazes de promover uma adesão interfacial entre os nanotubos e a matriz circundante. Em particular, a resistência à tração dos nanocompósitos com MWCNTs tratados por plasma aumentou 124%, comparada à resina pura. Já o módulo de Young aumentou pouco para todos os sistemas estudados, mas também foi especialmente mais elevado para aqueles nanocompósitos com MWCNTs tratados por plasma.

Para a previsão do módulo de elasticidade de nanocompósitos de epóxi/MWCNT diversos autores têm utilizado o modelo de Halpin-Tsai modificado. O modelo de Halpin-Tsai é aplicado admitindo-se uma dispersão uniforme e uma adesão interfacial virtualmente perfeita entre a matriz epoxídica e os nanotubos de carbono [57-60]. As equações (3.12), (3.13) e (3.14) descrevem este modelo.

$$E_{MWNTC'} = \left[\frac{3}{8} \frac{1+2 \left\{ \frac{l_{NT}}{d_{NT_o} - d_{NT_i}} \right\} \eta_L V_{NT}}{1 - \eta_L V_{NT}} + \frac{5}{8} \frac{1+2\eta_T V_{NT}}{1 - \eta_T V_{NT}} \right] E_m \quad (3.12)$$

Onde,

$$\eta_L = \frac{\left(\frac{\alpha E_{NT}}{E_m} \right) - 1}{\frac{\alpha E_{NT}}{E_m} + 2 \left\{ \frac{l_{NT}}{d_{NT_o} - d_{NT_i}} \right\}} \quad (3.13)$$

$$\eta_T = \frac{\left(\frac{\alpha E_{NT}}{E_m} \right) - 1}{\frac{\alpha E_{NT}}{E_m} + 2} \quad (3.14)$$

- EMWCNT': modulo do nanocompósito epoxy/MWCNT;
- INT: comprimento do nanotubo;
- VNT: fração volumétrica de MWCNT;
- Dnto: Diâmetro interno do MWCNT;
- Dnti: Diâmetro externo do MWCNT;
- Em: Módulo da matriz epoxídica;
- α : Fator de forma (1/6 para orientação aleatória dos NC);
- ENT: Módulo teórico dos MWCNT (1000 GPa).

3.5 Nanocompósitos de Epóxi com CuNW

Nanofibras metálicas de cobre são nanomateriais relativamente recentes, razão pela qual existem pouquíssimos estudos sobre a aplicação destes como reforços de matrizes poliméricas. Sundararaj et al. [5] produziram nanocompósitos de PS/nanofibras de cobre, utilizando uma nova técnica de dispersão em solvente e posterior precipitação. Com esta técnica eles reduziram os valores de percolação; além disso, não foi necessária a utilização de surfactantes, ou modificação da superfície das nanocargas. Foi obtido um compósito condutor de eletricidade com valores baixos de percolação elétrica (0,25% em volume). Os nanocompósitos mostraram-se muito eficientes como dispositivos de dissipação eletromagnética e eletrostática. Estes materiais podem ser aplicados para a proteção contra micro-ondas ou sensores elétricos.

3.6 Eletrofiação

3.6.1 O Processo

O processo de eletrofiação consiste na produção de fibras com diâmetros da ordem de nanômetros, tipicamente, entre 3nm e 1 μm . As nanofibras eletrofiadas apresentam uma estrutura entrelaçada de alta porosidade e elevada razão entre área e volume. Tais estruturas são conhecidas como mantas ou membranas nanofibrilicas e possuem uma vasta gama de aplicações tais como membranas para filtração de partículas, sistemas de liberação controlada de drogas, suturas cirúrgicas, dispositivos para armazenamento de energia e espelhos para uso na indústria aeroespacial [61].

A produção de nanofibras poliméricas através da eletrofiação consiste na aplicação de uma elevada diferença de potencial (da ordem de 4 a 40 kV) em uma solução polimérica ou polímero fundido contido no interior de uma seringa. A alta tensão é aplicada por intermédio de um metal condutor em contato com a solução (eletrodo). Quando a solução polimérica, mantida pela sua tensão superficial no extremo de um tubo capilar é sujeita a um campo elétrico, cargas elétricas são induzidas na superfície da solução [62]. A repulsão mútua das cargas produz uma força diretamente oposta à tensão superficial. À medida que a intensidade do campo elétrico é aumentada, a superfície hemisférica da solução na ponta do tubo capilar se estira em uma forma cônica conhecida como cone de Taylor. Quando o campo elétrico atinge um valor crítico no qual a força elétrica repulsiva supera a força da tensão superficial, um jato quase estável, reto e eletricamente carregado é ejetado da ponta deste cone. Como este jato é eletricamente carregado, a sua trajetória pode ser controlada por outro campo elétrico [3, 60]. A figura 3.14 ilustra a formação do cone em uma solução polimérica pela aplicação de um potencial elétrico e a posterior formação do jato polimérico quando o potencial aplicado se sobrepõe à tensão superficial do fluido depois de passado um tempo de 28ms.

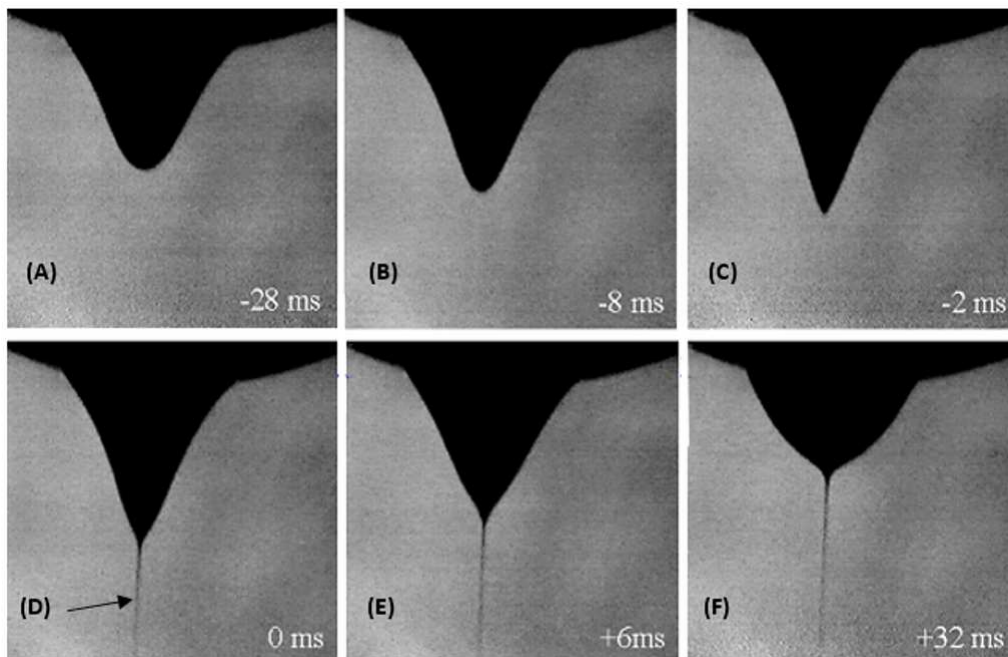


Figura 3.14 - Evolução da forma de uma gota de solução de óxido de propileno sob aplicação de um campo elétrico. Em (D) é mostrado o início da formação do jato [61].

À medida que o jato se desloca pelo ar, o solvente da solução polimérica se evapora e o diâmetro do jato diminui, formando nanofibras poliméricas eletricamente carregadas, as quais se depositam aleatoriamente sob uma malha metálica coletora que gira sobre a superfície de um coletor ou tambor rotativo. Assim, as fibras são continuamente depositadas formando uma manta não tecida [3]. As características morfológicas das mantas dependem do polímero eletrofiado e das condições de processamento. A Figura 3.15 ilustra esquematicamente o processo de eletrofiação. Os principais parâmetros que influenciam a morfologia das mantas de nanofibras são os seguintes:

- a) Propriedades da solução polimérica: viscosidade, condutividade, tensão superficial e constante dielétrica;
- b) Condições de operação: pressão hidrostática no tubo capilar que determinará a vazão do jato, potencial elétrico aplicado, distância entre a ponta da gota e a malha coletora metálica, campo elétrico aplicado, temperatura,

umidade ambiental e velocidade do ar dentro da câmara de eletrofiação [3, 61-65].

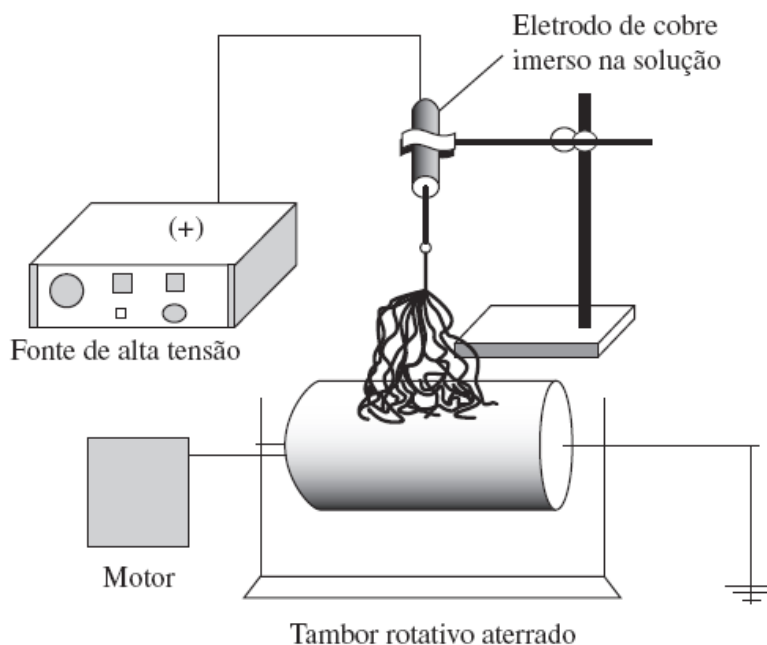


Figura 3.15 - Esquema do equipamento utilizado na eletrofiação em solução [62]

3.6.2 Nanofibras eletrofiadas da PA6

A PA6 é um termoplástico de engenharia obtido a partir da polimerização por abertura de anel da caprolactama [63]. Sua estrutura química é mostrada na Figura 3.16. A elevada polaridade, empacotamento molecular e as fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias destes polímeros determinam as suas típicas características físico-químicas e mecânicas: elevada cristalinidade, alta resistência mecânica e higroscopicidade. A flexibilidade entre segmentos amorfos resulta em elevada tenacidade [64,65].

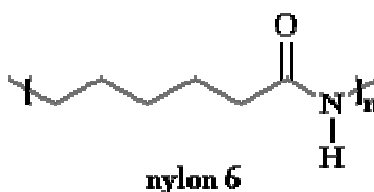


Figura 3.16 – Estrutura molecular da PA6 [64].

As poliamidas são polímeros semicristalinos, apresentando três estruturas cristalinas: α , β e γ . Na PA6 a forma cristalina predominante é a α , com a presença de pequenos teores da fase γ . O arranjo cristalino α tem estrutura monoclinica e é formado por ligações de H entre as ligações N-H e a C=O no mesmo plano entre as cadeias antiparalelas [64]. Apresenta densidade próxima a 1.13 (g/cm³) quando cristalizada lentamente a partir do fundido, Tg de 66°C e Tm de 222°C [63].

A PA6 pode ser facilmente eletrofiada a partir de soluções poliméricas deste material em ácido fórmico. As condições para eletrofiação já são bem conhecidas e estabelecidas. Em geral, tem-se empregado tensões entre 20 a 30KV, e distâncias entre a ponta da agulha e o coletor entre 7 e 10cm [65].

3.6.3 Nanofibras eletrofiadas de PVDF

O Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero termoplástico, fluorado e semicristalino cuja unidade estrutural é (-CH₂-CF₂-)_n como esquematizado na figura 3.17 [66,67].

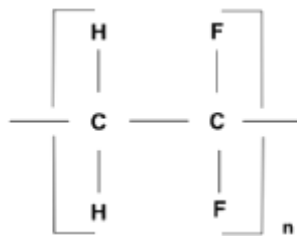


Figura 3.17 – Estrutura química do PVDF [67]

A presença do flúor em sua cadeia polimérica confere a este material uma elevada resistência química e ao calor. Pode suportar calor e pressão, produtos químicos agressivos, tensão mecânica e partículas abrasivas em aplicações variadas. É amplamente utilizado em baterias de lítio, na indústria química, em membranas para purificação de água e na extração de petróleo e gás, estruturas de apoio na regeneração de tecidos cardiovasculares, dispositivos nanoeletrônicos, sensores, atuadores [68-70]. O PVDF apresenta uma densidade de aproximadamente 1,78g/cm³, Tg de - 40°C e Tm de 166°C.

Dependendo das condições de processamento este polímero pode cristalizar-se em pelo menos quatro fases, conhecidas como α , β , γ e δ . Cada fase fornece ao polímero propriedades características e, portanto, aplicações distintas. A fase β é a mais polar, devido ao alinhamento de todos os dipolos na mesma direção. Nesta fase ocorre um maior grau de polarização espontânea por célula unitária. Por esta razão a fase β apresenta um grande interesse tecnológico, como material piro e piezoeletrico em transdutores e atuadores. [70-76].

Costa et al. [77] compararam amostras de PVDF obtidos por diferentes técnicas: cristalização a partir da solução, estiramento mecânico e eletrofição. Eles verificaram que as amostras eletrofiadas eram formadas exclusivamente por nanofibras da fase β com o eixo das cadeias preferencialmente orientados ao longo das nanofibras, paralelamente a superfície da manta e, portanto, com potenciais aplicações em sensores e atuadores. O PVDF pode ser facilmente eletrofiado a partir de soluções poliméricas deste material em dimetilformamida (DMF). As condições para eletrofição já são bem conhecidas e estabelecidas. Em geral, tem-se empregado tensões entre 10 a 20KV, e distâncias entre a ponta da agulha e o coletor entre 5 e 10cm [68, 72, 75, 77].

3.6.4 Nanofibras Eletrofiadas de Nanocompósitos Híbridos

A técnica de eletrofição mostra-se como uma alternativa relativamente interessante para a dispersão de nanoreforços em matrizes nanofibrilares para formar nanocompósitos, pois possibilita o alinhamento de nanocargas como os NC ou nanofibras metálicas ao longo do eixo das nanofibras, reduzindo as distancias entre os extremos das nanocargas [3, 78]. A figura 3.18 ilustra uma representação esquemática do alinhamento das nanocargas ao longo do eixo das nanofibras induzido pela eletrofição

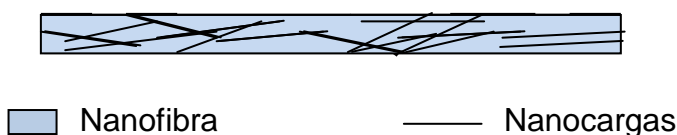


Figura 3.18 - Representação esquemática do alinhamento das nanocargas ao longo do eixo das nanofibras induzido pela eletrofição.

A principal razão para a melhoria nas propriedades mecânicas destes materiais é atribuída à alta razão de aspecto das nanocargas, o que promove uma área de contato bastante elevada entre a matriz polimérica nanofibrilar e as nanocargas, e às características da estrutura “interna efetiva” em escala nanométrica das partículas. De forma geral, o módulo elástico de nanocompósitos poliméricos tende a aumentar com a fração volumétrica do reforço, independentemente da natureza amorfa ou semicristalina da matriz polimérica, e tende a aumentar também com a redução de tamanho ou com o aumento da razão de aspecto das partículas de reforço [79].

Para nanocompósitos com fortes interações interfaciais, a tensão de escoamento tende a aumentar com a fração volumétrica e também com a redução no tamanho ou aumento na razão de aspecto das partículas de reforço, de forma análoga ao do módulo elástico sob mesmas condições de ensaios [3]. O comportamento de ruptura segue o mesmo verificado para a tensão de escoamento, aumentando em geral com a redução no tamanho das nanopartículas em sistemas poliméricos (tanto de matriz cristalina ou amorfa) com fortes interações interfaciais. Entretanto, não é verificado um comportamento uniforme com respeito à influência da concentração volumétrica, que pode tanto aumentar ou reduzir a tensão de ruptura do nanocompósito [3].

Baji et al. [79] estudaram o comportamento mecânico de nanocompósitos híbridos de nanofibras de PA 6,6 com NTC; eles utilizaram com sucesso a eletrofiação para dispersar MWCNTs em uma matriz de PA 6,6 e alinhá-los na direção do eixo das nanofibras, para obter nanocompósitos híbridos. Propriedades mecânicas como: resistência à tração, resistência ao entalhe, módulo elástico e dureza foram substancialmente aumentadas com maiores teores de nanocargas.

Ko et al. [80] utilizaram SWCNT e MWCNT a 10%*m/m* para reforçar nanofibras de poliácridonitrila (PAN) produzidos por eletrofiação. O ensaio mecânico mostrou que, sob tensão, as fibras se rompiam em dois estágios, sugerindo que os NTC agem reduzindo a concentração de tensões e

dispersando energia. A distribuição dos NTC na matriz polimérica e a adesão interfacial entre os NTC e os polímeros são os dois efeitos que determinam o efeito de reforço dos NTC na fibra do polímero, criando um compósito com propriedades mecânicas melhores que outros compósitos. Reneker et al. [81] observaram pela primeira vez que a orientação dos NTC dentro das nanofibras era muito maior que a da matriz polimérica cristalina da PAN. Isto sugere que não só a tensão superficial e a elongação do jato determinam a orientação dos NTC, mas também o lento processo de relaxação dos NTC dentro das nanofibras.

Haddon et. al. [82] estudaram nanofibras de 50-100nm obtidas a partir do nanocompósito PS/SWCNT. Através de micrografias de TEM, observou-se que SWCNT's foram incorporados com sucesso e orientados em relação ao eixo da nanofibra. Também foram preparados SWNCTs funcionalizados com grupamentos do tipo éster reforçando compósitos de poliuretano. A resistência à ruptura em compósitos com SWNCTs funcionalizados aumentou em 104% em relação às nanofibras de poliuretano puras, enquanto que nos compósitos com SWNCTs não funcionalizados aumentou apenas 48%.

Shin et al. [83] produziram nanofibras eletrofiadas de nanocompósitos de PANi/PEO híbridos e MWCNT, e verificaram uma nova e inesperada transição na condutividade elétrica quando estes nanocompósitos foram expostos a um campo elétrico de cerca de 8V. Estes autores observaram que o valor da condutividade elétrica era 23 vezes maior em relação aos nanocompósitos que não foram expostos ao campo elétrico; esta transição não foi observada para a blenda PANi/PEO. Os autores atribuíram a transição a uma mudança na estrutura das nanofibras causada pela dissipação térmica dos NTC.

Jeong et. al. [84] fabricaram um compósito de PA6,6/MWCNT e examinaram as propriedades elétricas em função da concentração da carga no compósito (MWCNT funcionalizado com um grupamento amida). Eles variaram a concentração da carga no compósito entre 0 a 20% em massa. Com o aumento da massa de MWCNT, houve um acréscimo na condutividade do

compósito, sendo esse aumento associado a um aumento no processo de condução elétrica dos nanotubos.

Jose et. al. [85] produziram nanofibras alinhadas do nanocompósito de poliamida-6 com NC de múltiplas camadas funcionalizados com carboxilas, onde a combinação dos nanotubos de carbono e o seu processamento em nanoescala resultaram em um aumento estrutural e mecânico da poliamida-6. As nanofibras sintetizadas possuíam dois tipos principais de fases cristalinas (fase α estável termodinamicamente e fase γ , menos estável). As nanofibras obtidas possuíam diâmetros entre 600 e 1500 nanômetros.

Silva [69] produziu nanofibras de nanocompósitos utilizando MWCNT e CuNW. Foram produzidas mantas de nanofibras de PA6 carregada com MWCNT e mantas de PVDF carregadas com CuNW ou com MWCNT. Silva mostrou, através de microscopias obtidas por MEV e MET, que os MWCNT ou CuNW foram adequadamente incorporados nas matrizes nanofibrilares de PA6 ou de PVDF para produzir mantas de nanocompósitos.

3.7 Nanoestruturas Condutoras

Existem disponíveis na literatura inúmeros trabalhos sobre nanofibras de nanocompósitos de matrizes poliméricas diversas com MWCNTs. No entanto, pouquíssimos destes estudos reportam as propriedades elétricas destes materiais, mesmo sendo amplamente conhecido que MWCNTs são materiais condutores. Neste contexto, alguns autores têm proposto métodos alternativos para a produção de nanofibras condutoras. Nestas linhas de pesquisa, as nanofibras condutoras não são obtidas diretamente através da eletrofiação, mas de uma etapa separada, na qual as nanofibras são submetidas a tratamentos superficiais com materiais condutores. A adequada adesão destes materiais sobre a superfície das nanofibras os torna condutoras pela formação de caminhos de condução (estrutura de rede percolada eletricamente) sobre a superfície das nanofibras [86,87].

Os MWCNTs aderem às superfícies das nanofibras, pois estes são funcionalizados, ou seja, grupamentos polares, geralmente grupamentos carboxílicos, são introduzidos na superfície dos tubos via tratamentos químicos.

Os MWCNTs são então dispersos em solução aquosa através do uso de um surfactante. Na maioria das vezes, as moléculas de surfactantes utilizadas para a dispersão e estabilização de MWCNTs, são constituídas por dois segmentos com afinidades químicas distintas e diferenciadas. Uma parte da molécula do surfactante interage com os MWCNTs e a outra parte interage com a solução. O resultado é a dispersão de aglomerados e a estabilização dos MWCNTs na solução. A figura 3.19 ilustra o mecanismo de atuação destes surfactantes.

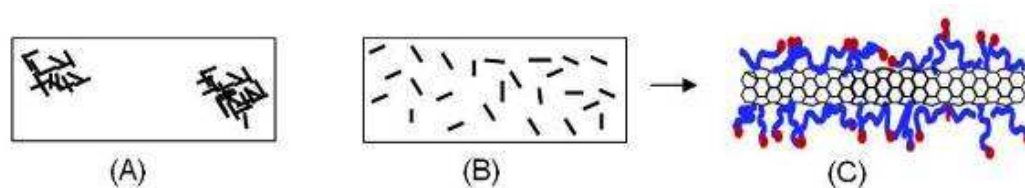


Figura 3.19 – Ilustração esquemática da ação de surfactantes sobre aglomerados de MWCNTs. Em (A) têm-se dois aglomerados, em (B) os aglomerados foram desfeitos pela ação do surfactante cujo mecanismo de interação com os MWCNTs é mostrado em (C) [87].

Kang et. al. [86] apresentaram um método simples para a obtenção de nanofibras condutoras que consiste em nanofibras eletrofiadas que tiveram MWCNTs aderidos às suas superfícies através de um tratamento superficial. Estes autores fabricaram mantas eletrofiadas dos polímeros naturais originários da seda. Eles observaram que MWCNTs aderiram bem nas superfícies das nanofibras quando estas foram tratadas em uma solução de MWCNTs com o surfactante Triton X – 100. A condutividade elétrica média medida para as mantas foi de $2,4 \times 10^{-4} \text{S/cm}$. Além disso, a forte interação entre nanotubos e nanofibras permaneceu mesmo depois das amostras terem sido submetidas a uma vigorosa agitação ultra-sônica. A figura 3.20 abaixo ilustra o processo empregado por estes autores. Em (A) a manta de nanofibras é mergulhada na solução aquosa de MWCNTs/Surfactante. Em (B) a manta é submetida a ultrassom sob água destilada. Em (C) têm-se a manta condutora resultante do tratamento. As micrografias (D) e (E) com aumentos de 10.000 e de 40000 vezes, mostram que os MWCNTs foram adequadamente aderidos e

entrelaçados às superfícies das nanofibras poliméricas. As micrografias mostram que os MWCNTs foram adequadamente aderidos às superfícies das nanofibras.

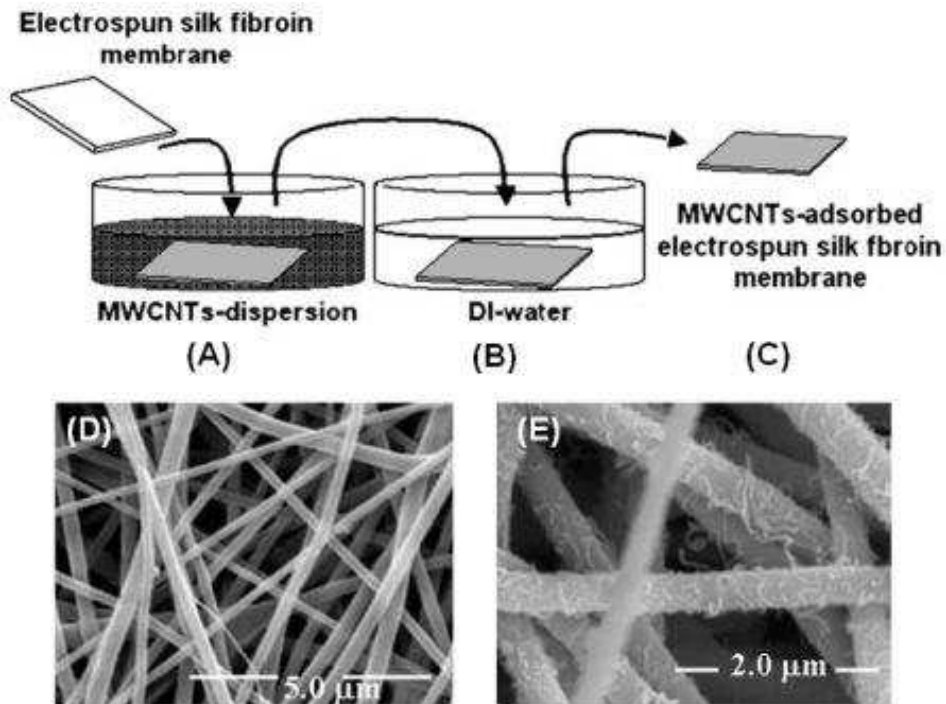


Figura 3.20 – Tratamento para tornar condutoras as nanofibras eletrofiadas [86].

Lala et. al. [13] empregaram o mesmo método para produzir nanofibras de PA6 condutoras com MWCNTs aderidos às suas superfícies. Os autores empregaram as mantas produzidas como um sensor para gases, onde a elevadíssima área superficial das nanofibras resultou em uma resposta de detecção muito mais rápida quando comparada aos tradicionais sensores para este fim.

Todos estes autores conseguiram uma boa dispersão dos nanotubos sobre a manta. Essa dispersão poderia ser muito proveitosa no epóxi, onde a resina de baixíssima viscosidade ocuparia os vazios da estrutura antes da cura e depois de curada formaria um compósito multifuncional potencialmente de alto desempenho.

3.8 Nanofibras Eletrofiadas em Matrizes Poliméricas

Da teoria de compósitos poliméricos, sabe-se que fibras podem executar plenamente o seu papel de reforço quando atendem, principalmente, aos seguintes requisitos:

- Propriedades mecânicas adequadas em termos de resistência e rigidez em relação à matriz: As fibras devem apresentar módulos de elasticidade superiores ao da matriz na direção da sollicitação mecânica, de modo que os reforços suportem a maior parte da tensão aplicada restringindo a deformação da matriz. A função da matriz polimérica é a de transmitir e distribuir as tensões para as fibras de reforço. Este é o princípio básico que determina a eficiência mecânica de compósitos poliméricos, desde que a adesão interfacial polímero-reforço seja mantida integralmente.

- Boa adesão com a matriz: Para garantir a transferência de tensões da matriz para as fibras;

- Elevada razão de aspecto: Quanto maior a relação entre o comprimento e diâmetro da fibra maior será o seu efeito de reforçamento na direção do comprimento;

- Elevada razão entre área e volume: Quanto maior esta relação, maior será a área disponível para a transferência de tensões;

- Boa dispersão e incorporação na matriz polimérica;

- Adequada orientação das fibras com relação às sollicitações mecânicas externas;

- Tamanho da Fibra: Fibras longas são as mais eficientes. Sabe-se que compósitos reforçados com fibras longas mostram melhor desempenho mecânico em relação àqueles preparados com partículas, whiskers ou fibras curtas. As pontas das fibras não tem nenhum efeito na transferência de tensão entre fibra e matriz, além disso, pontas atuam como pontos concentradores de tensão susceptíveis ao surgimento de trincas. Um conjunto de fibras longas apresenta um número consideravelmente menor de pontas em relação a uma porção equivalente em massa de fibras curtas. Em compósitos laminados, fibras longas podem ser mais bem dispostas em uma direção principal para garantir a máxima resistência mecânica naquela direção [1, 3, 11, 89]. Como

nanofibras eletrofiadas satisfazem a todas as características citadas acima, pode ser facilmente entendido o porquê da ideia do uso de nanofibras para fabricar compósitos de alto desempenho. Para estes materiais o módulo do compósito pode ser previsto pela regra de mistura, esquematizada pela figura 3.21 e pela equação (3.15):

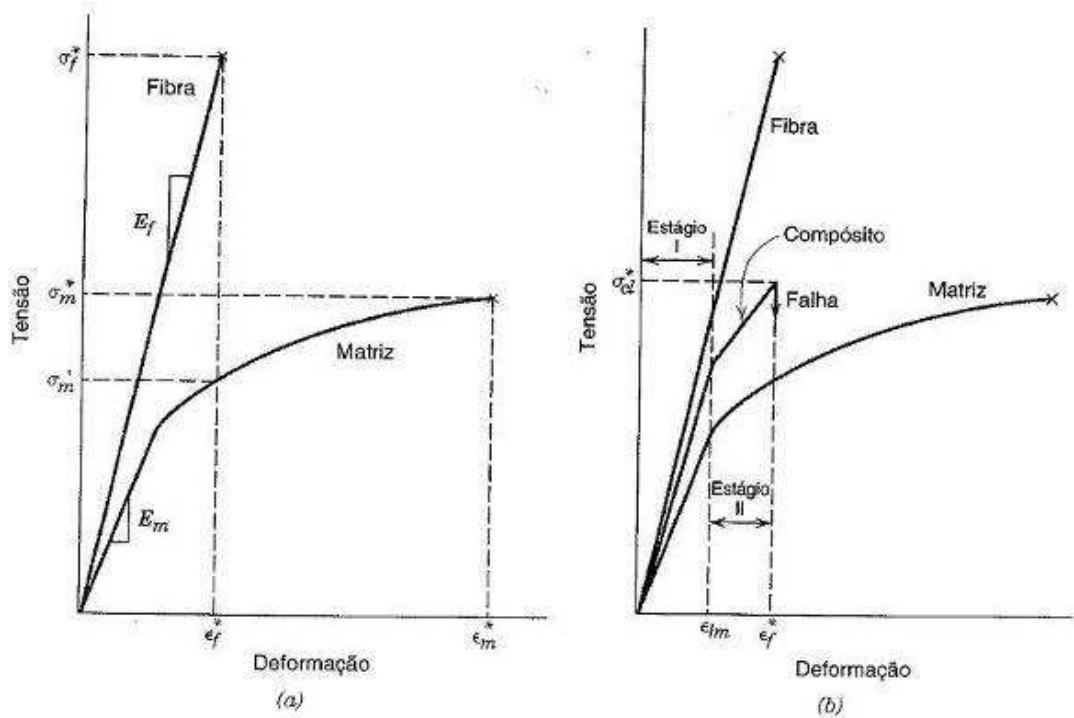


Figura 3.21 – (a) Curvas esquemática tensão versus deformação para fibra rígida e matriz dúctil. (b) Curvas tensão versus deformação para um compósito reforçado com fibras alinhadas que está exposto a uma tensão uniaxial que é aplicada na direção do alinhamento. As curvas para fibra e matriz também estão superpostas.

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f \quad (3.15)$$

Onde,

E_c , E_m e E_f representam os módulos de elasticidade do compósito, da matriz e da fibra, respectivamente. V_m e V_f representam as frações volumétricas da matriz e do reforço, respectivamente.

Credencia-se às nanofibras elevados módulo elástico e tensão de ruptura graças a sua estrutura interna que consiste em cadeias macromoleculares altamente orientadas. Além disso, quanto maior o diâmetro das fibras, maior será a possibilidade de se encontrar uma alta densidade de falhas ao longo da seção da fibra, o que é responsável pela redução da tensão de ruptura [1]. Esta consideração é baseada num modelo que descreve as fibras como compostas de pequenos elementos unidos e a falha de todo o material ocorre quando qualquer destes elementos ou ligações falha [88, 89].

Nanofibras fabricadas por eletrospinação são consideradas como promissores candidatos para reforçamento em compósitos. Elas são contínuas fibras longas, que diferentemente de outras nanofibras com comprimentos menores produzidas por outras técnicas mostram uma excelente razão de aspecto, já que apresentam comprimentos da ordem de centímetros e diâmetros da ordem de nanômetros. Apresentam um número significativamente menor de bordas que atuam como pontos concentradores de tensão.

A alta razão de estiramento (estimada da ordem de 10^5 s^{-1}) [6] e a elevada alongação do jato em solidificação confere uma espontânea orientação das cadeias macromoleculares ao longo da direção das fibras, o que leva a um grande aumento de módulo e de tensão de ruptura de cada fibra formada. Além disso, as fibras são obtidas na forma de mantas não tecidas, as quais podem facilmente ser incorporadas em matrizes poliméricas epoxídicas para formar compósitos estruturais. A figura 3.22 mostra uma micrografia obtida por MEV de nanofibras de PA 6. Na micrografia pode-se notar uma estrutura bastante aberta com muitos vazios permitindo uma fácil incorporação de uma resina de baixa viscosidade como a DGEBA. Como nanofibras apresentam elevada razão entre área e volume, isto é o fator chave para melhoria da adesão interfacial que resulta em uma eficiente transferência de tensão da matriz para as nanofibras. Elevada área e adesão interfacial conduzem inclusive a especiais propriedades elétricas, ópticas e térmicas [1, 3]. Neste sentido, a construção e a avaliação de estruturas compósitas constituídas por camadas alternadas de nanofibras têm sido explorada com sucesso em muitos trabalhos.

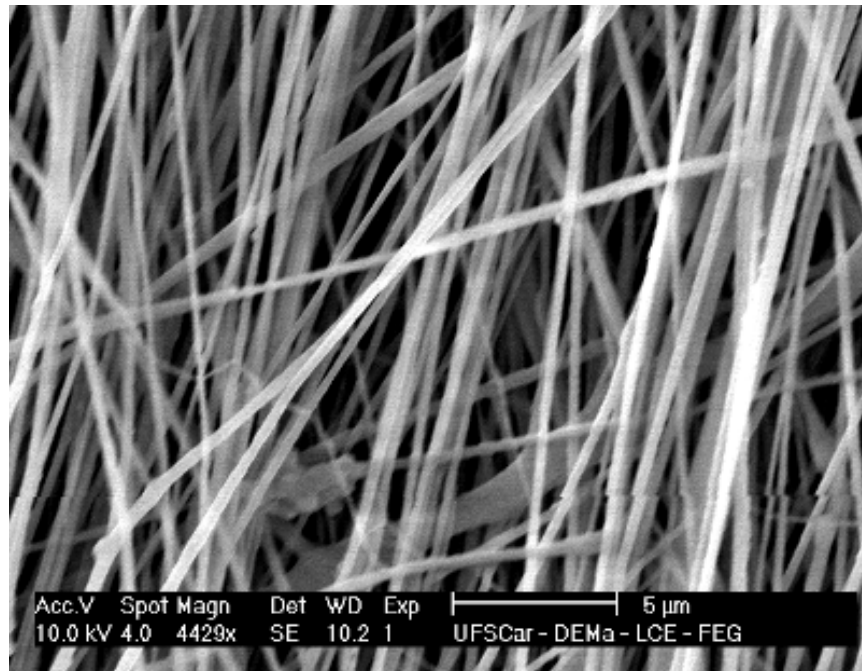


Figura 3.22 – Micrografia de MEV de nanofibras de PA 6. [69]

A figura 3.23 ilustra um esquema de uma estrutura compósita constituída por camadas alternadas de resina e mantas de nanofibras eletrofiadas.

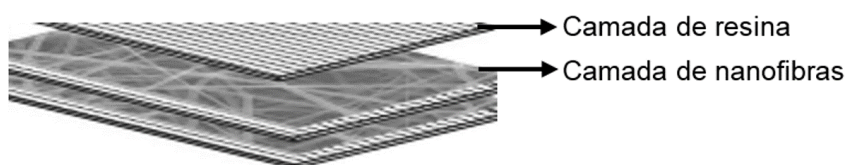


Figura 3.23 - Ilustração esquemática de uma estrutura compósita constituída por camadas alternadas de resinas termofixas (matriz) e nanofibras (reforço) [90]

A maioria dos trabalhos atualmente disponíveis na literatura de nanofibras eletrofiadas como reforços de compósitos poliméricos objetivam o aumento de propriedades físico-químicas, bem como o desempenho mecânico da matriz polimérica. Um dos primeiros trabalhos foram realizados por Kim e Reneker [90], que investigaram o efeito de reforço de nanofibras eletrofiadas de poli(benzimidazol) (PBI), fibras com diâmetros da ordem de 500nm, em uma

matriz epoxídica (DGEBA) e em uma borracha de estireno-butadieno (SBR). Estes autores prepararam um compósito constituído por camadas alternadas de mantas de nanofibras e da resina DGEBA por moldagem por compressão. Neste procedimento, as mantas foram impregnadas com a resina e então sobrepostas, formando uma sequência alternada que foi termicamente curada. Foi verificado que com o aumento da porcentagem de fibras orientadas, o módulo de flexão e a tenacidade à fratura aumentaram levemente, enquanto que a energia de fratura aumentou significativamente, cerca de 30%. Além disso, a tenacidade à fratura e a energia de fratura do compósito dependem da direção do entalhe: quando a trinca foi feita transversalmente às direções das fibras, tanto a tenacidade à fratura quanto a energia de fratura foram maiores em relação à situação em que a pré-trinca foi feita na direção das fibras, o que é um indicativo da forte anisotropia da amostra induzida pela forte orientação molecular advinda da eletrofiação.

Bergshoef et al. [91], propuseram o uso de nanofibras eletrofiadas de nylon 4,6 em matriz epóxi DGEBA. O objetivo foi o de produzir estruturas compósitas transparentes a luz. Tendo as nanofibras diâmetros menores que os comprimentos de onda da luz visível, estas atuam como agentes de reforço aptos a manter uma boa transmissão da luz visível. Mantas eletrofiadas de nanofibras foram usadas para preparar filmes de compósitos com uma espessura aproximada de 100 μ m. As nanofibras foram impregnadas na matriz epoxídica e a cura foi feita a temperatura ambiente. Os compósitos resultantes se mostraram completamente transparentes. Testes mecânicos foram executados na amostra de resina pura e naquelas carregadas com diferentes teores de nanofibras. Os resultados mostram um grande aumento na rigidez e na resistência à ruptura dos compósitos. Foi observado um aumento de módulo de 2,5 para 91 MPa e de tensão na ruptura de 0,82 para 2,4 MPa.

Nanofibras eletrofiadas de poliamida 6 tem sido amplamente empregadas como reforço de muitas matrizes poliméricas. Romo-Urbe et al. [92] utilizaram nanofibras de PA6 como reforço em filmes condutores de Polianilina, um polímero tipicamente condutor. A análise dinâmico mecânica revelou um grande aumento de módulo de armazenamento nos compósitos a

temperatura ambiente, que possibilita o aumento da temperatura de trabalho dos filmes de Polianilina de 100 para 200°C.

Chen et al. [93] desenvolveram compósitos de PMMA reforçados com nanofibras eletrofiadas híbridas de PA 6 com PMMA. Estes autores realizaram uma co-eletrofiação, com a PA 6 formando o núcleo da fibra e o PMMA como a “casca”. Dez camadas de mantas destas nanofibras foram empilhadas de forma alternada com PMMA na forma de pó, este arranjo foi disposto em uma prensa a quente a 185°C. Este tratamento fundiu o PMMA, inclusive aquele da casca das nanofibras, enquanto que restaram as nanofibras de nylon 6 corresponde ao núcleo das pré-fibras híbridas. O resultado foi um compósito transparente, que mostrou um aumento de 38% de módulo em relação ao PMMA puro enquanto que uma redução muito pequena de transparência óptica foi observada. Utilizando o mesmo método, Neppali et al. [94] fabricaram compósitos de PCL com nylon 6. Os compósitos apresentaram aumentos de 32% em módulo e 24% na ductilidade, diferentemente do que é observado em nanocompósitos contendo outros tipos de cargas, onde o aumento de módulo acontece às custas de uma queda na elongação.

Nanocompósitos constituídos de nanofibras de óxido de polietileno (PEO) em uma matriz de resina epóxi DGEBA foram fabricados por Lee et al. [95]. A resina epóxi foi misturada com 5 wt% de nanofibras de PEO, e a mistura foi submetida a uma ultrasonicação de alta energia a 60°C seguido pela adição do agente de cura. A tenacidade a fratura e energia específica de fratura aumentaram 60% e 81% com relação à resina epóxi pura.

A atenção em torno das propriedades químicas de nanofibras eletrofiadas para melhorar a adesão interfacial foi o principal objetivo do trabalho de Oxden et al. [96], que prepararam mantas de nanofibras eletrofiadas poli(estireno-co-glicidil metacrilato), as quais foram reticuladas e introduzidas em uma matriz epoxídica DGEBA com uma poliamina como endurecedor. A cura foi realizada a 50°C por aproximadamente 15 horas. As amostras foram compostas por 10 camadas de nanofibras. A análise dinâmico-mecânica revelou um aumento de 2,5 a 10 vezes no módulo de armazenamento em relação à amostra de resina pura. Tamanho aumento é explicado pelos autores

por dois motivos: As ligações cruzadas entre as nanofibras individuais, que conduziram a um aumento da rigidez intrínseca da manta de fibras e às modificações superficiais, que resultaram em uma melhor adesão interfacial fibra- matriz.

Fong et al. [97-100] publicaram uma série de trabalhos sobre o uso de nanofibras eletrofiadas como reforço de uma resina para restauração dentária. Testes de flexão em três pontos mostraram que uma pequena porcentagem de mantas de nanofibras de nylon 6 impregnadas camada por camada com a resina, aumentaram a tensão de flexão, o módulo de tração e o trabalho essencial de fratura em 36, 26 e 42%, respectivamente. Micrografias obtidas a partir de MEV sugeriram que as nanofibras atuaram na deflexão das trincas. Em um trabalho subsequente, a mesma resina foi reforçada com nanofibras de PA 6 contendo silicatos fibrilares silanizados para melhorar a adesão entre as nanofibras e a matriz. Neste caso, as mantas foram impregnadas com a resina e então curadas e moídas em finas partículas, as quais foram misturadas novamente com a resina e então curadas novamente. Este procedimento foi realizado objetivando a dispersão homogênea das nanofibras na matriz. A adição de sílica nas nanofibras levou a um aumento na resistência a flexão, no módulo elástico e no trabalho essencial de fratura de 23, 25, 98%, respectivamente.

Shivakumar et al. [101] prepararam compósitos laminados de um epóxi comercial reforçado com fibras de carbono para aplicações aeronáuticas (AS4/3501-Hexcel Composites) tendo entre as camadas resina/fibras de carbono, mantas eletrofiadas de nanofibras de nylon 6,6 (diâmetros na faixa de 75-250nm). Eles investigaram o efeito das nanofibras sobre o amortecimento ou tangente de perda em DMTA, a tenacidade à fratura interlaminar sob carga estática e dinâmica (fadiga) e o comportamento sob baixa velocidade de impacto. Os resultados foram comparados com amostras fabricadas utilizando-se partículas de nylon em vez de nanofibras. O DMTA mostrou que a adição de 1,4% de nanofibras determinou um aumento de 13% no amortecimento e observou-se apenas um valor de Tg. Já os compósitos com nanopartículas apresentaram dois valores de Tg, o menor se refere a Tg da poliamida 6,6 e o

maior à Tg da resina. A tenacidade à fratura interlaminar foi significativamente melhorada, aproximadamente 26% sob carregamento estático e 47% sob carregamento dinâmico.

3.9 Polímeros Intrinsecamente Condutores Eletrônicos

Polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos (PICes) apresentam propriedades elétricas semelhantes as de metais e de semicondutores inorgânicos [102]. Os primeiros PICes foram sintetizados em 1977, quando Shirakawa et al. [103] constataram que o poliacetileno, polímero orgânico e isolante, era convertido em um material intrinsecamente condutor elétrico por meio de sua oxidação com cloro, bromo ou vapor de iodo, em um processo análogo a dopagem de semicondutores extrínsecos. Desde então, foi despertado um grande interesse em pesquisas nesta nova classe de materiais com uma combinação de propriedades inéditas até o momento. Por tal descoberta, os pesquisadores H. Shirakawa, A. G. Mac. Diarmid e A. G. Heeger receberam o prêmio Nobel de Química no ano de 2000 [104].

3.9.1 Estrutura e Mecanismo de Condução em Polímeros Condutores

Do ponto de vista da estrutura química macromolecular, estes polímeros são constituídos por cadeias com anéis aromáticos ou por cadeias lineares contendo sequências de ligações duplas (C=C) dispostas de forma conjugada, ou seja, com alternância de ligações simples e duplas ligações. Cada ligação dupla contém uma ligação “sigma” forte e uma ligação “pi” (π), menos localizada eletronicamente e, por isso, mais fraca. Este arranjo macromolecular permite que seja criado um fluxo de elétrons em condições específicas, isto é, os elétrons π das duplas ligações podem ser facilmente removidos ou adicionados por agentes de transferência de cargas (agentes dopantes) através de reações de oxidação (dopagem tipo p) ou de redução (dopagem tipo n). O resultado é a conversão de um material isolante para um material condutor ou semicondutor na forma de um íon polimérico, com cargas distribuídas ao longo das cadeias [104-106]. Os principais polímeros condutores que tem sido sintetizados e pesquisados são a polianilina (PAni),

polipirrola (PPy), poli-p-fenileno (PPP), Poli-p-fenilenovinileno (PPV) e Polítiofeno (PT). A figura 3.24 ilustra a unidade de repetição do poliacetileno [105].

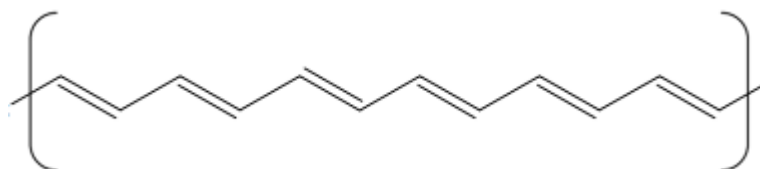


Figura 3.24 - Unidade de repetição do poliacetileno. [105]

3.9.2 Polianilina

A polianilina (PAni) é o polímero orgânico eletroativo mais investigado nos últimos anos devido a sua facilidade de síntese, baixos custos e grande estabilidade quando exposta às condições ambientais quando comparada aos demais polímeros condutores [107-108]. Contudo, muitas das aplicações potenciais deste polímero têm sido limitadas devido a sua inerente intratabilidade, consequência de sua natureza altamente aromática, das fortes ligações de hidrogênio inter-cadeias e aos efeitos de deslocalização de cargas que aumentam acentuadamente a rigidez das cadeias poliméricas [106]. A Pani em seu estado dopado não é solúvel em solventes orgânicos ou água [13]. A estrutura química básica da PAni é apresentada na Figura 3.25. Os índices y e $(1-y)$ são unidades repetitivas das espécies reduzidas (grupos aminas) e oxidadas (grupos iminas), respectivamente. O valor de y pode variar entre um, para o polímero completamente reduzido, e zero no caso do polímero completamente oxidado [106].

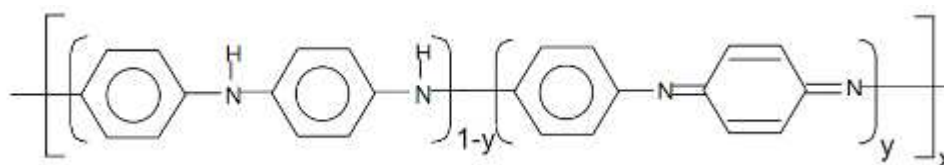


Figura 3.25 - Estrutura química da polianilina não dopada [106].

3.9.2.1 Nanofibras Eletrofiadas de PA6/Pani

Silva et. al. [109] produziram com sucesso mantas de nanofibras da blenda PA6/Pani com diferentes concentrações de Pani. Os autores empregaram tais mantas como potenciais sensores de PH. A elevada área superficial exibida pelas mantas permitiu uma resposta muito rápida, em termos de identificação química, dos analitos testados.

Tais mantas nunca foram utilizadas para produzir nanoestruturas em epóxi. Neste caso, as mantas de PA6/Pani revelaram-se bastante promissoras, visto que em trabalhos anteriores outros autores já haviam relatado a existência de uma forte afinidade química entre a Pani e MWCNT funcionalizados [7, 110].

3.10 Conclusões Parciais

Tendo em vista que existiam diversos estudos, relativamente recentes na área de nanocompósitos poliméricos que apontaram tanto para matrizes reforçadas com nanocargas condutoras quanto para matrizes reforçadas com nanofibras eletrofiadas, teve-se a idéia de juntar os dois temas e produzir nanocompósitos híbridos destes dois tipos de reforços em matrizes termofixas. Este tema configurava-se então como um campo ainda inexplorado e bastante promissor.

Existiam na literatura muitos trabalhos sobre nanocompósitos condutores de epóxi com MWCNTs. Estes materiais já têm sido aplicados em dispositivos condutivos e para dissipação de cargas estáticas. Entretanto, o desempenho mecânico e elétrico destes dispositivos ainda poderia ser bastante superior, para tanto, procura-se encontrar alternativas para melhorar a dispersão e a orientação das cargas. Embora existam estudos sobre a incorporação de mantas eletrofiadas em matrizes epoxídicas, não haviam trabalhos que tivessem proposto a incorporação de mantas eletrofiadas em um nanocompósito condutor de epóxi já previamente carregado com NC.

Este trabalho propôs a construção de três tipos de estruturas compósitas. O primeiro tipo (I) seria constituído pela resina epóxi carregada com MWCNT ou com CuNW tendo camadas de mantas de nanofibras eletrofiadas alternadas entre as camadas resina/carga condutora. Foi esperado que as estruturas resultantes fossem condutoras e que apresentassem

propriedades mecânicas melhoradas pela presença simultânea dos dois tipos de nanoreforços: os condutores e as nanofibras eletrofiadas.

Um segundo tipo (II) de estruturas compósitas seria constituído por camadas alternadas de mantas das nanofibras híbridas condutoras em uma matriz polimérica termofixa da resina epóxi DGEBA. A diferença é que no primeiro caso, a condução ocorreria através de um caminho de percolação formado na matriz epoxídica. Já para este tipo de estrutura, a condução ocorreria através das nanofibras, potencialmente condutoras, que também poderiam atuar como agentes de reforço e tenacificadores da matriz epoxídica. Neste caso, pensou-se em utilizar a eletrofiação para arquitetar um sistema com um arranjo parecido com aquele mostrado pela figura 2.9 (C). Deste modo justifica-se o interesse inicial em fabricar uma manta de nanofibras condutora.

Em um terceiro tipo (III) de estrutura, as mantas dos nanocompósitos PA6/MWCNT e da blenda PA6/Pani seriam tratadas em uma solução de surfactante/MWCNT e teriam MWCNT adsorvidos nas suas superfícies formando estruturas de mantas híbridas condutoras. Tais estruturas seriam impregnadas de forma alternada com a resina epoxídica formando assim as estruturas finais. Esperar-se-ia uma melhoria de propriedades mecânicas em relação aos outros tipos de estruturas compósitas, I e II, devido a melhor dispersão dos MWCNT propiciada pelo uso do surfactante, o que levaria a um arranjo final próximo ao mostrado pela figura 2.9 (D).

A escolha das matrizes nanofibrilares de PA6 e de PVDF justificou-se pelo fato de que estes polímeros são facilmente eletrofiáveis, apresentam condições de eletrofiação já bem estabelecidas, inclusive pelo nosso grupo de pesquisa. A polaridade da PA6 e do β -PVDF (resultante da eletrofiação) os torna compatíveis com a resina epóxi DGEBA, altamente polar. Estes termoplásticos também são apontados pela literatura como tenacificadores da resina epóxi.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- **Epóxi**

Sistema de resina termofixa de epóxi DGEBA e endurecedor Trietileno tetramida (TETA), fornecidos pela Huntsman. Produto: HY 364.

A figura 4.1 mostra a estrutura do endurecedor TETA.

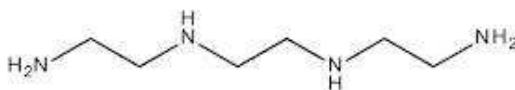


Figura 4.1 – Estrutura química do endurecedor TETA.

- **PA6**

Poliamida 6 Technyl 402C, na forma de pellets, fornecida pela Rhodia Engineering Plastics.

- **PVDF**

PVDF Kynar, na forma de pellets, adquirido da Arquema Ltd;

- **Pani**

Polianilina EB, na forma de pó, adquirido da Sigma Aldrich.

- **MWCNT**

- MWCNT de diâmetros médios de 10 a 20nm e comprimento médio de 1µm adquiridos da Shenzhen Nanotech Port Co. Ltd.

- MWCNT de diâmetros externos entre 10 e 20nm e comprimento médio de 1,5µm, adquiridos da Nanocyl Co. Ltd.

- **CuNW**

CuNW produzidas, nos laboratórios do Prof. U. Sundararaj, Departamento de Engenharia Química e de Petróleo da Universidade de Calgary, Alberta, Canadá.

- **Surfactante**

Triton X-100 adquirido da Sigma Aldrich. A figura 4.2 mostra a estrutura química do Triton X.

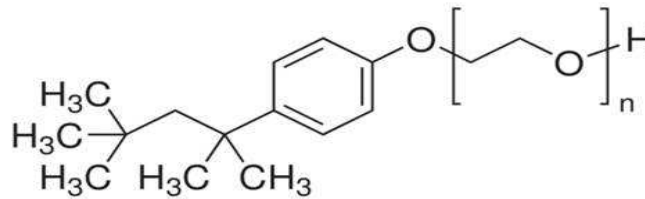


Figura 4.2 - Estrutura química do surfactante Triton X-100.

- **Demais Solventes e Reagentes**

- Dimetilformamida (DMF) PA Synth;
- Ácido fórmico PA Synth;
- Ácido Sulfúrico 95%, PA Synth;
- Ácido nítrico (70)%, PA Synth;
- 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFP) Fluka, adquirido da Sigma Aldrich;
- Ácido p-toluenosulfônico PA Vetec.

- **Sistema de Filtração**

Sistema de filtração da Millipore constituídos por filtros de membrana de PVDF, mesh: 30 μ m. Utilizados para a funcionalização dos MWCNT;

4.2 Métodos

A figura 4.3 mostra o fluxograma de desenvolvimento do projeto.

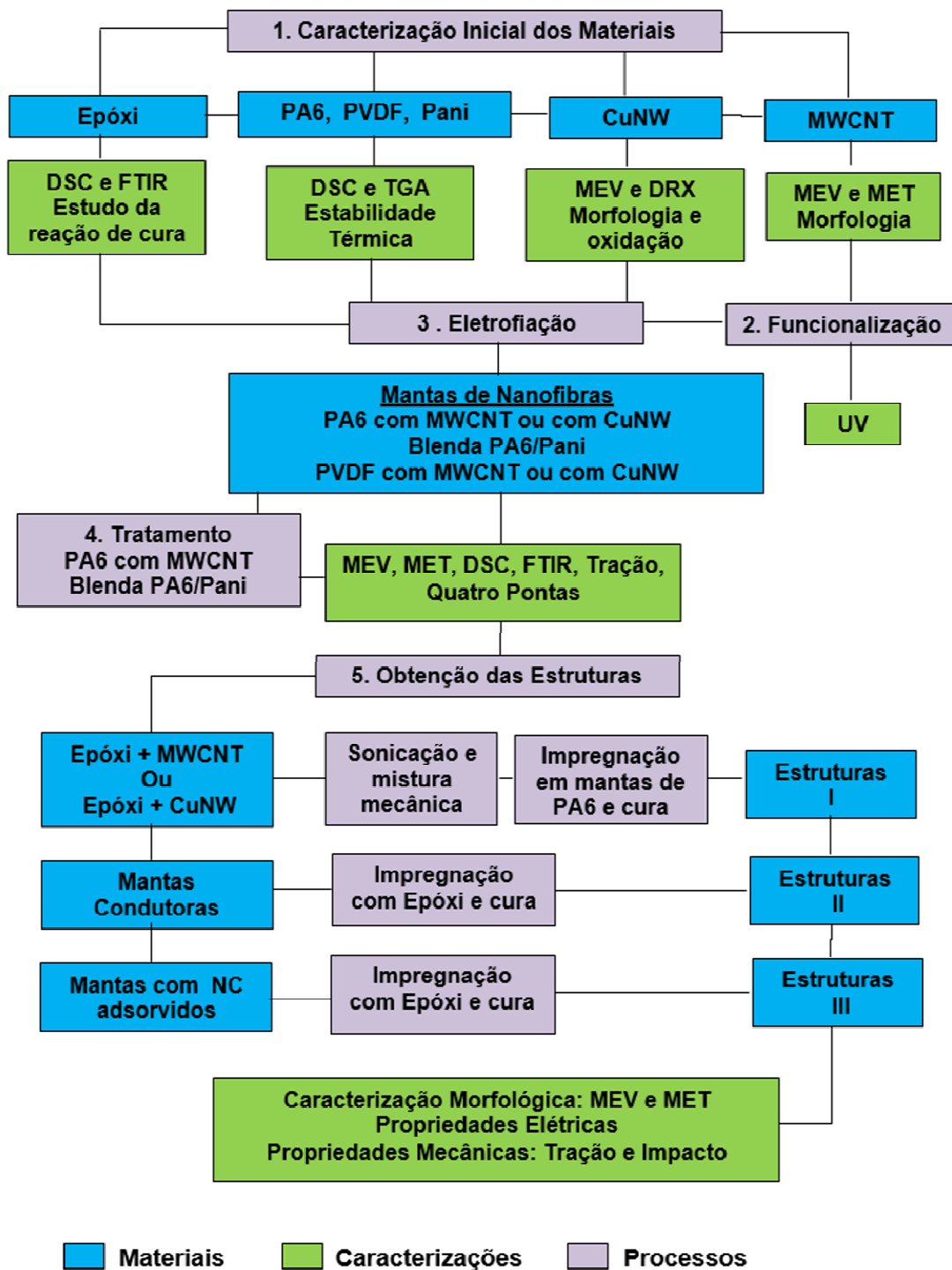


Figura 4.3 – Fluxograma de desenvolvimento do projeto.

4.2.1 Síntese e Obtenção de CuNW

O processo para a obtenção destas nanofibrilas consiste na eletrodeposição de cobre sobre eletrodos de alumínio (Al) com nanoporos superficiais. A obtenção dos eletrodos porosos consiste na parte mais importante e que despendeu o maior tempo do processo, o qual levou em torno de 48 horas. A figura 3.4 ilustra o processo. Na cuba mostrada na Figura 3.1 (A) placas de Al foram dispostas paralelamente e submetidas a uma sequencia de tratamentos químicos para a formação progressiva dos nanoporos sobre a superfície dos eletrodos. Após este período os eletrodos são imersos em uma solução de sulfato de cobre onde ocorre o processo de eletrodeposição pela aplicação de uma corrente elétrica. A figura 4.4 (B) mostra o processo de eletrodeposição. O resultado é a formação de nanofibras metálicas de cobre, ou CuNW com diâmetros da ordem de nanômetros e comprimentos da ordem de micrômetros.

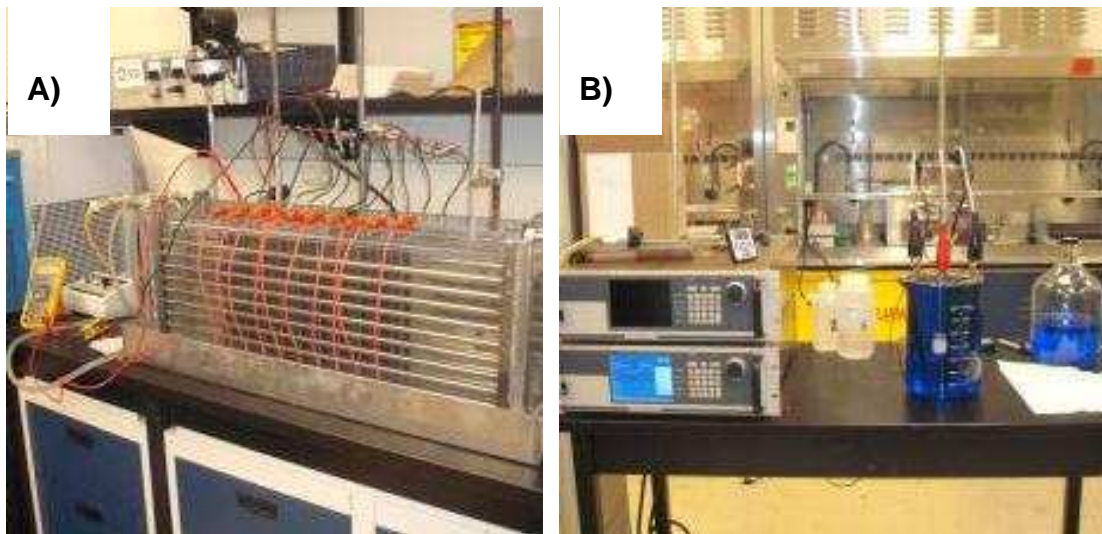


Figura 4.4 – (A) Cuba onde são obtidos os eletrodos de Al poroso. (B) Processo de eletrodeposição a partir do qual as CuNW são formadas.

4.2.2 Caracterização Inicial dos Materiais

4.2.2.1 Epóxi

4.2.2.1.1 Cinética de Cura por DSC

-Procedimento adotado: Varredura de 10 a 200°C a 10°C/min para determinação das temperaturas de início de cura (T_i), fim de cura (T_f) e de máxima ($T_{máx}$). A seguir realizaram-se três varreduras a temperaturas

constantes (isotermas de cura): 60°C, 80°C e 100°C. A partir destes dados experimentais foi possível a determinação da curva do grau de conversão (α) em função do tempo para as três temperaturas. Foi aplicado o modelo descrito pelas equações 2.8 e 2.9. Para todas as amostras deste trabalho a cura foi feita utilizando-se a proporção DGEBA/amina 10/1. A partir destes resultados foi escolhida a melhor condição de cura, isto é, o melhor arranjo das variáveis tempo e temperatura de cura que seriam empregadas.

4.2.2.1.2 Grau de Cura por FTIR

Para verificar a porcentagem de grupos epóxi que reagiram formando ligações cruzadas foram realizadas medida do grau de cura por FTIR. O grupo epóxi possui duas bandas de absorção no infravermelho, sendo uma em 1250 cm^{-1} , relacionada à deformação axial simétrica do anel epoxi na qual todas as ligações do anel expandem-se e contraem-se em fase. Outra banda que aparece em 916 cm^{-1} é atribuída a deformação axial assimétrica do anel, na qual a ligação C-C aumenta e há contração da ligação C-O [111,112]. Os espectros foram obtidos em um FTIR de marca Perkim & Elmer, modelo 1000, na região de absorção entre 4000 a 400 cm^{-1} . Foram feitas análises da amostra curada a temperatura de 60°C, condição selecionada para este trabalho, imediatamente antes da cura e depois de completada a cura. Neste caso, 6 horas após cura em estufa a vácuo.

4.2.2.2 PA6, Pani e PVDF

O objetivo foi o de determinar a estabilidade térmica dos polímeros utilizados na eletrofição. Isto foi necessário, pois na preparação das soluções poliméricas para a eletrofição e durante o processo de cura das estruturas os materiais são submetidos a ciclos de calor, os quais poderiam resultar na degradação dos polímeros. Logo, foi necessário conhecer as faixas de temperatura nas quais os materiais são termicamente estáveis. Para determinar o comportamento térmico dos três polímeros com o aquecimento foram realizadas varreduras por DSC utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo QS2000, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo

constante de 50ml/min. Utilizou-se massa das amostras em torno de 7mg. A programação para a PA6 foi: aquecimento de 20°C até 300°C a 10°C/min. Para o PVDF foi: aquecimento de 20°C até 200°C a 10°C/min. Para a Pani foi: aquecimento até 300°C a 10°C/min. Através do softaw e TA instrumental Analysis forram determinados, a partir dos termogramas obtidos, a Tg, Tm e cristalinidade das amostras. Para calcular a porcentagem de cristalinidade das amostras, foi utilizada a equação 4.1:

$$\%C = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \right) 100 \quad (4.1)$$

Onde:

ΔH_m = Entalpia de fusão (área sob a curva de transição de fusão);

ΔH_0 = entalpia de fusão para uma amostra 100% cristalina.

As estabilidades térmicas da PA6, do PVDF e da Pani foram avaliadas por TGA em um equipamento da TA instruments, modelo Q50, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, da temperatura ambiente até 800°C, sob atmosfera de nitrogênio.

4.2.2.3 CuNW

MEV e DRX

Por MEV o objetivo foi avaliar a morfologia, disposição espacial das fibras, presença de defeitos e razão de aspecto das mesmas. O objetivo da análise por difração por raios X (DRX) foi o de avaliar o estado de oxidação do material quando da sua utilização. Foi utilizado um difratômetro Rigaku Multiflex, com radiação de CuK α ($\lambda = 0,15458\text{nm}$), operado a 30kV e 10mA, na faixa de 2θ entre 0,8 e 30°. Para MEV foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura MEV-FEG FEI Magellan 400L

4.2.2.4 MWCNT

MET e MEV: O objetivo foi avaliar e comparar a morfologia, disposição espacial dos nanotubos dos dois tipos (Nanotech e Nanocyl), presença de defeitos e razão de aspecto dos mesmos. Para MET foi utilizado um

microscópio modelo CM120, da Philips operando em 120 kV Para MEV foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura MEV-FEG FEI Magellan 400L.

4.2.3 Funcionalização dos MWCNT

O objetivo da funcionalização foi o de inserir grupamentos polares carboxílicos diretamente sobre a superfície externa dos MWCNT para torná-los compatíveis com as matrizes polares utilizadas neste trabalho (a PA6, o PVDF e o Epóxi) e também com os solventes polares (água, ácido fórmico) onde estes foram dispersos. Os MWCNT dos dois tipos foram submetidos a um tratamento com solução ácida, mistura de ácido sulfúrico/nítrico na proporção (3:1 v/v). As suspensões foram sonicadas utilizando um tempo de exposição ao ácido de 5 horas. Posteriormente a solução foi filtrada utilizando filtros de 30 μ m de PVDF da Millipore e os MWCNT foram lavados com água destilada (total de 5 lavagens) [37-39]. Após serem funcionalizados, os MWCNT foram dispersos em solução aquosa através de ultrassom e a solução resultante foi deixada sob repouso por um período de 72 horas para avaliar a sua estabilidade. O mesmo procedimento foi feito para os MWCNT não funcionalizados para efeito de comparação. Para verificação da modificação química realizada nos nanotubos de carbono funcionalizados utilizou-se FTIR e espectroscopia de luz ultra violeta (UV). O tratamento de funcionalização foi realizado para os dois tipos de MWCNT: Nanotech e Nanocyl.

Os espectros de FTIR foram obtidos pelo modo ATR (reflexão total atenuada) na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Nos espectros procurou-se identificar a região de transmitância próxima a banda de 1720 cm^{-1} , característica do grupo carboxila resultante da funcionalização.

Espectros UV-Vis dos foram obtidos em um Espectrômetro Perkin Elmer Lambda EZ210. O espectro foi coletado a uma taxa de varredura de 200 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ e região espectral de 190-900 nm. Para a análise, utilizou-se uma cubeta de quartzo contendo as dispersões aquosas de MWCNT e de MWCNT funcionalizados. As dispersões aquosas de concentração 0,02 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ foram preparadas em três balões volumétricos pela dispersão durante 1h no ultrassom das quantidades de MWCNT funcionalizados e não funcionalizados. Neste

caso, esperou-se formação de um pico de absorção em aproximadamente 258 nm. Esse mesmo pico já foi observado por JIANG et al. [114] para MWCNT purificados com tratamento ácido, revelando que a funcionalização química com grupos carboxílicos dos MWCNT foi realizada com êxito. Os elétrons pi (π) presentes no orbital molecular dos átomos de carbono dos MCWNT participam da formação da nova ligação com as carboxilas. Indicam a transição $n \rightarrow \pi^*$ de um par de elétrons não-ligantes da ligação $-C=O$ dos grupos carboxílicos ($-COOH$) inseridos nas superfícies dos nanotubos [115].

4.2.4 Eletrofiação

4.2.4.1 Cálculos Preliminares

Para a preparação dos nanocompósitos com MWCNT ou com CuNW a concentração teórica de percolação ϕ_c , ou seja, a mínima porcentagem de nanocarga em relação a matriz polimérica foi determinada com auxílio da equação (3.6) e com os resultados obtidos a partir da análise morfológica dos materiais iniciais por MEV e MET. A equação (3.6) forneceu os seguintes valores para cada um dos materiais:

- *MWCNT (Nanotech)*
 $D = 10,4\text{nm}$ $L = 1,0\mu\text{m}$
 $\Phi_c = 0,0052 = 0,52\%v$

- *CuNW*
 $D = 31,5\text{ nm}$ $L = 15\mu\text{m}$
 $\Phi_c = 0,001 = 0,1\%v$

Deve-se ressaltar que para a eletrofiação foram utilizados apenas os MWCNT da marca Nanotech uma vez que este tipo de MWCNT apresenta uma menor razão de aspecto e, portanto, mostraram-se mais adequados para a eletrofiação. As soluções a serem eletrofiadas devem exibir uma viscosidade adequada para a formação do cone de Taylor. Silva. [69] reportou em seu trabalho o uso de MWCNT Nanotech para produção de mantas de nanocompósitos utilizando as matrizes de PA6 e de PVDF. Tais condições foram utilizadas neste trabalho.

Como o modelo para estimativa teórica do limite de percolação é uma estimativa mínima do valor real, que é maior, foram propostas três concentrações de cargas para cada nanocompósito progressivamente superiores ao valor teórico. A fórmula 4.2 foi utilizada para fazer as conversões entre frações em massa e fração volumétrica. A, B, C e D mostram as composições de polímero/nanocarga empregadas neste trabalho.

$$\phi_v = \frac{\phi_m}{\phi_m + (1 - \phi_m) \rho_c / \rho_m} \quad (4.2)$$

Sendo que,

Φ_v : fração volumétrica

Φ_m fração em massa

ρ_c : densidade da carga (1,8g/cm³ para os MWCNT e 8,9g/cm³ para as CuNW).

ρ_m : densidade da matriz (1,13 g/cm³ para a PA6 e 1,78 g/cm³ para o PVDF)

Assim, foram definidas:

A) PA6 + MWCNT (0, 3, 5 e 10%m ou 0, 1.9, 3.2 e 6.5%v)

B) PA6 + CuNW (0, 3, 5 e 10%m ou 0, 0.4, 0.7, 1.4%v)

C) PVDF + MWCNT (0, 5, 10 e 20%m ou 0, 5, 10 e 20%v)

D) PVDF + CuNW (0, 5, 10 e 20%m ou 0, 1, 2.2 e 4.8%v)

4.2.4.2 Preparação das Soluções Poliméricas

4.2.4.2.1 Mantas de Nanocompósitos

As soluções foram preparadas através da dissolução dos polímeros nos seus respectivos solventes sob agitação magnética. Foi utilizada agitação a temperatura de 80°C para auxiliar a dissolução. Os valores iniciais de concentração utilizados, isto é massa de polímero por volume do solvente, foram escolhidos com base em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa [65, 69, 77, 109], e em outros trabalhos, uma vez que todos os polímeros selecionados para este trabalho já foram eletrofiados individualmente

em trabalhos anteriores. Para a poliamida 6 empregou-se 1,7g de polímero para cada 10ml de ácido fórmico. Para o PVDF 1,64g de polímero para 12ml de solução na proporção 3:1 de DMF e acetona, ou seja, 9ml de DMF para 3ml de acetona.

Para a preparação dos nanocompósitos, a carga (MWCNT e/ou CuNW) foi adicionada a uma parcela do solvente utilizado para a preparação da solução. Esta suspensão foi dispersa com auxílio de ultrassom (tempo de 3 horas para os MWCNT ou de 30 minutos para as CuNW). Posteriormente a solução polimérica foi adicionada à suspensão com a nanocarga e estas foram misturadas com auxílio de agitação magnética até que uma mistura com homogeneidade macroscópica fosse observada. A Figura 3.4 mostra um esquema



Figura 4.5 - Esquema ilustrando o processo de preparação das soluções para eletrofiação dos nanocompósitos.

4.2.4.2.2 Mantas da Blenda PA6/Pani (E)

Para a preparação das blendas PA 6/PAni foram preparadas duas soluções; na primeira a PA 6 foi dissolvida em ácido fórmico, sob agitação magnética a 80° C por 2 horas. Após completa dissolução a solução foi resfriada até a temperatura ambiente ~23°C; a concentração obtida foi de 14% (m/v). A segunda solução foi preparada através da dissolução de quantidades idênticas de base esmeraldina e ácido tolueno sulfônico em HFP num béquer; a solução foi preparada à temperatura ambiente sob agitação magnética por 15

horas. As duas soluções foram misturadas, a proporção de solvente na solução final em v/v foi de ácido fórmico/HFP 67/33.

4.2.4.3 Eletrofiação da Mantas

4.2.4.3.1 Sistema para Eletrofiação

A figura 3.5 mostra o sistema de eletrofiação utilizado neste trabalho. (A), (B) e (C) mostram os principais elementos do sistema em operação. Em (D) têm-se uma manta eletrofiada da blenda PA6/Pani como obtida sobre a folha de papel alumínio. Em (E) têm-se uma manta de PVDF sendo destacada. (F) e (G) são micrografias obtidas por MET das amostras (D) e (E) que mostram nanofibras destas mesmas mantas. O sistema de eletrofiação que foi utilizado neste trabalho é composto por uma fonte de alta tensão, uma seringa contendo uma solução polimérica, acoplada a uma bomba para controle de fluxo da solução, e um coletor cilíndrico aterrado e envolto por uma folha de alumínio. Foi utilizada uma fonte de alta tensão da Glassman, modelo EH30P3, um coletor que consiste em um cilindro de alumínio de diâmetro externo de 15 cm, isolado com teflon ao redor. Acoplado a este se tem um motor com controlador de velocidade, sendo que esta pode ser variada de 0 a 5000 rpm. A velocidade de rotação do coletor é controlada utilizando um tacômetro da marca Minipa, modelo MDT-2238. Foram utilizadas seringas de vidro de 20 e 10 ml, e agulhas de aço inox, com diâmetros de 0,7 e 1 mm. Para que a alta tensão seja aplicada à solução a ser eletrofiada, um eletrodo de cobre ligado ao cabo de alta tensão é inserido na solução. Todo o sistema está inserido no interior de uma capela aterrada para garantir o isolamento elétrico e a segurança do operador. A eletrofiação de todas as soluções foi realizada em ambiente com temperatura (22-23°C) e umidade controlada (40-45%). A velocidade de rotação do coletor foi de 2000 rpm, tal velocidade conduz a uma significativa orientação das nanofibras, o que foi verificado em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa [69].

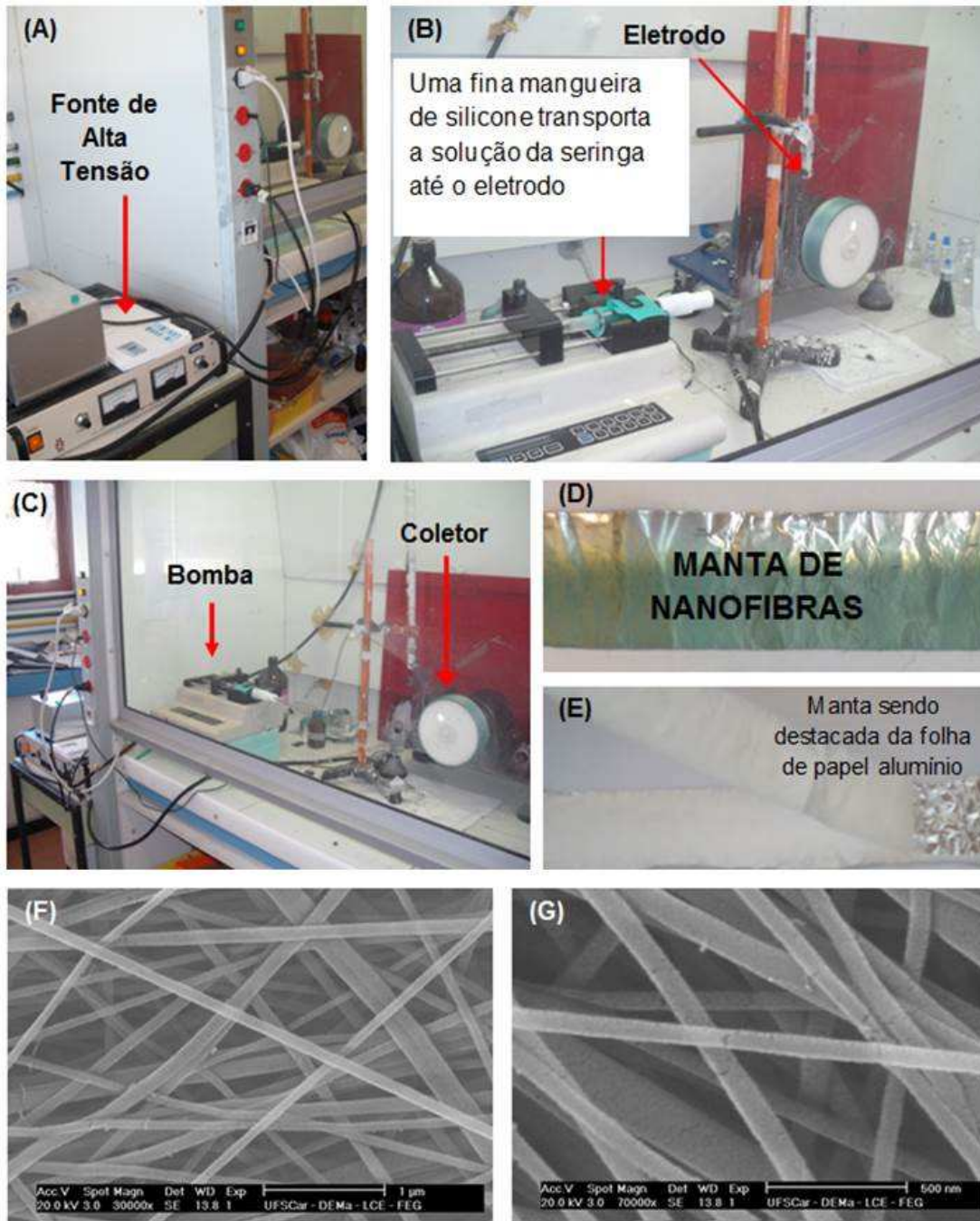


Figura 4.6 - Foto do Sistema de Eletrofiação utilizado neste trabalho. (A), (B) e (C) mostram os principais elementos do sistema em operação. Em (D) têm-se uma manta eletrofiada da blenda PA6/Pani como obtida sobre a folha de papel alumínio. Em (E) têm-se uma manta de PVDF sendo destacada. (F) e (F) são micrografias obtidas por MET das amostras (D) e (E) que mostram a nanoestrutura destas mesmas mantas constituídas por nanofibras.

4.2.5 Tratamento das Mantas (A) e (E)

Como ficou evidenciado na revisão bibliográfica, a eletrofiação direta de nanofibras condutoras mostra-se como uma condição bastante difícil, por isso, alguns autores tem proposto torná-las condutoras em uma etapa posterior a eletrofiação, através de tratamentos que introduzam materiais condutores diretamente aderidos e entrelaçados às superfícies das nanofibras [13, 86-87].

Para o tratamento das mantas foi utilizada uma solução aquosa do surfactante Triton X-100 contendo MWCNTs. A concentração de surfactante na solução foi de 0,3% (v/v) e a de nanotubos foi de 0,5% (m/v) com nanotubos de carbono da marca Nanocyl. Foram tratadas as mantas de PA6 com 0, 3, 5 e 10% m MWCNT e mantas da blenda PA6/Pani. As mantas foram mergulhadas na solução por um tempo determinado. Inicialmente foram feitos testes variando-se o tempo de tratamento das mantas PA6/Pani e de PA6 com 3% m MWCNT afim de que a melhor condição fosse determinada. A partir destes testes determinou-se o tempo padrão de duas horas para o tratamento de todas as mantas. Posteriormente as mantas foram submetidas à lavagem em água destilada, com auxílio de ultrassom por 5 minutos. A água foi trocada e o procedimento foi repetido por sucessivas vezes, até a aparência da água tornar-se cristalina. As mantas tratadas foram então secas em estufa a vácuo por um período de 4 horas.

Deve-se ressaltar que para este tratamento foram utilizados os MWCNT da marca Nanocyl. A maior razão de aspecto destes MWCNT torna mais propícia à formação de uma estrutura de rede percolada necessitando. Além disso, as soluções empregadas para o tratamento são diluídas o suficiente de modo a permitir a correta dispersão destes MWCNT e uma adequada molhabilidade das nanofibras durante o tratamento.

4.2.6 Obtenção das Estruturas Compósitas

A produção das estruturas compósitas condutoras foi realizada por diferentes rotas. O objetivo de todas elas foi a obtenção de estruturas condutoras com propriedades mecânicas melhoradas a partir da introdução dos dois tipos de reforços: os condutores (MWCNT ou CuNW) e as nanofibras

eletrofiadas.

Embora as rotas tenham sido diferentes, todas as estruturas compósitas foram obtidas de forma análoga: a resina epoxídica foi impregnada de forma alternada com as mantas de nanofibras para formar estruturas compósitas como esquematizado na figura 2.24 na revisão bibliográfica. A cura foi realizada em uma temperatura de 60°C e por um tempo de 6 horas, sob vácuo, para evitar a formação de bolhas. Tais condições de tempo e de temperatura foram pré-determinadas a partir do estudo inicial de cinética de cura, grau de cura e estabilidade térmica dos materiais iniciais. Foi utilizada uma razão endurecedor (TETA)/DGEBA de 1:10, constante para todas as amostras. A cura das estruturas foi realizada em uma estufa a vácuo Marconi MA030/12 com potência de 800 watts. Foram utilizados moldes de silicone para curar os materiais no formato de corpos de prova para os ensaios mecânicos. A figura 3.6 mostra um dos moldes de silicone utilizados para a cura. Desta maneira, as dimensões das amostras curadas foram todas iguais a 64mm (comprimento)x13mm (largura)x3mm (espessura). A mantas foram colocadas sempre de tal forma que a direção de alinhamento das mantas fosse paralela a direção do comprimento dos moldes.



Figura 4.7 - Moldes utilizados para cura das estruturas.

4.2.6.1 Estruturas I

Em uma primeira rota foram produzidas estruturas compósitas constituídas pela resina epóxi carregada com MWCNT ou com CuNW tendo camadas de mantas de nanofibras eletrofiadas alternadas entre as camadas resina/carga condutora. Neste caso, o objetivo foi o de obter estruturas condutoras e que apresentassem propriedades mecânicas melhoradas pela

presença simultânea dos dois tipos de nanoreforços: os condutores e as nanofibras eletrofiadas.

4.2.6.1.1 Estruturas Epóxi/PA6/CuNW

As CuNW obtidas foram dispersas na resina epoxídica, de baixa viscosidade, através de agitação ultrasônica durante vinte minutos. O agente de cura (TETA) foi então adicionado e a mistura resultante foi sonicada por mais dez minutos e posteriormente impregnada nas mantas de PA6 em moldes de silicone para se completar o processo de cura e formar os corpos de prova. Foram produzidos nanocompósitos com frações volumétricas variáveis de CuNW e de mantas de PA6. Os teores de CuNW estão todos acima do valor crítico (0,1%v) sugerido pelo modelo do volume excluído para a percolação elétrica teórica das CuNW. A tabela 4.1 abaixo mostra a composição das estruturas híbridas Estruturas Epóxi/Pa6/CuNW.

Tabela 4.1 - Fração volumétrica de CuNW e de PA 6 (na forma de nanofibras) na matriz de epóxi.

%v CuNW	%v PA6
0	0
0,01	0
0,1	0
0,25	0
0,5	0
1	0
2,5	0
0	3
0	7
0	15
0,25	15
0,25	15
0,25	15

4.2.6.1.2 Estruturas Epóxi/PA6/MWCNT

Os MWCNT funcionalizados foram dispersos na resina epoxídica, de baixa viscosidade através de agitação ultrasônica e o mesmo procedimento descrito acima para os nanocompósitos com CuNW foi empregado para a produção dos nanocompósitos com os MWCNT. A concentração teórica crítica para a percolação dos MWCNT foi determinada com base na caracterização morfológica inicial dos MWCNT. A tabela 4.2 abaixo mostra a composição das estruturas híbridas Estruturas Epóxi/Pa6/CuNW.

MWCNT (Nanocyl)

D = 9,6nm L = 1,5 μ m

$\Phi_c = 0,0032 = 0,32\%v$

Tabela 4.2 - Fração volumétrica de MWCNT e de PA 6 (na forma de nanofibras) na matriz de epóxi.

%v MWCNT	%v PA6
0	0
0,01	0
0,05	0
0,1	0
0,25	0
0,5	0
1,0	0
2,5	0
0	3
0	7
0	15
0,25	15
0,25	15
0,25	15

4.2.6.2 Estruturas II

As estruturas do tipo II consistem em estruturas de nanocompósitos com as mantas de nanofibras Híbridas, isto é, (A), (B), (C) e (D). Ou seja, as mantas de PA6 ou de PVDF carregadas com MWCNT ou com CuNW. Tais mantas seriam impregnadas na resina epóxi, também de forma alternada, para produzir estruturas com um teor de 15%v das mantas híbridas. A diferença, em termos de condução elétrica, em relação às estruturas do tipo I é a de que no primeiro caso, a condução ocorre através de caminhos de percolação formados na matriz epoxídica. Já para este tipo de estrutura, a condução ocorreria através das nanofibras, potencialmente condutoras, que também poderiam atuar como agentes de reforço e tenacificadores da matriz epoxídica. Daí o interesse inicial em fabricar uma manta de nanofibras condutora. Neste caso, através da orientação induzida pela eletrofiação pensou-se em arquitetar um arranjo de nanocargas como o mostrado pela figura 2.9 (C) na revisão bibliográfica.

4.2.6.3 Estruturas III

As estruturas do tipo III são estruturas de nanocompósitos com as mantas (A) e (E) tratadas. As mantas dos nanocompósitos PA6/MWCNT e da blenda PA6/Pani tratadas e com nanotubos de carbono adsorvidos na superfície foram utilizadas. Como nos casos anteriores, as mantas tratadas foram impregnadas de forma alternada com a resina epoxídica formando assim as estruturas finais. Neste caso esperou-se uma melhoria de propriedades mecânicas em relação aos outros tipos de estruturas compósitas, I e II devido a melhor dispersão das nanocargas. Utilizou-se uma porcentagem de 15%v das mantas tratadas na matriz epoxídica.

4.2.7 Caracterização Morfológica

As mantas obtidas na eletrofiação, as mantas tratadas e as estruturas compósitas foram caracterizadas por MEV e/ou por MET. O objetivo foi o de avaliar a morfologia das nanofibras, grau de integridade e presença de defeitos e, para alguns nanocompósitos, a disposição espacial dos MWCNT e das

CuNW nas nanofibras, avaliar o estado de dispersão destas cargas na matriz nanofibrilar e analisar se caminhos de percolação foram formados como resultado da eletrofiação ou da dispersão em epóxi. Foram utilizados para este fim os mesmos equipamentos de MEV e MET descritos nas seções anteriores. O diâmetro das nanofibras foi medido com auxílio do programa IMAGE PRO PLUS 4.5. As mantas tratadas foram submetidas a análise por MEV para avaliar se os MWCNTs foram adequadamente aderidos e entrelaçados na superfície das nanofibras e se potenciais caminhos de condução foram formados.

4.2.8 Caracterização Estrutural

De trabalhos anteriores já publicados pelo nosso grupo de pesquisa, é conhecido que a eletrofiação de PA6 e de PVDF gera fases características [3, 65, 68, 69]. No caso da PA6 têm-se a fase α e, no caso do PVDF, tem-se a fase β . Tais fases apresentam momentos dipolares fortes e, portanto, estão bastante pré-dispostas a interagir com a matriz epoxídica, também polar. Desta maneira realizou-se a análise por FTIR de amostras de mantas de PA6 e de PVDF para tal avaliação.

4.2.9 Caracterização da Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica das mantas de nanofibras produzidas por eletrofiação, das mantas tratadas e das estruturas compósitas foram caracterizadas. Para tal análise foi utilizada uma sonda de quatro pontas, constituída por um sensor formado por quatro eletrodos verticais, cujas pontas estão em um mesmo plano, orientadas colinearmente e regularmente espaçadas. Dois eletrodos estão acoplados a uma fonte de corrente em série com um multímetro e os outros dois eletrodos a um voltímetro. Os eletrodos externos servem como injetores e coletores de corrente, enquanto a diferença de potencial gerada é medida nos eletrodos internos. Esta etapa foi realizada na Universidade de Calgary. O equipamento utilizado foi o Loresta GP resistivity meter (Mitsubishi Chemical Co) conectado a uma saída de quatro pontas e sonda Keithley 6517A.

4.2.10 Caracterização Térmica

4.2.10.1 DSC

O objetivo foi o de determinar a T_m e cristalinidade de todas as nanofibras para compará-las entre si e avaliar o efeito da concentração das cargas nestas propriedades. O equipamento e a programação para o ensaio foram os mesmos que aqueles empregados para a caracterização dos materiais iniciais puros.

4.2.10.2 DMTA

O objetivo foi o de determinar a T_g e demais transições das mantas de PA6 e de PVDF puras. De trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa sabe-se que a adição de MWCNT ou de CuNW nas matrizes de PVDF e de PA6 praticamente não altera a T_g ou mesmo outras transições destes polímeros [69]. Por esta razão tal caracterização não foi executada para as mantas carregadas com MWCNT ou CuNW.

Também foi determinada a T_g do epóxi puro curado, do epóxi carregado com a maior quantidade de MWCNT (2,5%v), do epóxi carregado com a maior quantidade de mantas de PA6 pura (15%v) e de epóxi carregado com a maior quantidade de mantas de PA6 pura (15%v) tratada com MWCNT. O objetivo foi o de inferir a influência dada uma destas cargas na T_g do epóxi.

A detecção da T_g destes materiais por DSC é relativamente difícil, pois o PVDF e a PA 6 são muito cristalinos e o epóxi é um material termofixo. A técnica de DMTA, por outro lado, permite determinar com precisão a T_g e outras transições secundárias. Foi utilizado o equipamento DMA Q 800 (TA Instruments) no modo varredura com a temperatura, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min. A programação para o PVDF foi: aquecimento de -70°C até 100° a $3^\circ\text{C}/\text{min}$, uma vez que este polímero apresenta transições sub ambiente [70]. Para a PA6 e epóxi: aquecimento de 30 até 150° a $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.2.11 Caracterização de Propriedades Mecânicas

O objetivo foi o de avaliar o efeito dos dois tipos de nanoreforços nas propriedades mecânicas do epóxi. Neste caso, os ensaios mecânicos foram executados apenas para aquelas estruturas que, a partir das medidas de resistividade, mostram a possibilidade de serem aplicadas em dispositivos para condução ou dissipação eletrostática.

4.2.11.1 Ensaio de Tração

Os testes foram realizados utilizando uma máquina de ensaios Instron, modelo 5569, com célula de carga de 500N, à temperatura ambiente, segundo a norma ASTM D-882. Foram caracterizadas as propriedades de tensão de ruptura, módulo elástico (calculado na região de 0,05 a 0,5% de deformação), deformação na ruptura e tenacidade. A taxa de carregamento foi de 0,5N/mim.

4.2.11.1.1 Mantas de Nanofibras

As amostras para este ensaio foram cortadas em dimensões de aproximadamente 64 mm x 13 mm e a espessura final foi medida. Considerando-se que as existem vazios entre as nanofibras das mantas, a utilização da área aparente das amostras (isto é o produto da espessura pela largura da amostra) para o cálculo da tensão conduziria a grandes erros. Sendo assim para se determinar a área real das amostras utilizou-se a densidade teórica dos materiais. Considerando-se uma amostra de comprimento L e área real Areal, e assumindo-se que as nanofibras eletrofiadas estão bastante orientadas em uma direção principal e que durante o ensaio mecânico todas as nanofibras estarão orientadas segundo esta direção, o volume da amostra (Vm) pode ser dado pelo produto entre a Areal por L. A figura 4.8 mostra um esquema geral da uma amostra de manta empregada nos ensaio de tração, na qual podem ser notados muitos vazios.

$$V_m = (L)(A_{real}) \quad (4.3)$$

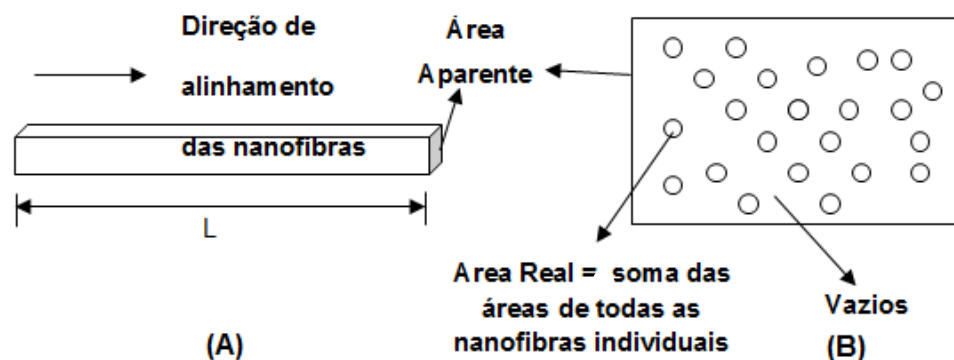


Figura 4.8 – Representação esquemática de uma amostra de manta eletrofiada, para ensaio mecânico de tração, de comprimento L. A figura (B) mostra a área de seção transversal das nanofibras como círculos que saem do plano do papel. Entre as nanofibras existem inúmeros vazios que não podem ser contabilizados no cálculo da tensão.

Sendo ρ a densidade do material eletrofiado e m a massa da manta, tem-se que:

$$\rho = (m)/(L)A_{\text{real}} \rightarrow A_{\text{real}} = (\rho)/(L)(m) \quad (4.4)$$

Ou seja, a área real das amostras para o cálculo da tensão é dada pela razão entre a densidade do material eletrofiado pelo produto do comprimento da amostra pela massa da amostra.

Os ensaios mecânicos foram sempre executados na direção paralela ao alinhamento das nanofibras. As amostras foram testadas em triplicata e os valores médios das propriedades foram calculados e utilizados.

4.2.11.2 Estruturas Compósitas

Após a cura, os corpos de prova foram retirados do molde e lixados para adquirirem as medidas padrão. As dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos foram 64 x 13,0 x 3,0mm com margens de erro de $\pm 0,5$ mm para o comprimento e $\pm 0,2$ mm para largura e espessura. Um mínimo de três corpos de prova de cada composição foram utilizados para cada

ensaio. As amostras sempre foram fixadas nas garras do equipamento e testadas na direção paralela ao comprimento e, por consequência, ao alinhamento das mantas de nanofibras.

4.2.11.2 Ensaio de Resistência ao Impacto IZOD

Foi utilizado um equipamento CEAST, segundo a norma ASTM D256. O entalhe dos corpos de prova foi feito à temperatura ambiente sempre em uma direção perpendicular a direção do comprimento das amostras. Nas amostras com fibras o entalhe foi realizado em uma direção perpendicular à orientação das mesmas. As dimensões das amostras foram de 64x12.7x3mm, com entalhe feito na metade do comprimento e com profundidade de 2.5mm. A energia de impacto foi calculada pela razão entre o valor lido no equipamento, em Joules, pela espessura da amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Materiais Iniciais

5.1.1 Resina Epóxi DGEBA

5.1.1.1 Cinética de Cura

A figura 5.1 mostra o termograma obtido durante o aquecimento para a amostra de resina epoxídica curada na proporção 10/1: DGEBA/amina. Através do software TA Instrumental Analysis foram determinadas a T_i (temperatura de início de cura) de $43,8^\circ\text{C}$, T_f (temperatura final de cura) de 153°C e T_p (temperatura do pico de cura) de 101°C . A partir deste termograma foram selecionadas as temperaturas para as varreduras isotérmicas: 60 , 80 e 100°C . A figura 5.2 mostra os termogramas obtidos para o tratamento isotérmico do sistema DGEBA/amina nestas temperaturas selecionadas.

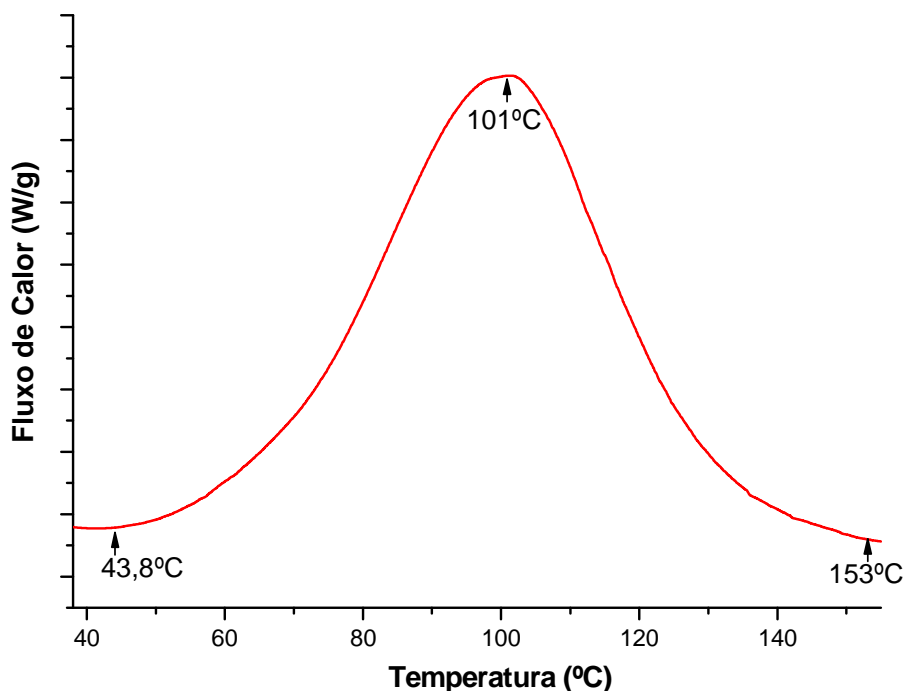


Figura 5.1 – Termograma obtido durante o aquecimento de amostra de epóxi a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

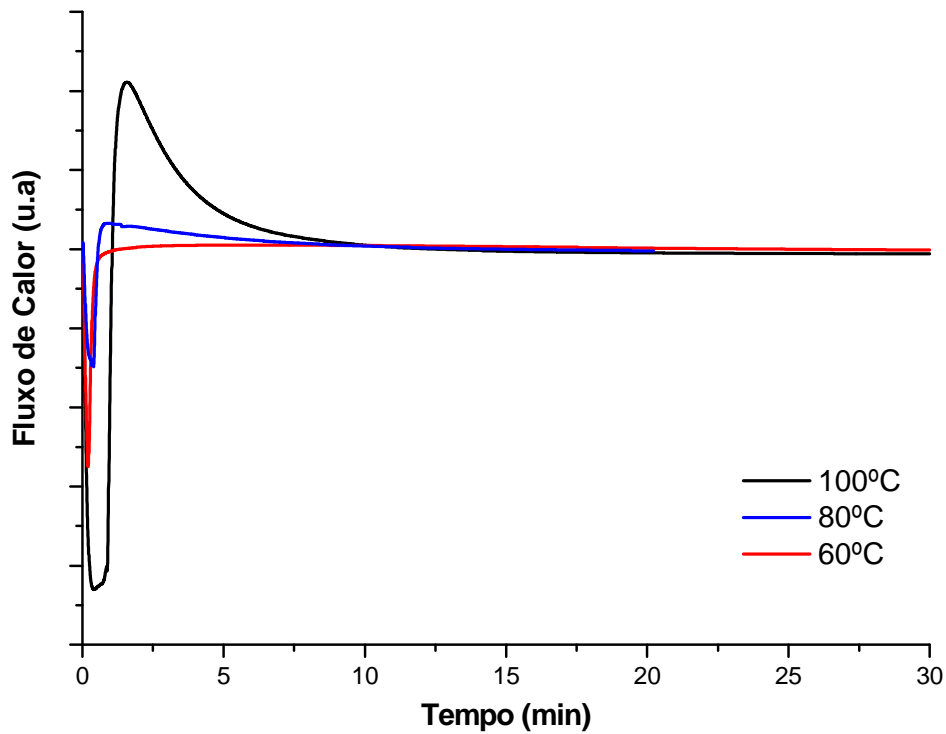


Figura 5.2 – Termogramas obtidos durante o tratamento isotérmico de DGEBA/TETA a 60, a 80 e 100°C.

A partir dos termogramas determinou-se o grau de conversão (α_c) em função do tempo nas temperaturas de 60, 80 e de 100°C. A figura 5.3 mostra as curvas de grau de conversão nas três temperaturas consideradas. Observou-se que o grau de conversão segue um comportamento sigmoidal indicando que a reação de cura obedece a um comportamento tipicamente de Arrhenius (equação 3.9). Notou-se que a reação de cura começa com uma taxa baixa que aumenta até atingir um máximo, a partir do qual volta a cair até que a reação se complete. O aumento da temperatura atua de modo a aumentar exponencialmente a taxa de reação (isto é, o número de mols de DGEBA e amina que reagem ao longo do tempo) [45, 109].

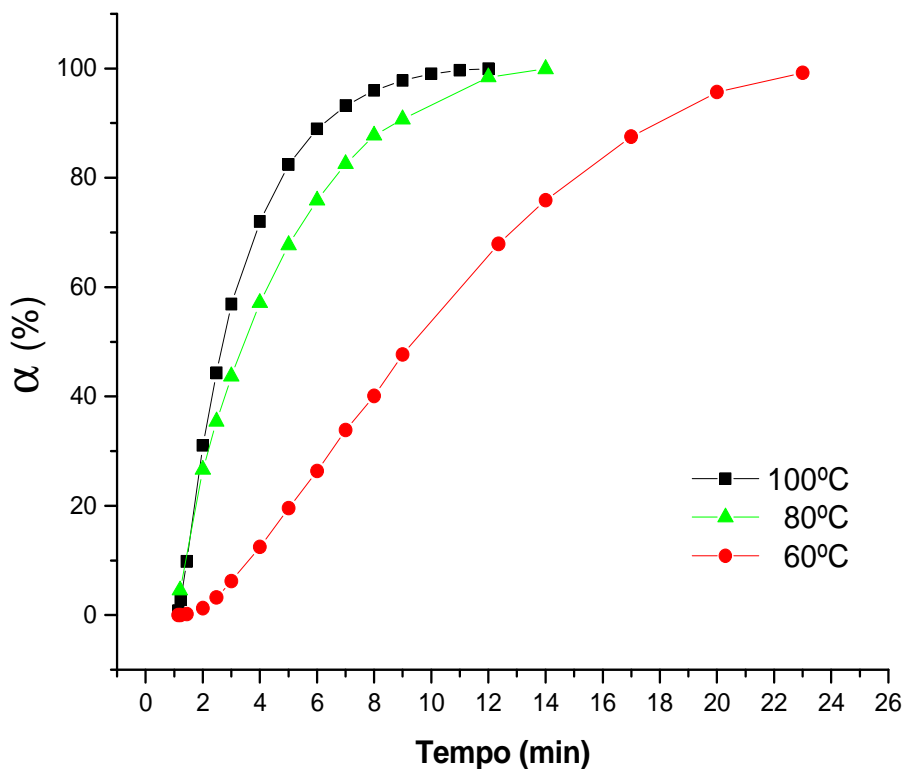


Figura 5.3 - Cinética da reação de cura da resina epóxi DGEBA/TETA (razão: 10/1 v/v)

Aplicando-se as equações 3.8 e 3.9 na forma logarítmica (equações 3.10 e 3.11) foi possível determinar a energia de ativação para o sistema, que no caso foi de 12,34 kJ/mol. Determinou-se também a constante k_0 que vale $51.94s^{-1}$. A ordem da reação n é de 0,4 para a cura a 60°C, de 0,95 para a cura a 80°C e de 0,98 para a cura a 100°C. As curvas exibidas pela figura 5.4 mostram o tratamento matemático para os cálculos. A energia de ativação fornece a energia por unidade de massa que deve ser fornecida para a reação de cura do material, o que é essencial para o dimensionamento do forno ou estufa onde a cura será realizada. No caso deste projeto, por se tratar de poucas amostras, a estufa a vácuo do laboratório de polímeros, cujo modelo foi descrito na seção materiais e métodos mostrou-se adequada.

A partir dos valores das constantes, determinadas experimentalmente, foi possível resolver a equação diferencial 2.9 para o sistema empregado neste projeto. A integração da equação 3.9 forneceu:

$$\int \frac{d\alpha_c}{dt} dt = \int k(1-\alpha_c)^n dt \rightarrow \alpha_c = kt(1-\alpha_c)^n \quad (5.1)$$

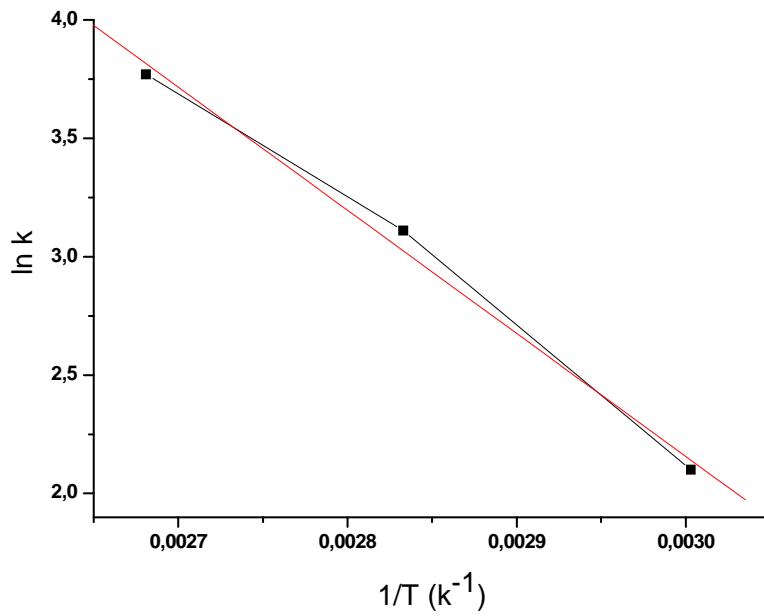
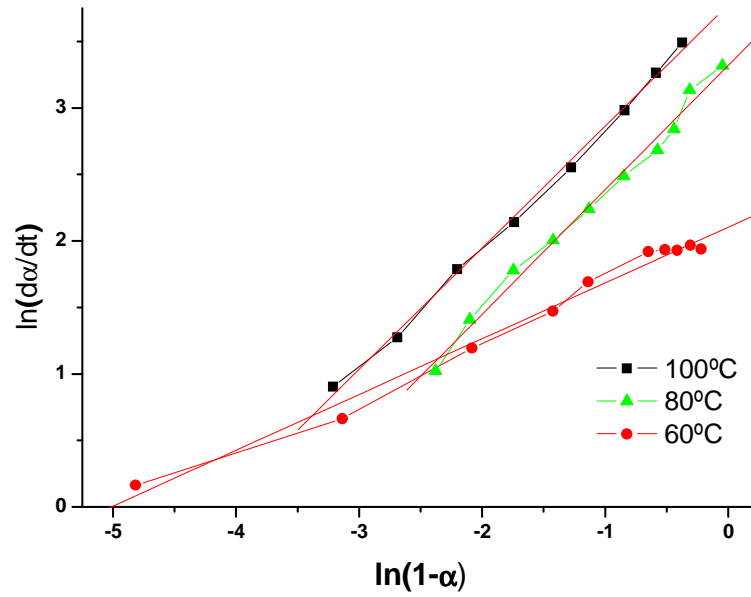


Figura 5.4 – Gráficos das equações 3.10 e 3.11 aplicadas aos dados de DSC.

Sendo K determinado por 3.10, é possível determinar o tempo de cura em função da temperatura e do grau de conversão por:

$$t = \frac{\alpha_c}{(1 - \alpha_c)^n k_0 e^{-E_a / RT}} \quad (5.2)$$

Assim calculou-se t para T = 60°C e $\alpha = 98\%$, obtendo-se: t = 5,37 horas

Este estudo revelou-se importante, pois a partir dele foi selecionada a temperatura de 60°C e o tempo de 6 horas para curar todas as amostras deste trabalho. Os cálculos demonstraram que se a cura fosse realizada a temperatura ambiente, o mesmo grau de conversão, 98%, seria atingido após mais de duas semanas. Por outro lado, a cura a 100°C seria a mais rápida. Entretanto, optou-se pela cura a 60°C em razão das limitações para o processamento das nanofibras eletrofiadas termoplásticas, as quais são sensíveis para serem submetidas a uma cura a temperaturas maiores que 60° pelo período de horas. Tendo em vista que a Tg da PA6 é de 66°C, a cura a temperaturas maiores que 60°C poderia ser agressiva para as mantas eletrofiadas podendo, inclusive, fazer com que estas deixassem de ser nanofibras. Desta maneira, a condição de cura foi mantida constante para todas as amostras deste trabalho, ou seja, as mudanças de propriedades são explicadas devido a outras variáveis: propriedades dos materiais ou condições de processamento (eletrofiação, tratamento superficial, entre outras) e não são atribuídas a condições da reação de cura.

5.1.1.2. Grau de Cura

A figura 5.5 a seguir mostra o espectro de FTIR obtido para a resina epóxi DGEBA curada com TETA antes e após completa a cura. As frequências típicas de absorção da resina epóxi DGEBA e do endurecedor TETA estão descritas nas tabelas 4.2 e 4.3. Analisando o espectro de FTIR descrito observou-se a presença das principais bandas de absorção características da resina epóxi. Foram identificadas as bandas a 918 cm^{-1} e a 1242 cm^{-1} . Através

da observação e comparação da banda a 918 cm^{-1} foi calculado um grau de cura de 97,2% para a amostra pós-cura. Este resultado mostrou-se bastante condizente com os cálculos obtidos a partir da cinética de cura, pois previu-se um grau de cura de 98% para uma temperatura de 60°C e tempo de 5,37 horas. Sendo assim, 97,2% mostrou-se um valor próximo ao predito.

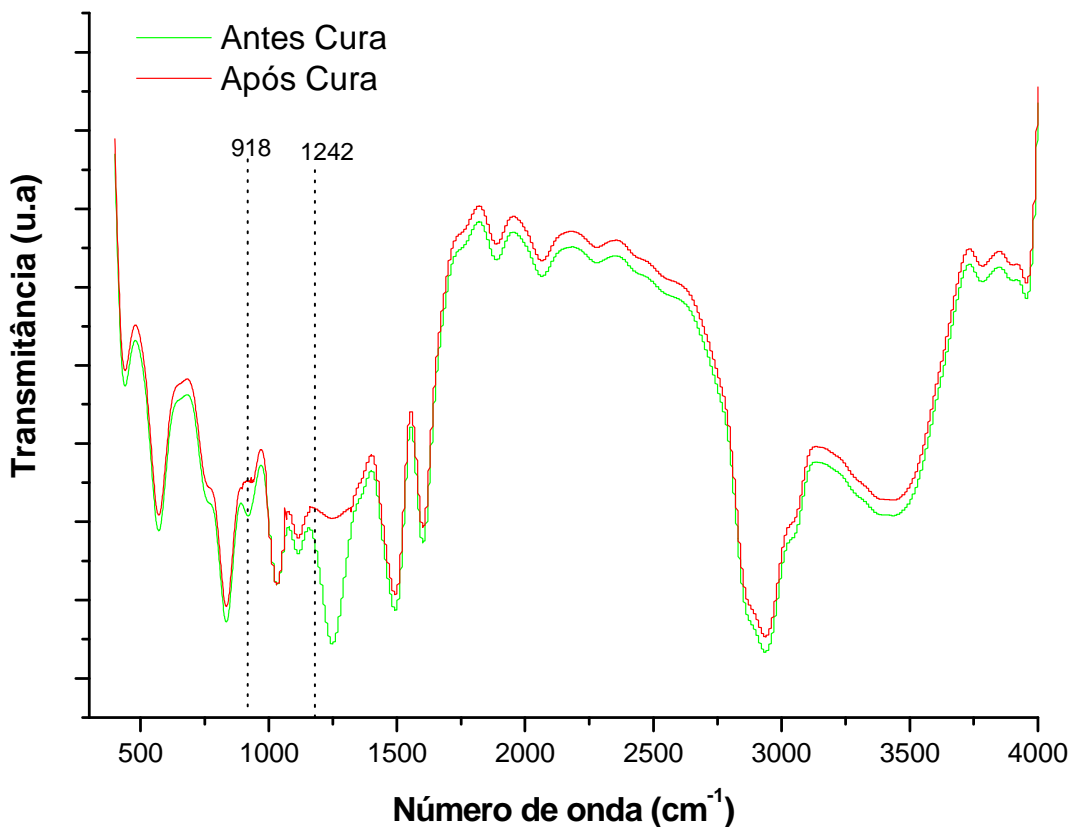


Figura 5.5 – Espectro de FTIR obtido para amostras de DGEBA/TETA antes da cura e após cura completa.

5.1.2 Polímeros para Eletrofiação

5.1.2.1 PA 6

A figura 5.6 mostra o termograma obtido para amostra de PA 6 pura em forma de grãos. Através do software TA Instrumental Analysis foram determinados a T_m e entalpia de fusão (ΔH), cujos valores foram $T_m = 222,23^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H = 75\text{ J/g}$. Considerando que a entalpia de fusão para a amostra

100% cristalina (ΔH_0) é de 240 J/g, pela equação 4.1 têm-se uma porcentagem de cristalinidade de 31,3%.

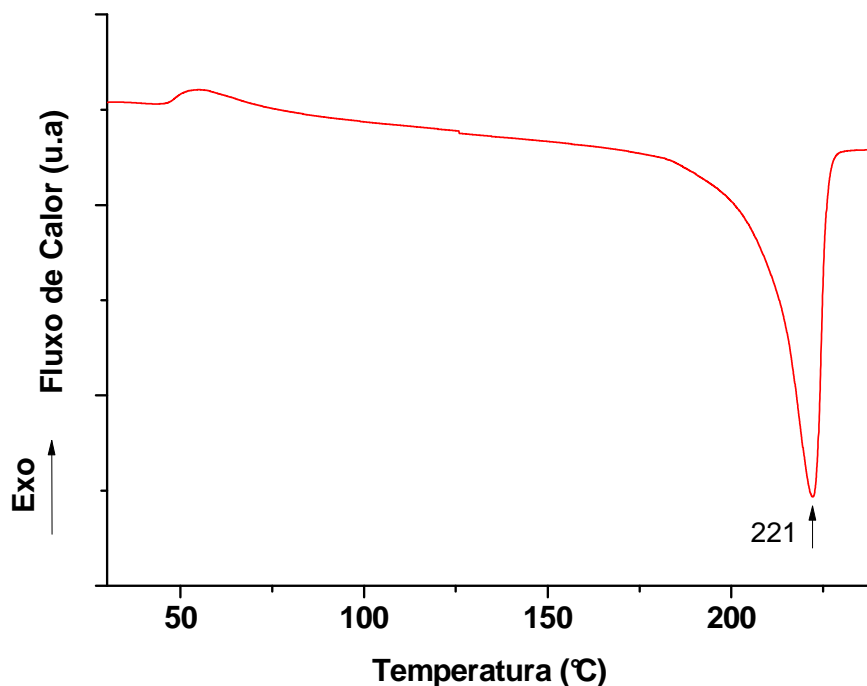


Figura 5.6 – Termograma de DSC obtido durante o aquecimento de amostra em grão da PA 6.

A figura 5.7 mostra a curva de variação de massa e sua respectiva derivada obtidas em função da temperatura durante o aquecimento de amostra de PA6 da temperatura ambiente até 800°C. Com relação a curva de TGA pode-se afirmar que a PA6 apresenta um comportamento estável até aproximadamente 350°C, onde se inicia o processo de perda de massa. O pico da derivada da variação de massa em relação a temperatura (DTG) é observado em 470°C, e o valor do resíduo a 800°C foi de 0,4%. Isto garante que nas temperaturas empregadas na eletrofiliação o polímero mantém-se estável termicamente.

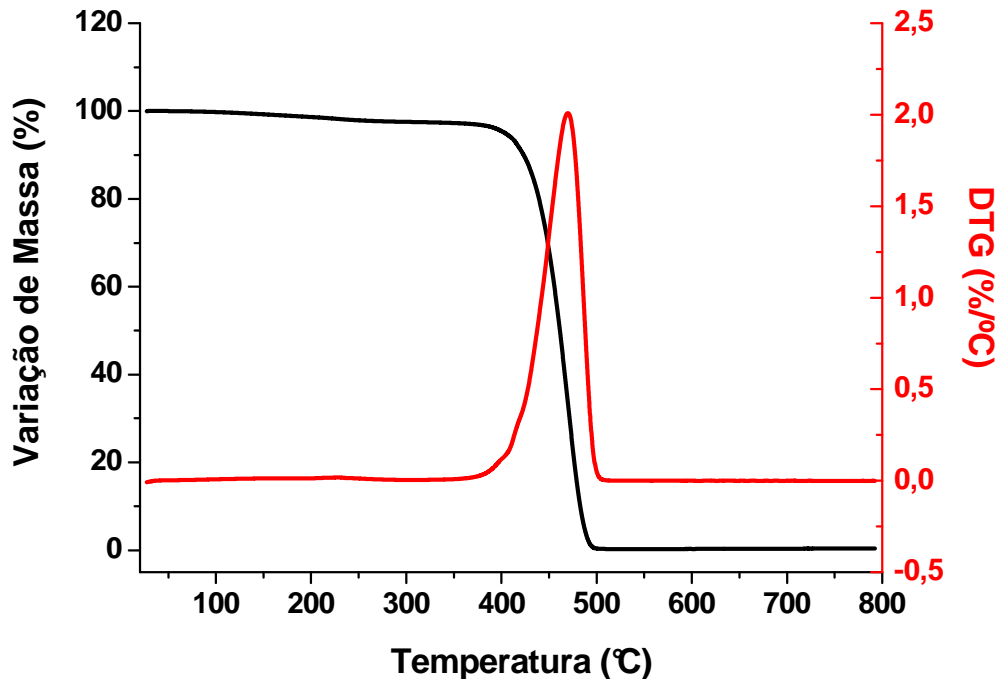


Figura 5.7 – Análise Termogravimétrica da PA6 com a curva de variação de massa e sua respectiva derivada em função da temperatura.

5.1.2.2 PVDF

A figura 5.8 mostra o termograma obtido para amostra em grão de PVDF. Foram determinadas a T_m e entalpia de fusão (ΔH), cujos valores foram $T_m = 167^\circ\text{C}$ e $\Delta H = 50,04\text{J/g}$. Sendo ΔH_0 igual a $104,6\text{ j/g}$, aplicando-se a fórmula 4.1 têm-se uma porcentagem de cristalinidade de 47,8%, e portanto, superior em relação aquela observada para a PA6.

A figura 5.9 mostra a curva de variação de massa e sua respectiva derivada obtidas em função da temperatura durante o aquecimento de amostra de PVDF da temperatura ambiente até 800°C . Com relação a curva de TGA pode-se afirmar que o PVDF apresenta um comportamento estável até aproximadamente 400°C , onde se inicia o processo de perda de massa. O pico da derivada da variação de massa em relação a temperatura (DTG) é observado em 470°C , e o valor do resíduo a 800°C foi de 18%. Isto garante que nas temperaturas empregadas na eletrofiação o polímero mantém-se estável termicamente.

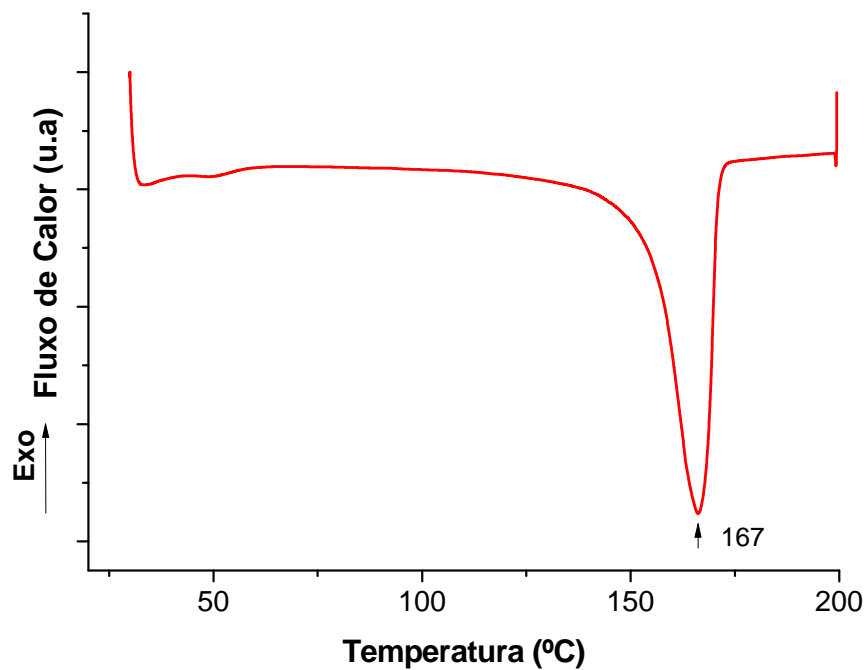


Figura 5.8 – Termograma de DSC obtido durante o aquecimento de amostra em grão do PVDF.

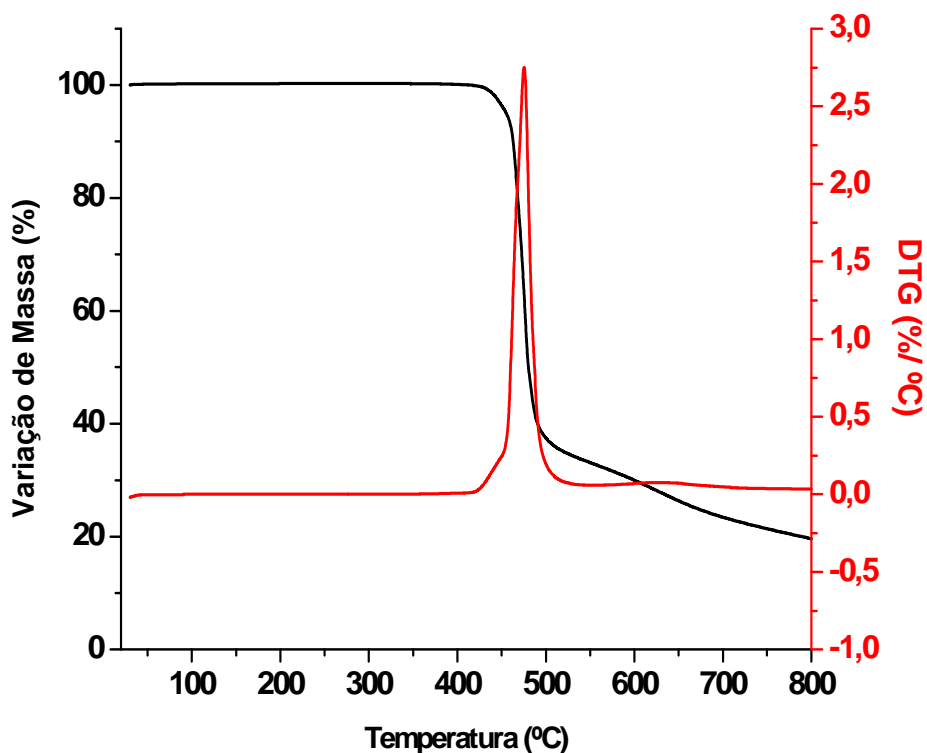


Figura 5.9 - Análise Termogravimétrica do PVDF com a curva de variação de massa e sua respectiva derivada em função da temperatura.

5.1.2.3 Pani

A figura 5.10 mostra o termograma de DSC para amostra de Pani em pó não dopada. O termograma para PANi pura não eletrofiada apresentou uma única transição endotérmica em torno de 113°C, devido à perda de água. A Pani é um polímero infusível e, portanto não apresentou qualquer pico de fusão no termograma.

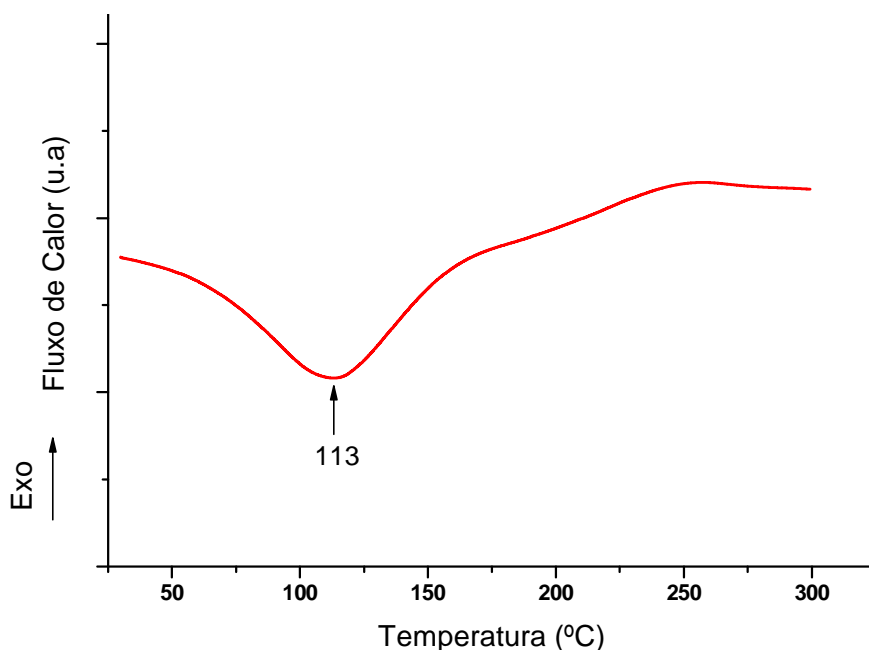


Figura 5.10 – Curva de DSC obtida durante o aquecimento de amostra de Pani pura em pó não dopada.

A estabilidade térmica da polianilina antes da eletrofiação foi avaliada por TGA. A figura 5.11 mostra as curvas de variação de massa e sua respectiva derivada obtidas em função da temperatura durante o aquecimento de amostra de Pani da temperatura ambiente até 800°C. Com relação a curva de TGA pôde-se afirmar que a Pani apresenta um comportamento estável até aproximadamente 400°C, onde se inicia o processo de perda de massa. Uma perda de massa de 5,3% pôde ser identificada antes de 200°C e está relacionada a evaporação de água. O valor do resíduo a 800°C foi de 45,5%.

Isto garante que nas temperaturas empregadas na eletrofiliação o polímero mantém-se estável termicamente.

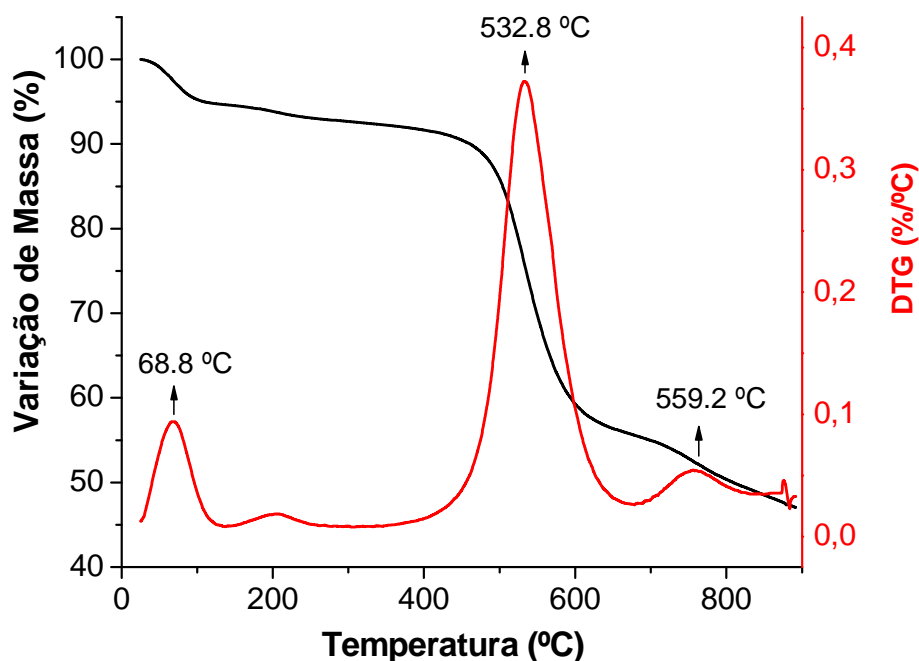


Figura 5.11 – Análise termogravimétrica da Pani: curvas de perda de massa e derivada.

5.1.3 Nanofibras Metálicas de Cobre

A figura 5.12 mostra uma micrografia de MEV de amostras de CuNW acompanhada de um gráfico das estimativa da distribuição de diâmetros para estas nanocargas. Através das micrografias foi possível verificar que as amostras são compostas por morfologias fibrilares típicas das CuNW, com diâmetros médio de 31,5 nm e comprimento aproximado de 15 μ m e, portanto, com elevadas razões de aspecto, cerca de 476. As CuNW estão livres de defeitos e não foram encontrados outros tipos de partículas alheias a elas como possíveis resíduos químicos. Pela elevada razão de aspecto que apresentaram esperou-se das CuNW um menor limite de percolação elétrica em relação aquele esperado para os MWCNT.

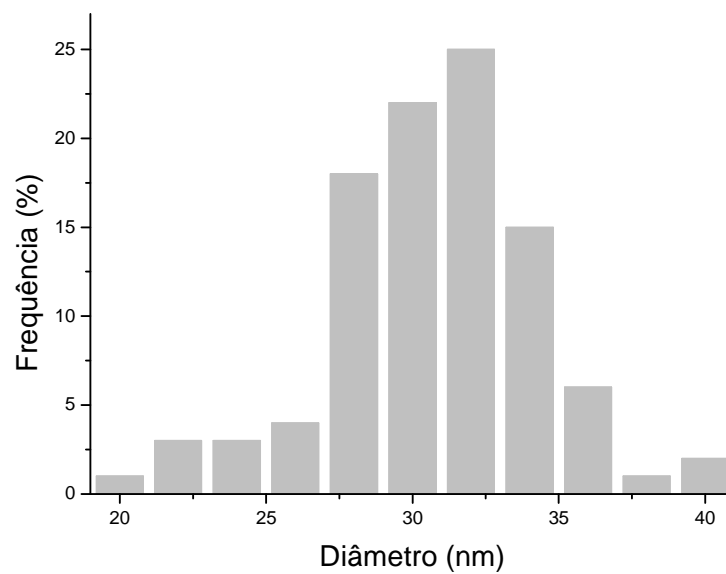
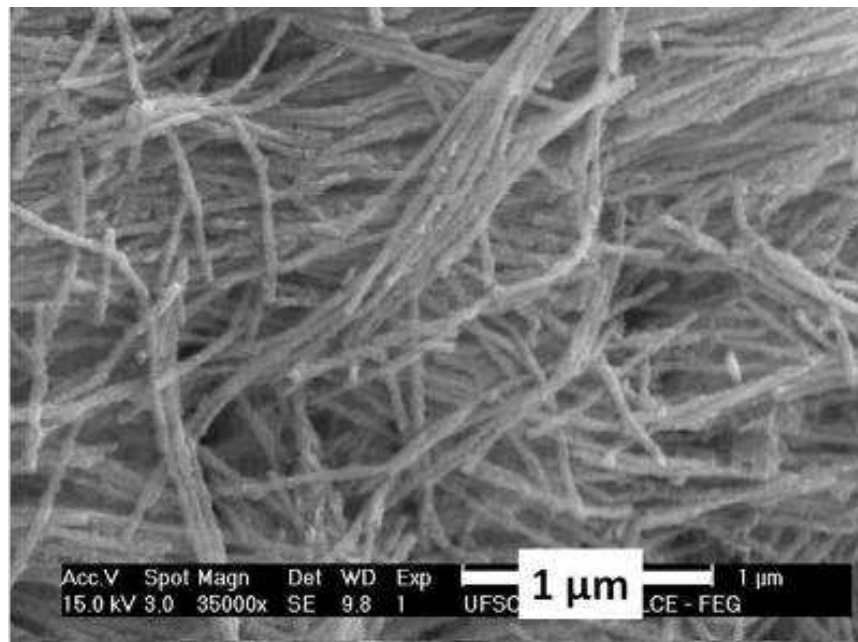


Figura 5.12 – Micrografia obtida por MEV de amostra de CuNW, aumento de 35.000 X, e distribuição de diâmetros para estes nanomateriais.

A figura 5.13 mostra o difratograma com os principais picos de difração obtidos por DRX da amostra de CuNW antes da eletrofição. A tabela 5.1 mostra os ângulos de difração dos picos determinados e a figura 5.14 os

difratogramas padrões para CuNW (A e B), cobre puro (C), Cu₂O (D) e CuO (E).

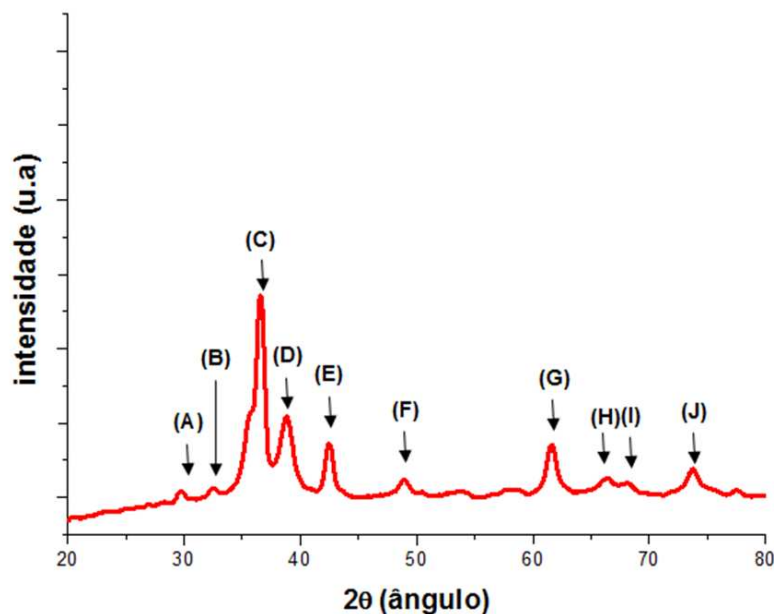


Figura 5.13 – Difratograma de CuNW antes da eletrofiação.

Tabela 5.1 – Ângulos de difração (2θ) para o difratograma das CuNW.

<i>A: 30,0°</i>	<i>F: 48,8°</i>
<i>B: 32,6°</i>	<i>G: 61,6°</i>
<i>C: 36,6°</i>	<i>H: 66,3°</i>
<i>D: 38,8°</i>	<i>I: 68,2°</i>
<i>E: 42,4°</i>	<i>J: 73,8°</i>

Pela análise e comparação dos difratogramas concluiu-se que as amostras de CuNW são constituídas por Cu puro e pelos óxidos Cu₂O e CuO e, portanto, apresentam alguma oxidação. Mesmo com as CuNW guardadas praticamente o tempo todo sob vácuo e sendo o cobre um material resistente a oxidação atmosférica, a elevada área interfacial destes nanomateriais facilita substancialmente o processo corrosivo, pois há uma grande área de contato com potenciais agentes corrosivos presentes na atmosfera

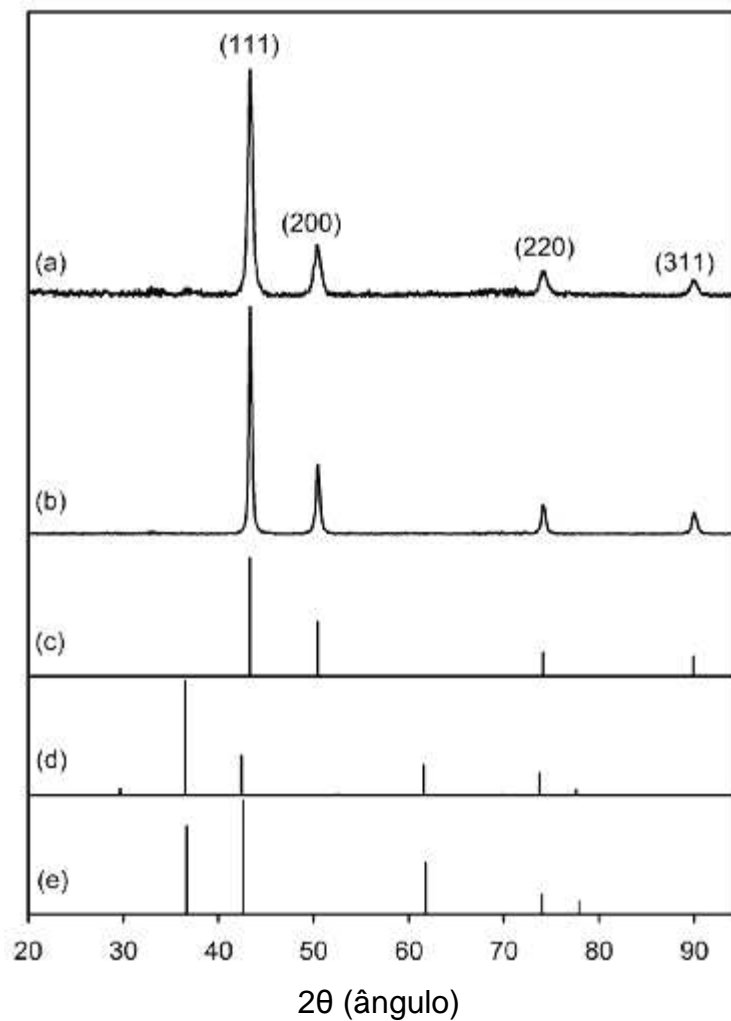


Figura 5.14 – Difratoogramas padrões para CuNW (A e B), cobre puro (C), Cu_2O (D) e CuO (E), para $0 < 2\theta < 95^\circ$ [16].

5.1.4 Nanotubos de Carbono

A figura 5.15 abaixo mostra micrografias de MET de amostras de MWCNT adquiridas da Shenzhen Nanotech. Através das micrografias foi possível verificar que as amostras são compostas por morfologias tubulares típicas dos MWCNT, com diâmetro médio de 10,4nm e comprimento de $1\mu\text{m}$ e, portanto, com elevadas razões de aspecto, cerca de 96, estando de acordo com os valores informados pelo fabricante. Os MWCNT estão livres de defeitos e também não foram encontrados outros tipos de partículas alheias a eles

como possíveis resíduos de catalisadores. Na figura também é mostrada a distribuição estatística de diâmetros obtida a partir das micrografias.

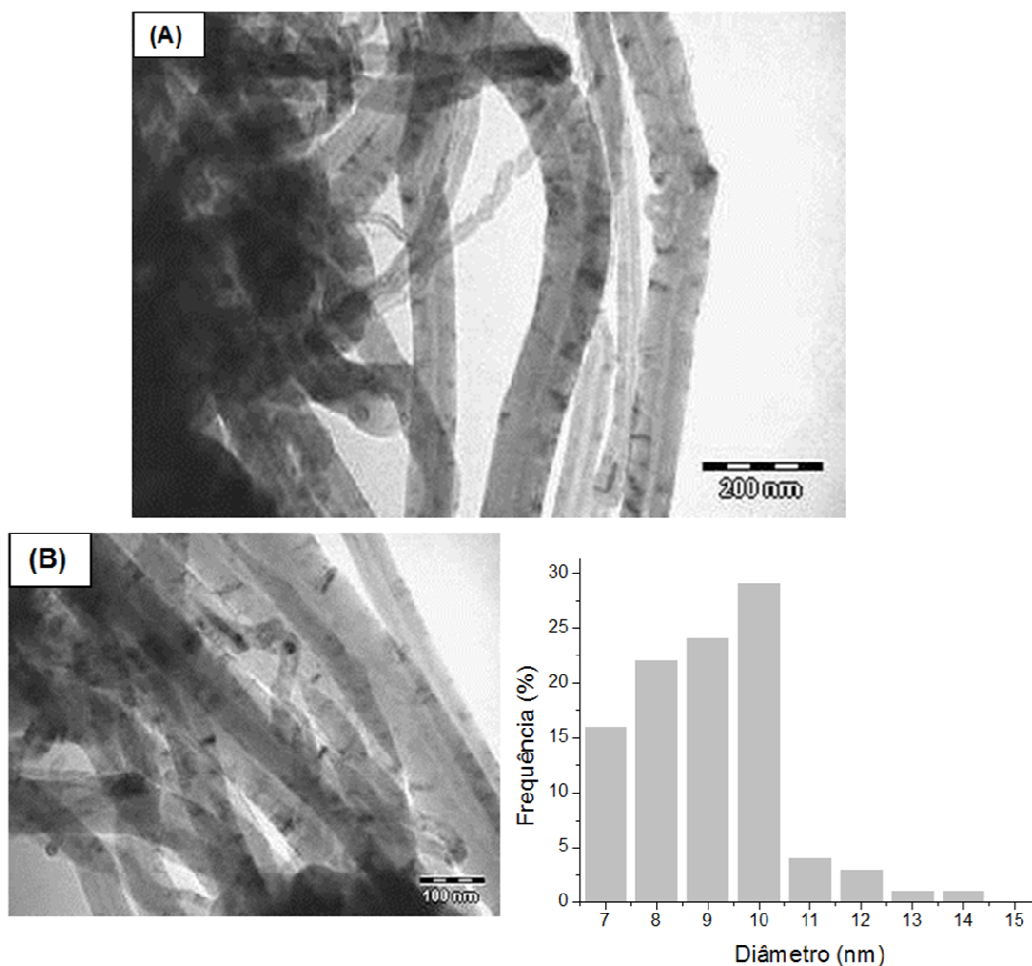


Figura 5.15 – Micrografias dos MWCNT tipo Nanotech obtidas por MET: (A) 88.000 X; (B) : 140.000 X e distribuição de diâmetros para estes nanomateriais.

A figura 5.16 mostra uma micrografia de MEV de uma amostra de MWCNT da Nanocyl Co. Ltd. Foi possível verificar que a amostra é composta por morfologias tubulares típicas dos MWCNT, com diâmetros médio de 9,6nm e comprimento da ordem de 1,5 μ m e, portanto, com elevadas razões de aspecto, cerca de 156. Desta maneira, estes MWCNT nanocyl apresentam razões de aspecto bastante superiores aos do tipo Nanotech. O resultado é a formação de uma rede muito mais robusta e entrelaçada como pode ser observado na micrografia. Na figura 5.16 também é mostrada a distribuição estatística do diâmetro dos tubos.

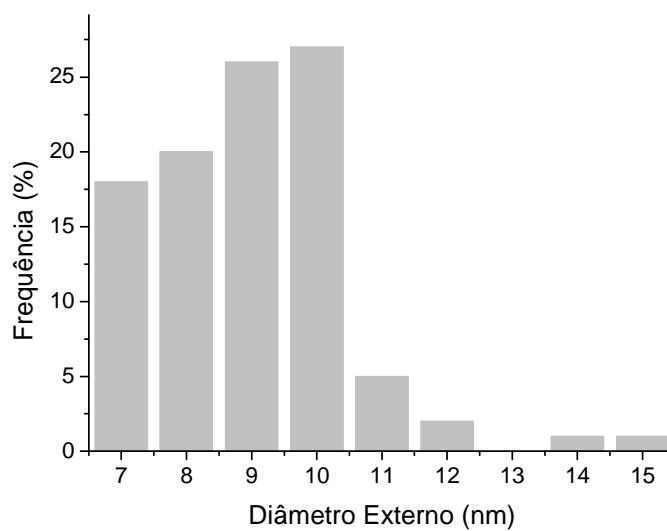
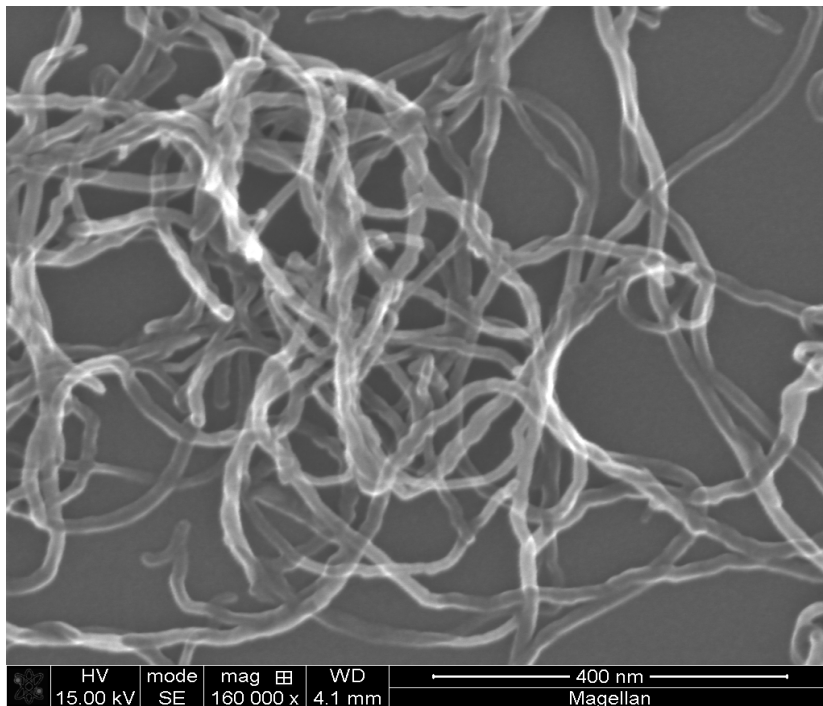


Figura 5.16 - Micrografia de MEV dos MWCNT tipo Nanocyl, aumento de 160.000 X, e distribuição de diâmetros para estes nanomateriais.

Os MWCNT Nanocyl estão livres de defeitos e também não foram encontrados outros tipos de partículas alheias a eles como possíveis resíduos de catalisadores.

A figura 5.17 mostra uma micrografia de MET dos MWCNT tipo Nanocyl. Esta micrografia foi utilizada para o cálculo do diâmetro interno médio dos nanotubos que foi de 3,6nm. Também é mostrada a distribuição estatística de diâmetros internos.

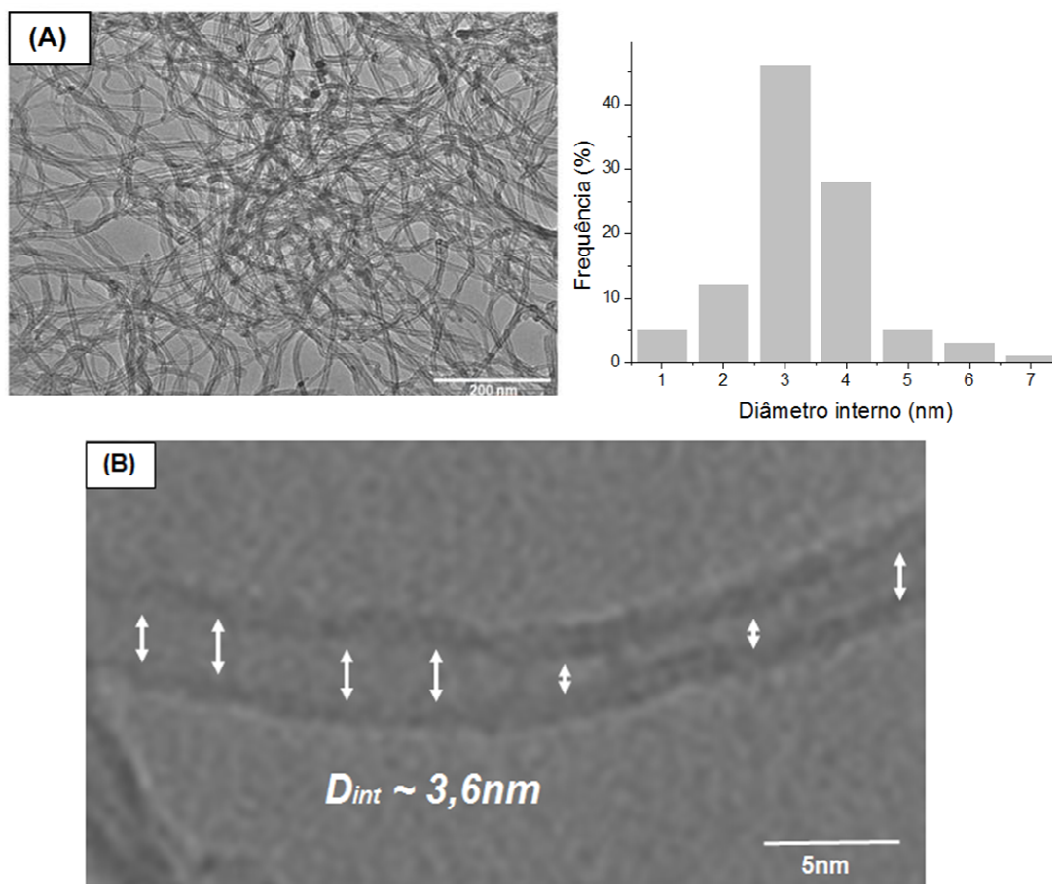


Figura 5.17 – Micrografia obtida por MET de MWCNT Nanocyl (aumento de 88.000x). e distribuição estatística de diâmetros internos destes nanomateriais. (B) Amostra de região onde foi feita a estimativa do diâmetro interno médio dos MWCNT Nanocyl.

O diâmetro interno médio foi um parâmetro necessário na aplicação do Modelo de Halpin Tsai para a previsão do módulo de elasticidade dos nanocompositos produzidos.

As características desta espécie de MWCNT influem diretamente na sua processabilidade, dificultando-a, pois este tipo de estrutura quando adicionada a polímeros, pode levar a um grande acréscimo na viscosidade dos sistemas e,

por consequência, maiores dificuldades para quebra e dispersão de aglomerados podem ocorrer. Por outro lado, este tipo de estrutura em rede pode reduzir a concentração crítica de carga para que o limite de percolação elétrica seja atingido. Estes resultados corroboram com aqueles observados por Silva. [69]. Por esta razão os MWCNT foram selecionados para a eletrofição, ou seja, para que os nanocompósitos fossem eletrofiáveis. Já para o tratamento das mantas eletrofiadas e para incorporação no epóxi preferiu-se os MWCNT do tipo Nanocyl.

5.2 Funcionalização dos MWCNT

5.2.1 Testes de Dispersão

A figura 5.18 mostra uma comparação entre as dispersões de MWCNT funcionalizados e não funcionalizados após 72 horas de repouso da solução. Fica evidenciado o efeito da funcionalização: a solução com os MWCNT funcionalizados mantêm-se estável (uma só fase) mesmo após 72 horas, enquanto que para os MWCNT não funcionalizados duas fases foram formadas e os MWCNT sedimentaram-se no fundo dos frascos. Estes resultados indicaram que os MWCNT resultantes do tratamento de funcionalização são adequadamente dispersos em solventes polares, como os que foram utilizados neste trabalho.

Contudo, constatou-se que as dispersões de MWCNT da Nanocyl em água com concentrações superiores a 1% (m/v) adquiriram um aspecto pastoso de semi-sólido, isto é, a solução não escoava com o mesmo grau de facilidade, mas tendia a formar uma massa pastosa. A adição de 1% (m/v) de MWCNT da Nanocyl nas soluções de PA6 e de PVDF para a eletrofição teve os mesmo efeitos. Ambas as soluções, a de PA6/Ácido fórmico e a de PVDF/DMF/acetona também adquiriram tal aspecto e não puderam ser eletrofiadas, uma vez que soluções para eletrofição devem apresentar um nível de escoamento adequado para a formação do cone de Taylor e, conseqüentemente, de fibras. Por outro o lado, para os MWCNT da Nanotech, foi possível incorporar até 10%*m* na solução de PA6 e até 20%*m* na solução de PVDF. Por esta razão, para a eletrofição de nanocompósitos de PA6 e de

PVDF com MWCNTs foram utilizados apenas os nanotubos da marca Nanotech.

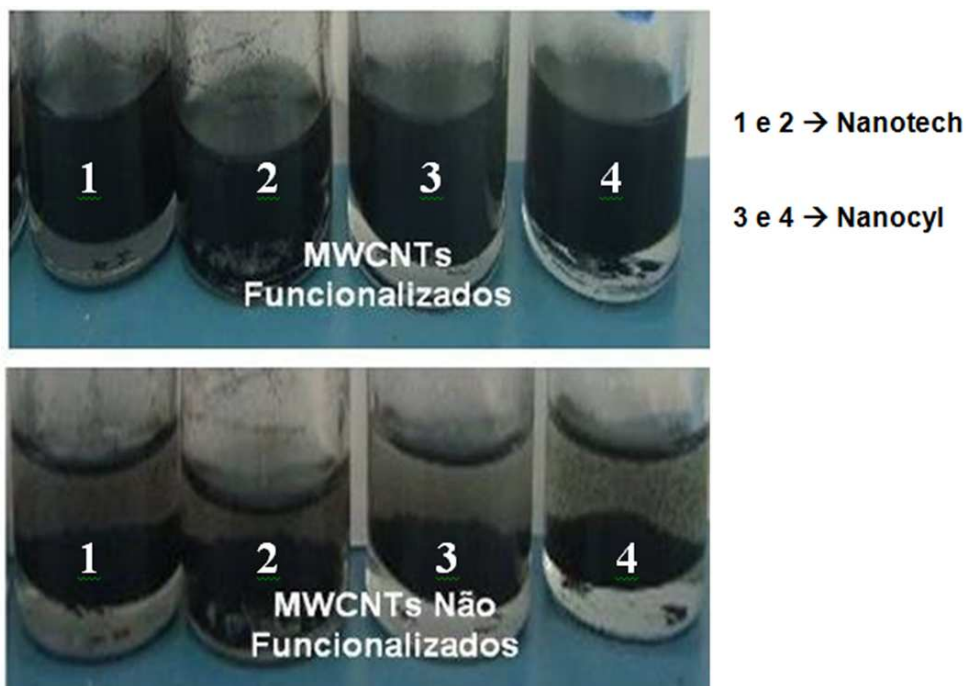


Figura 5.18 – Comparação entre a dispersão de MWCNT funcionalizados e não funcionalizados após 72 horas de repouso da solução.

5.2.2 FTIR

As figuras 5.19 mostram os espectros de FTIR obtidos para os nanotubos das duas espécies (Nanotech e Nanocyl) funcionalizados e não funcionalizados. Para os MWCNT Nanotech é possível identificar um aumento da banda a 1711cm^{-1} a qual é atribuída à carbonila presente nos grupos carboxílicos, o que evidencia a funcionalização dos MWCNT. Por outro lado, para os MWCNT Nanocyl não foi possível verificar tal banda.

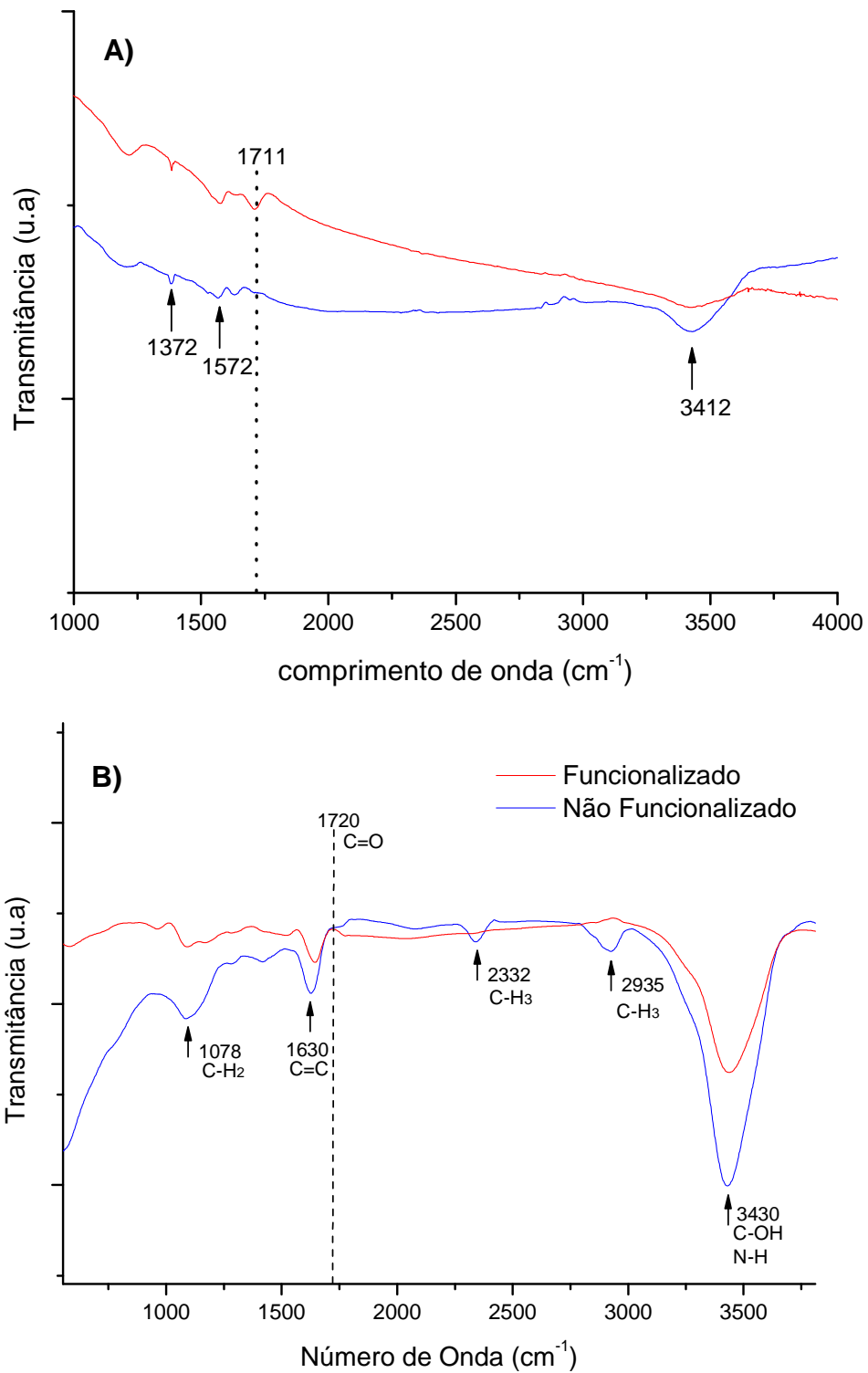


Figura 5.19 - Espectros de FTIR obtidos para amostras dos MWCNT das duas espécies (Nanotech - A e Nanocyl - B) não funcionalizados e funcionalizados.

Para os MWCNT nanocyl observou-se apenas uma redução das demais bandas, típicas dos MWCNT, que, embora indiquem que houve oxidação, não provam que grupos COOH estão na superfície dos tubos. Isto foi uma evidência de que os nanotubos das duas espécies não apresentam apenas diferentes razões de aspecto, mas que também apresentam diferenças químicas. No caso dos nanotubos Nanocyl, a funcionalização ocorreu, contudo é provável que o número de sítios para a reação com grupos carboxílicos foi menor do que aquele existente para os MWCNT Nanotech. Desta maneira, recorreu-se a uma técnica mais sensível para avaliar a funcionalização dos MWCNT: o UV.

5.2.3 UV

As figuras 5.20 e 5.21 mostram os espectros obtidos para os MWCNT Nanotech e Nanocyl, respectivamente. Neles aparece claramente uma transição típica da carboxila indicando que a funcionalização ocorreu com sucesso para as duas espécies de MWCNT.

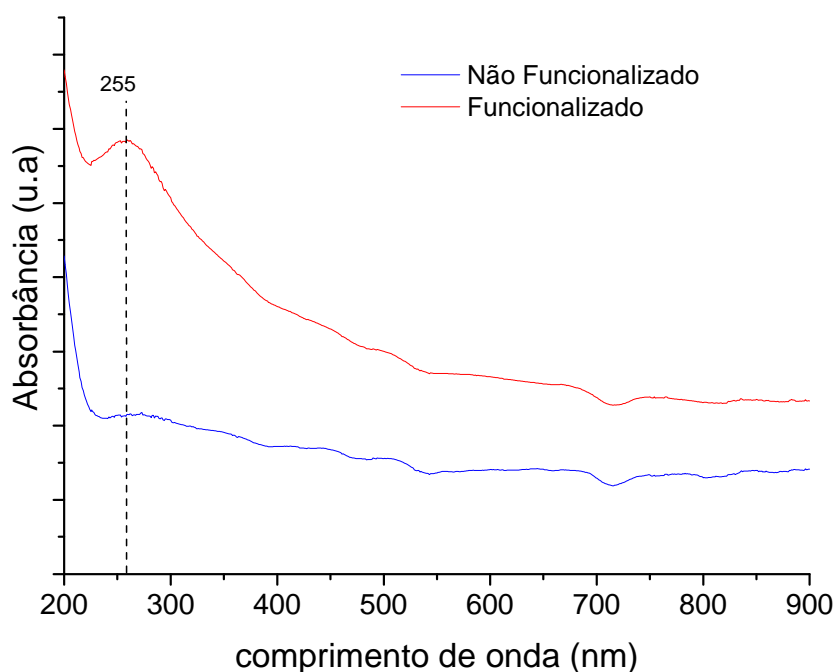


Figura 5.20 - Espectros de UV obtidos para amostras dos MWCNT Nanotech não funcionalizados e funcionalizados.

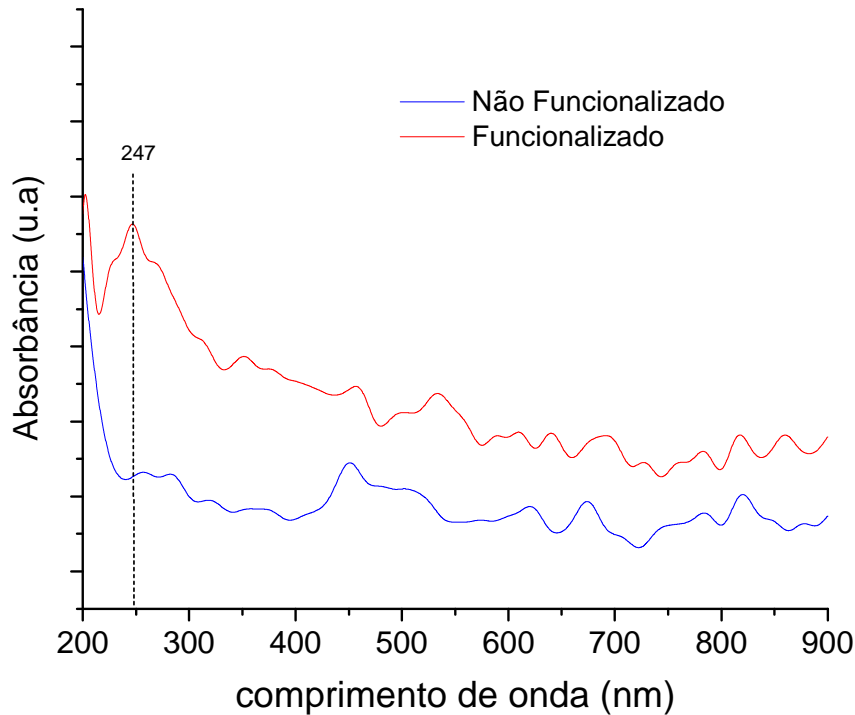


Figura 5.21 - Espectros de UV obtidos para amostras dos MWCNT Nanocyl não funcionalizados e funcionalizados.

Embora os espectros de UV obtidos para os MWCNT nanotech e nanocyl mostrem uma transição da carboxila, em 256 cm^{-1} e em 247 cm^{-1} , respectivamente, pode-se notar que eles são bem diferentes o que é uma outra evidência das possíveis diferenças químicas entre as duas espécies de MWCNT.

5.3 Mantas de Nanofibras

A figura 5.22 mostra as mantas eletrofiadas puras, ou seja, sem qualquer carga. As mantas consistem de nanofibras entrelaçadas que se depositaram sobre as tiras de papel alumínio dispostas sobre o coletor rotativo. Observou-se durante o processamento das mantas que a PA6 e o PVDF apresentaram uma diferença significativa na taxa de deposição de fibras. A

tabela 5.2 abaixo mostra uma comparação feita a partir da medição da espessura das mantas obtidas após uma hora de eletrofição.

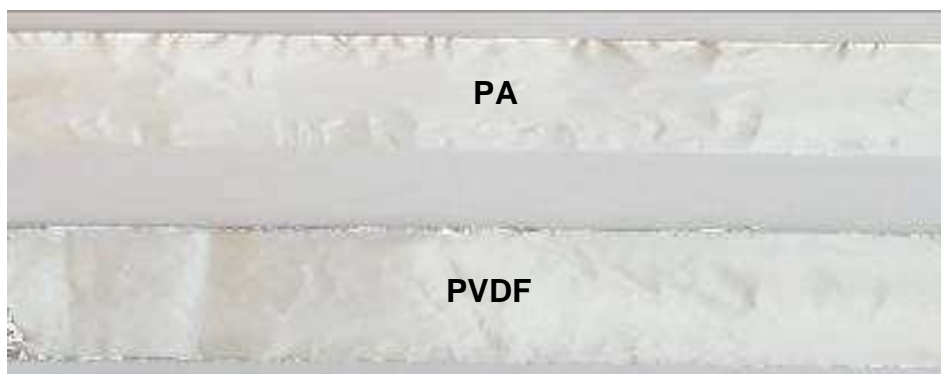


Figura 5.22 – Mantas eletrofiadas de PA6 pura e de PVDF puro.

Tabela 5.2 - Comparação da espessura da camada depositada de cada manta.

<i>Espessura média das mantas (μm) após 1 hora de eletrofição</i>	
PA6 Pura	8,12
PVDF Puro	44,27

Estas estimativas foram importantes no sentido de ajustar o tempo de eletrofição das mantas de maneira a produzir espessuras adequadas. Por exemplo, para se produzir a mesma espessura quando a poliamida é utilizada, sabe-se que o tempo de eletrofição para este polímero deverá ser de pelo menos cinco a seis vezes superiores a aqueles empregados para a eletrofição do PVDF.

Nanofibras de nanocompósitos de PA6 com MWCNT (Nanotech) foram produzidas com sucesso pela técnica de eletrofição. Foram produzidas nanofibras com teores de 3%, de 5% e de 10% de MWCNT. A figura 5.23 abaixo mostra as mantas obtidas. A presença de maiores teores de carga tornou as mantas mais escuras e aumentou o tempo necessário para a eletrofição do material. Nanofibras da blenda PA6/Pani foram produzidas. A

figura 5.24 abaixo mostra que as mantas obtidas apresentaram uma coloração esverdeada.

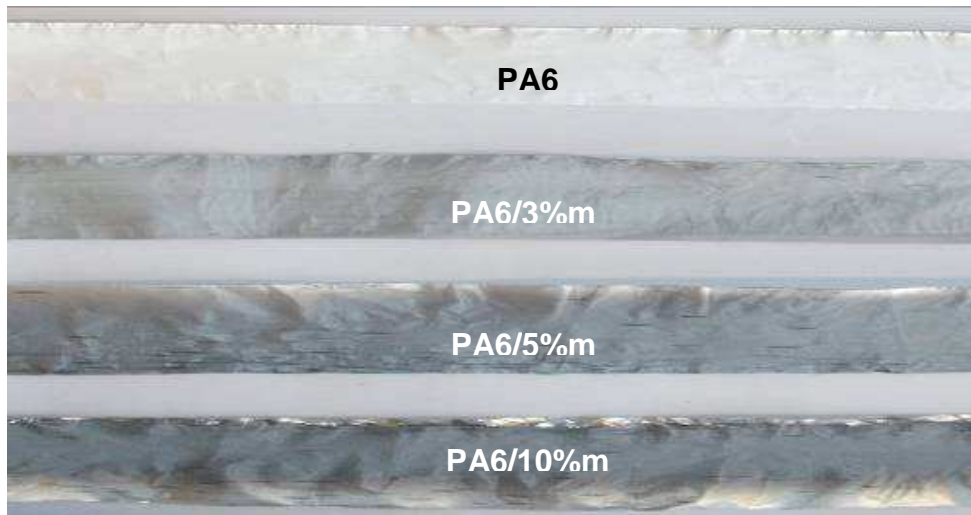


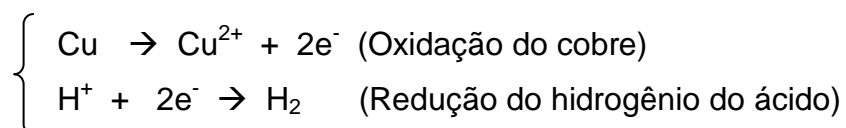
Figura 5.23 – Mantas eletrofiadas de nanofibras de PA6 pura e dos nanocompósitos de PA6 com 3%, 5% e 10%*m* de MWCNT.



Figura 5.24 – Mantas de PA6 pura e da blenda PA6/Pani obtidas por eletrofiação.

Apesar da pequena oxidação, as CuNWs foram utilizadas para a eletrofiação já que as micrografias de MEV mostraram que estavam integras. Como estas nanocargas nunca foram eletrofiadas com nenhum polímero, a primeira etapa foi a de tentar produzir as nanofibras poliméricas com as CuNWs. Mas nanofibras de PA6/CuNWs não puderam ser obtidas. Após a mistura das CuNWs na solução de PA6 em ácido fórmico, inicialmente a solução final permaneceu estável, porém, após 1 hora a coloração mudou levemente para azulada, indicando a oxidação/dissolução das CuNWs. Além disso, houve uma separação de fase dispersa e não dispersa.

Na eletrofiação da PA6 o solvente tradicionalmente utilizado para a sua dissolução é o ácido fórmico. Contudo, a teoria prevê a corrosão do cobre em meio ácido. Para as condições de PH e potencial de eletrodo empregadas têm-se a corrosão do cobre pelo ácido conforme a reação:



Por está razão, neste trabalho não foram produzidas nanofibras de PA6/CuNW como proposto inicialmente. A não obtenção de nanofibras condutoras a partir destes materiais e as limitações relacionadas a oxidação das CuNW levou a seleção de uma outra matriz polimérica que pudesse permitir a incorporação de um teor maior de nanocargas. Assumiu-se que com um maior teor de nanocargas poderia ser atingido o limite de percolação para as nanofibras. A matriz escolhida foi a de PVDF, um polímero com condições para eletrofiação já bem estabelecidas. Nanofibras de nanocompósitos de PVDF com 5, 10 e de 20%m de CuNW foram produzidas. A figura 5.25 abaixo mostra as mantas obtidas.

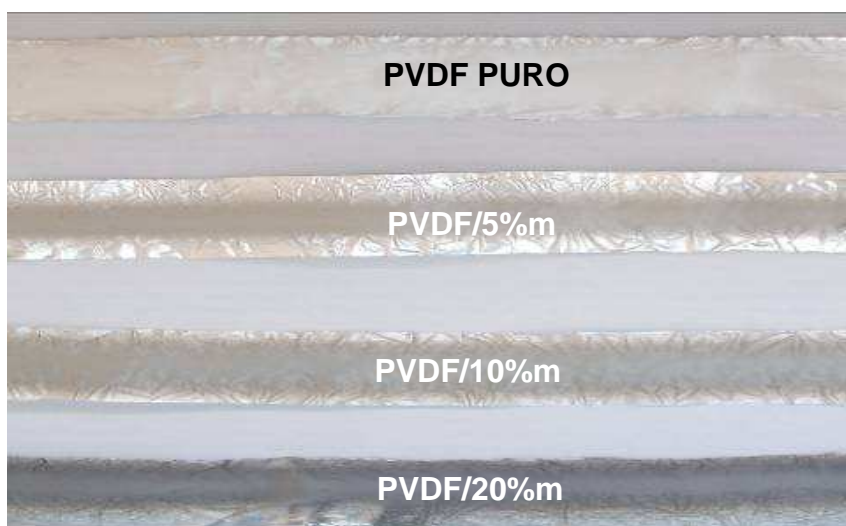


Figura 5.25 – Mantas de nanofibras de PVDF com 5%m, com 10%m e com 20%m de CuNW.

Da mesma forma, nanofibras de nanocompósitos de PVDF com 5, 10 e 20%*m* de MWCNT foram produzidas. A figura 5.26 abaixo mostra as mantas obtidas.

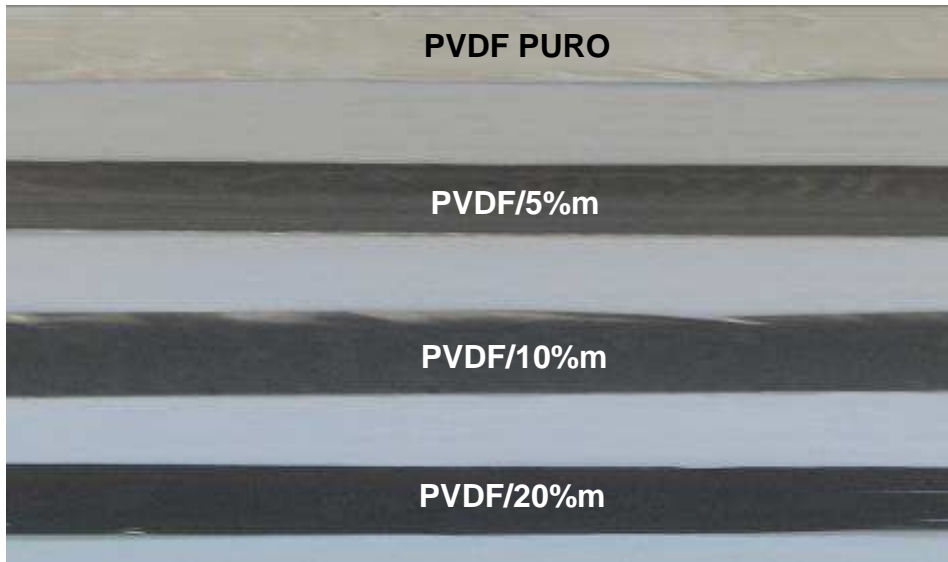


Figura 5.26 - Mantas de nanofibras de PVDF com 5%, 10% e 20%*m* de MWCNT.

5.3.1 Caracterização Estrutural

As figuras 5.27 e 5.28 mostram os espectros de FTIR obtidos para as mantas de nanofibras de PA 6 com 10%*m* de MWCNT e para as mantas de PVDF com 20%*m* de CuNW. As transições encontradas são típicas da fase α da PA6 e da fase β do PVDF, respectivamente [71,64]. No caso do PVDF sabe-se que a eletrofiação induz uma elevada orientação das cadeias macromoleculares, o que induz o alinhamento de dipolos que leva a formação majoritária da fase β [72]. Estes resultados sugeriram que para as amostras das mantas de PA6 carregadas com MWCNT ou com Pani obteve-se a fase α da PA6. Silva et. al. [69, 109] já havia demonstrado em seus trabalhos que a introdução de Pani ou de MWCNT na PA6 e de CuNW ou MWCNT em PVDF não induziram qualquer mudança de fase nestes materiais. Deste modo, os resultados aqui obtidos corroboram com aqueles observados por estes autores.

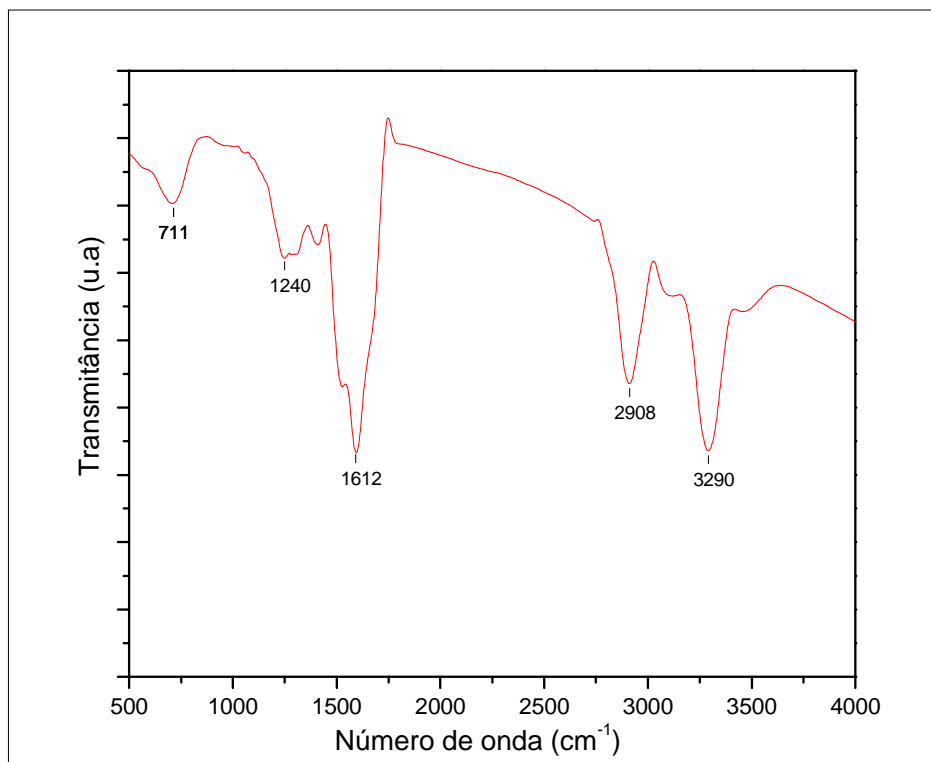


Figura 5.27 – Espectro de FTIR obtido para a PA 6 eletrofiada.

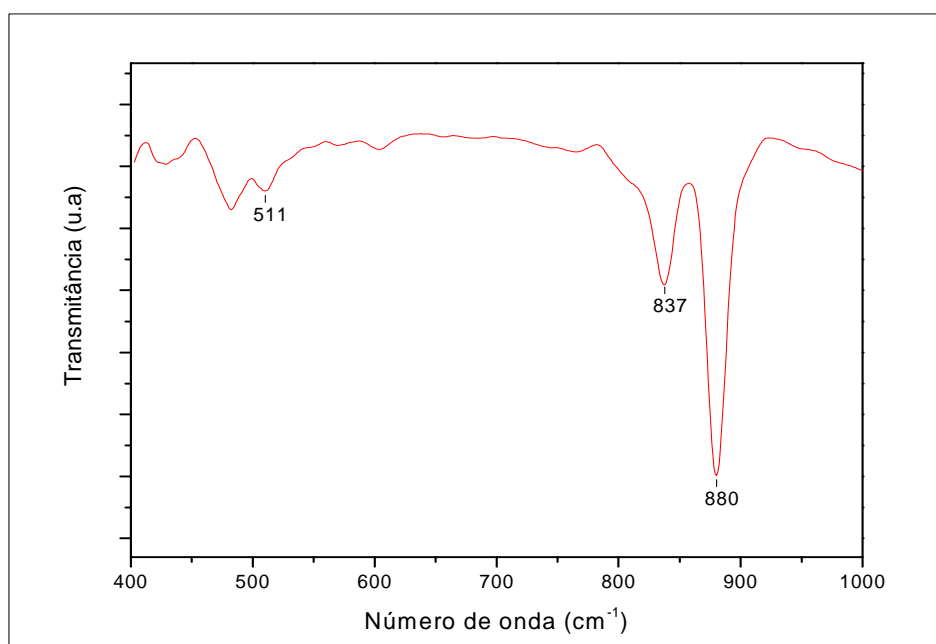


Figura 5.28- Espectro de FTIR obtido para o PVDF eletrofiado.

5.3.2 Caracterização Térmica

5.3.2.1 DMTA

A figura 5.29 mostra a curva obtida por análise dinâmico-mecânica da manta de PA6 pura no modo de varredura de tangente de perda ou amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura. Através deste gráfico pôde-se identificar claramente a Tg de cerca de 66°C para a manta de poliamida 6 pelo máximo de $\tan \delta$.

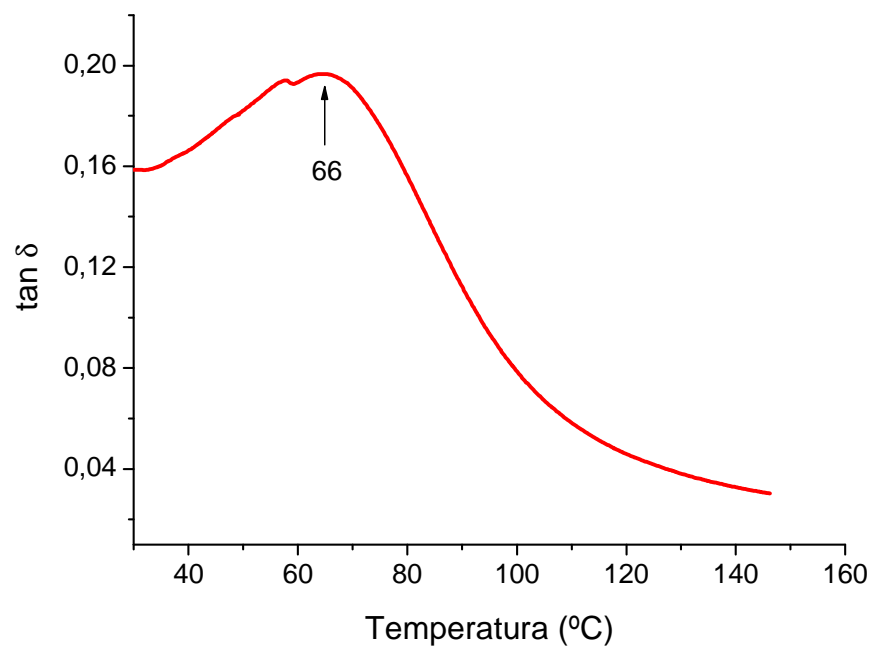


Figura 5.29 – Curva da tangente de perda em função da temperatura para a PA6.

A figura 5.30 mostra a curva obtida para a manta de PVDF pura. Através deste gráfico foi possível identificar, pelo máximo de $\tan \delta$, três transições distintas: uma a -48,0°C, outra a 17,93°C e outra a 34,1°. A transição a -48,05°C corresponde a temperatura de transição vítrea do PVDF. A transição a 17,93°C é atribuída a rotações de dipolos moleculares em defeitos cristalinos. A transição a 34,1°C é atribuída a presença de cristalinidade na amostra [74, 76].

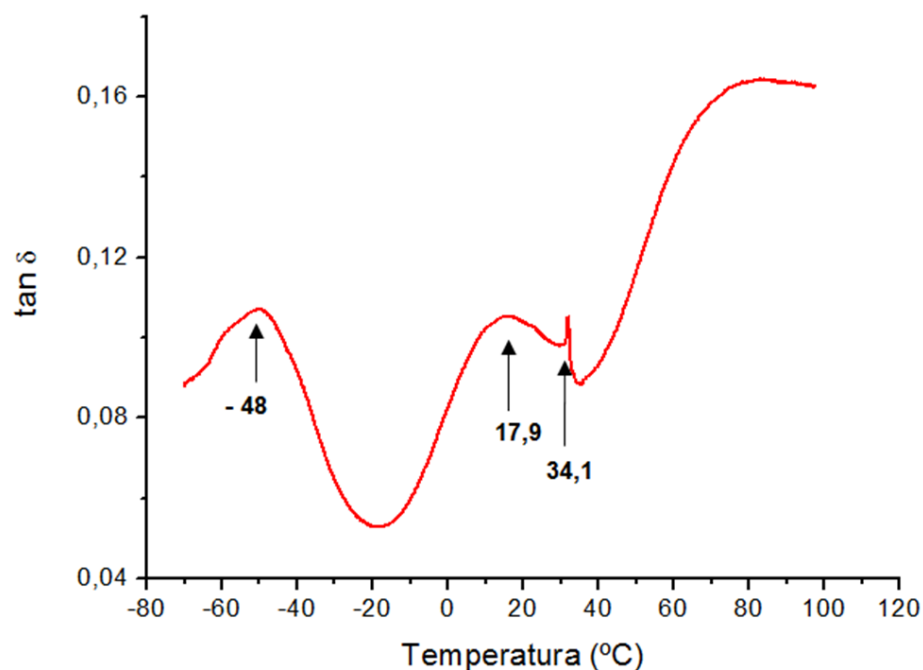


Figura 5.30 - Curva da tangente de perda em função da temperatura para o PVDF.

À temperatura ambiente (25°C), o PVDF encontra-se bastante acima de sua T_g e pouco acima da transição a 17,93°C. Desta maneira, na temperatura ambiente, os segmentos macromoleculares da fase amorfa exibem elevada mobilidade, o que pode resultar em maiores deformações e maior absorção de energia (tenacidade) em relação a PA6.

5.3.2.2 DSC

5.3.2.2.1 PA6/MWCNT

Os resultados são apresentados nas figuras 5.31. Na Tabela 5.3 são apresentadas T_m , ΔH e porcentagem de cristalinidade (%C) das amostras. Para as nanofibras de nanocompósitos de PA6/MWCNT, um efeito interessante nos termogramas durante o aquecimento pôde ser observado. Para a PA6 pura observou-se um único pico em torno de 223°C. A medida que o teor de MWCNT é aumentado, o pico de fusão se dividiu em dois: um principal e outro que aparece como um “ombro”. Para o nanocompósito de PA6 com 3%*m* de MWCNT a temperatura de fusão do pico principal é ligeiramente menor

(~220°C) e um “ombro” é formado do lado direito do halo de fusão. Para o nanocompósito com 5%*m* o efeito deste “ombro” torna-se mais pronunciado. Finalmente, para o nanocompósito com 10%*m* este “ombro” torna-se efetivamente um pico sendo este a principal transição térmica (~227°C). O primeiro pico agora aparece como um “ombro” do lado esquerdo do termograma.

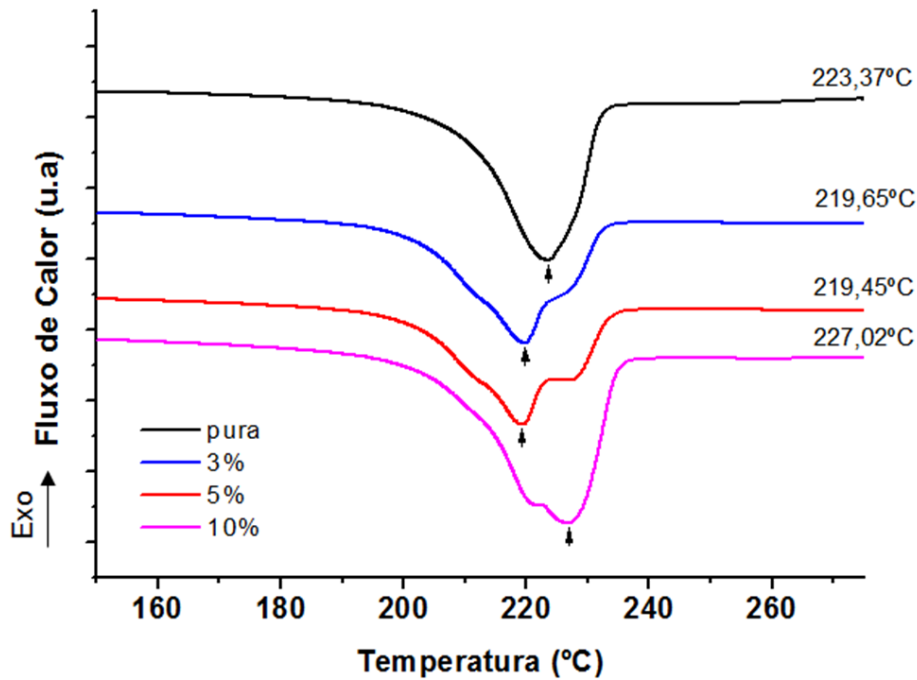


Figura 5.31 – Termograma com curvas de aquecimento para nanofibras dos nanocompósitos de PA6 com 0, com 3, com 5 e com 10%*m* MWCNT.

Tabela 5.3 – Resultados Obtidos por DSC das amostras de PA6/MWCNT

Amostra	T _m (°C)	Entalpia (J/g)	Cristalinidade(%)
Pura	223,37	69,25	28,85
3%	219,65	69,49	28,56
5%	219,45	70,62	29,42
10%	227,02	77,21	32,17

Brosse et. al. [116] já haviam observado tais efeitos para nanocompósitos de PA6 com MWCNT. Estes autores atribuem tal efeito a morfologias de cristais distintas que se formam como resultado da cristalização

epitaxial a partir dos MWCNT. O primeiro pico de fusão está relacionado a fusão de cristais não associados aos MWCNT. O segundo pico de fusão é atribuído ao aumento da formação de cristais com formação epitaxial a medida que o teor de MWCNT aumenta. Desta forma, pode-se inferir que as mesmas conclusões que estes autores chegaram para nanocompósitos de PA6/MWCNT obtidos a partir de mistura no estado fundido, podem ser estendidas para nanocompósitos de nanofibras obtidos por eletrofiliação de soluções.

5.3.2.2.2 PA6/Pani

A figura 5.32 mostra o termograma obtido para a blenda PA6/Pani.

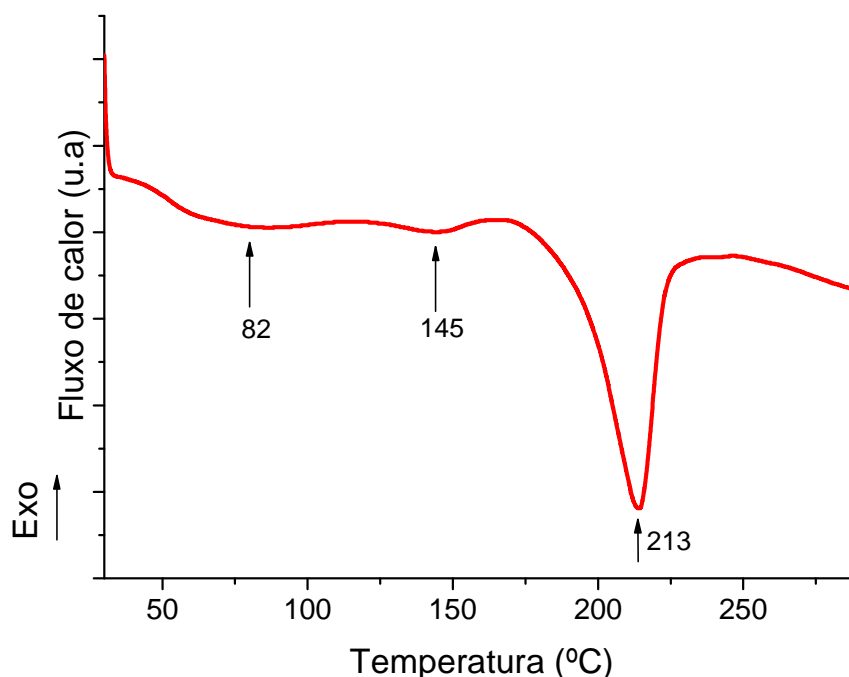


Figura 5.32 – Termograma da blenda com as temperaturas de transição identificadas.

O material apresentou duas transições discretas, uma próxima a 82°C, que pode ser atribuída à perda de solvente residual (HFP) e de água e outra a 145°C, atribuída a perda do ácido dopante da Pani. A maior e mais evidente transição é a fusão da blenda em 213°C. A T_m para blenda foi, portanto, menor

do que aquela observada para a PA6 pura. O deslocamento de T_m para menores valores em relação a PA 6 mostram que a presença da PAni pode ter restringido a formação de cristais da PA6 resultando em cristais com menores níveis de perfeição, com isso a energia necessária para fundir os cristais pode ter sido menor. Não foi possível calcular a porcentagem de cristalinidade para a blenda, pois a PAni não apresenta endoterma de fusão, isto é, não há ΔH_0 conhecido para este material. Mas considerando-se que o ΔH da endoterma de fusão é proporcional a cristalinidade do material final pôde-se inferir que a cristalinidade da blenda foi reduzida em relação a PA6 pura.

5.3.2.2.3 PVDF/CuNW

A figura 5.33 mostra as curvas de DSC obtidas durante o aquecimento para os nanocompósitos de PVDF/CuNW e a tabela 5.4 os resultados obtidos. Ao contrário do observado para a fusão da PA6, o PVDF não mostrou qualquer alteração significativa no comportamento de fusão devido a presença das CuNW. As temperaturas de fusão e a cristalinidade das amostras pouco variaram. Houve um aumento significativo da cristalinidade em relação ao PVDF não eletrofiado.

Tabela 5.4 - Resultados obtidos por DSC das amostras de PVDF/CuNW

Amostra	T_m (°C)	Entalpia (J/g)	% C
PVFD puro - pellet	170,30	50,04	47,8
PVDF puro – nanofibras	165,29	56,06	53,87
PVDF/5% <i>m</i> CuNW	167,68	58,62	56,33
PVDF/10% <i>m</i> CuNW	168,05	57,69	55,44
PVDF/20% <i>m</i> CuNW	166,85	58,91	56,61

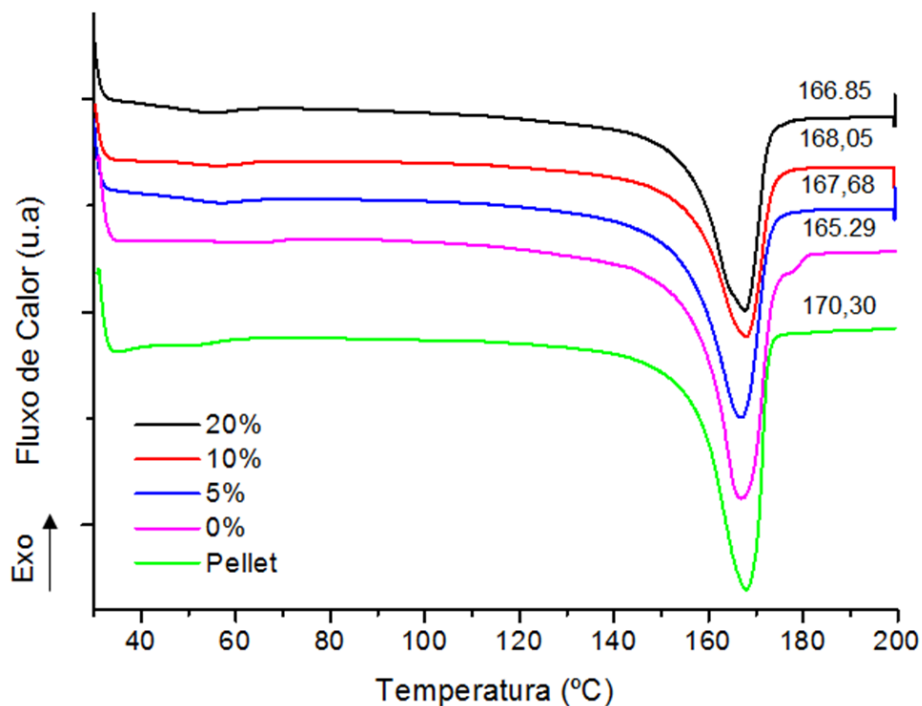


Figura 5.33 – Curvas de DSC durante o aquecimento para: Pellet de PVDF (antes da eletrofição) e nanofibras de PVDF com 0%, com 5%, com 10% e com 20% m de CuNW..

As nanofibras eletrofiadas de PVDF apresentaram cristalinidades entre 53 e 57% enquanto que o grão apresentou 48%. Isto pode ser atribuído a maior orientação das cadeias macromoleculares induzida durante o processo de eletrofição, o que facilita o empacotamento destas para formar cristais.

5.3.2.2.4 PVDF/MWCNT

A figura 5.34 mostra as curvas de DSC obtidas durante o aquecimento para os nanocompósitos de PVDF/MWCNT e a tabela 5.5 os resultados obtidos. O PVDF também não mostrou qualquer alteração significativa no comportamento de fusão devido a presença das MWCNT. As temperaturas de fusão e a cristalinidade das amostras pouco variaram. Houve um aumento significativo da cristalinidade em relação ao PVDF não eletrofiado pelos mesmos motivos já discutidos anteriormente para os nanocompósitos de

PVDF/CuNW. As nanofibras eletrofiadas apresentaram cristalinidades entre 53 e 57%

Tabela 5.5 - Resultados obtidos por DSC das amostras de PVDF/MWCNT

Amostra	Tm (°C)	Entalpia (J/g)	% C
PVDF puro - pellet	170,30	50,04	47,80
PVDF puro – nanofibras	165,29	56,0	53,87
PVDF/5% <i>m</i> MWCNT	166,97	57,41	55,16
PVDF/10% <i>m</i> MWCNT	168,19	58,38	56,10
PVDF/20% <i>m</i> MWCNT	167,68	58,13	55,86

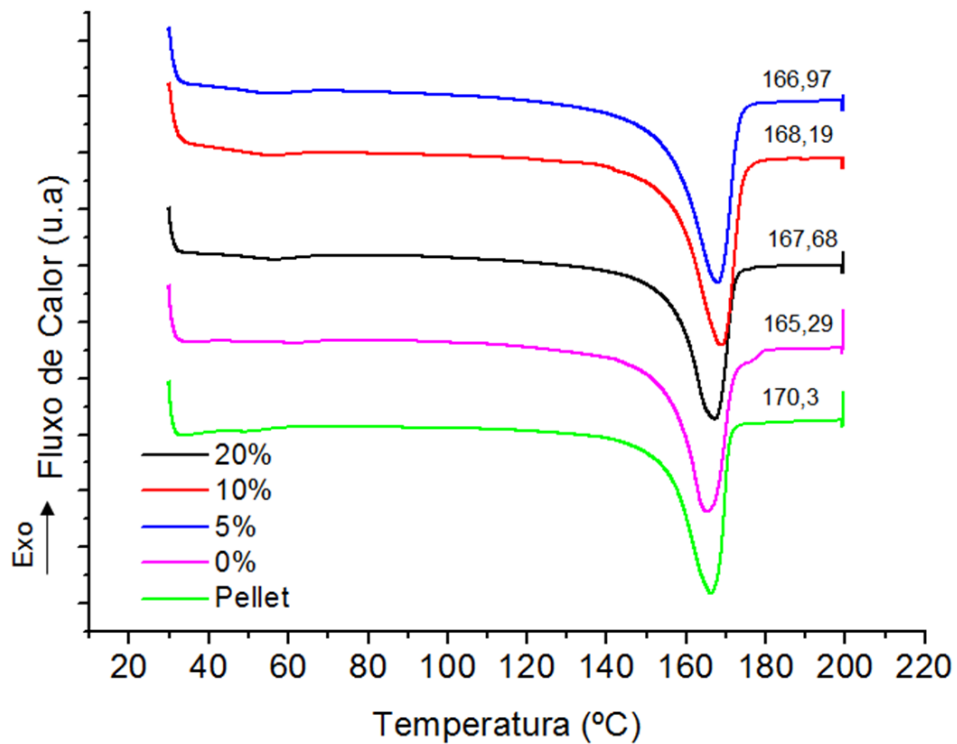


Figura 5.34- Curvas de DSC durante o aquecimento para: Pellet de PVDF (antes da eletrofição) e nanofibras de PVDF com 0%, com 5%, com 10% e com 20%*m* de MWCNT.

5.3.3 Resistividade Elétrica

Todas as mantas mostraram-se altamente resistentes a passagem de corrente elétrica e, portanto, não condutoras. As mantas exibiram resistividades

tão altas que em todas as medições o equipamento de medida indicou no visor a mensagem “*Over Loud (OV)*” indicando que a resistividade da amostra foi superior à resistividade máxima detectável pelo equipamento. Os valores de resistividade elétrica estão, portanto, muito próximos aos dos polímeros puros, sem a adição de qualquer carga condutora.

Desta maneira, concluiu-se que mesmo com um teor de 10%*m* MWCNT na matriz de PA6, valor 57 vezes maior que o limite de percolação teórico, não se obteve uma estrutura de rede percolada entre as nanofibras produzidas. Os valores típicos de percolação real para nanocompósitos de PA6/MWCNT obtidos através de mistura no estado fundido estão entre 1%*m* e 3%*m*, dependendo das condições de processamento [7]. Mesmo um teor de 20%*m* CuNW na matriz de PVDF, valor 92 vezes maior que o limite de percolação teórico, não houve a formação de uma estrutura de rede percolada e o mesmo comportamento verificou-se para as mantas de PVDF com MWCNT. Estes resultados mostraram que a formação de uma estrutura de rede percolada para nanofibras é uma condição muito difícil de ser atingida através do processo de eletrofiação.

Deste modo todas as nanofibras de nanocompósitos não exibiram resistividades que possibilitassem a aplicação das mesmas em dispositivos condutores ou para dissipação de cargas estáticas [1,10]. Por esta razão, as estruturas compósitas do tipo II não foram produzidas, uma vez que estas não poderiam ser utilizadas nas aplicações mencionadas.

5.3.4 Caracterização Morfológica

5.3.4.1 Mantas Puras

As figuras 5.35 e 5.36 abaixo mostram micrografias de MEV de amostras retiradas das mantas de PA6 e de PVDF, respectivamente, com as distribuições estatísticas de diâmetros das fibras. As micrografias mostram que nanofibras dos dois materiais foram formadas. As fibras exibem poucos defeitos e muitos vazios entre elas, característica típica de nanofibras eletrofiadas.

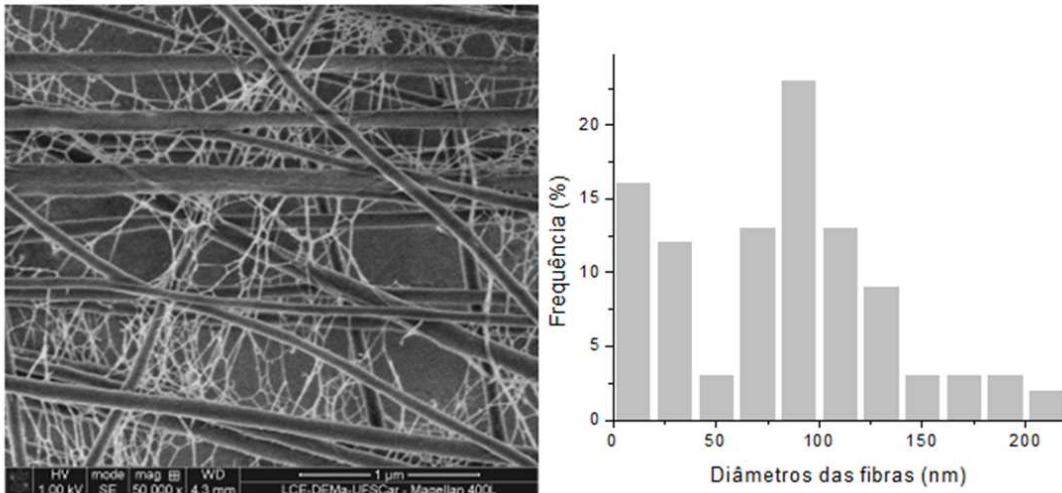


Figura 5.35 – Micrografia de MEV e distribuição de diâmetros para a PA6 pura, aumento de 50.000 X.

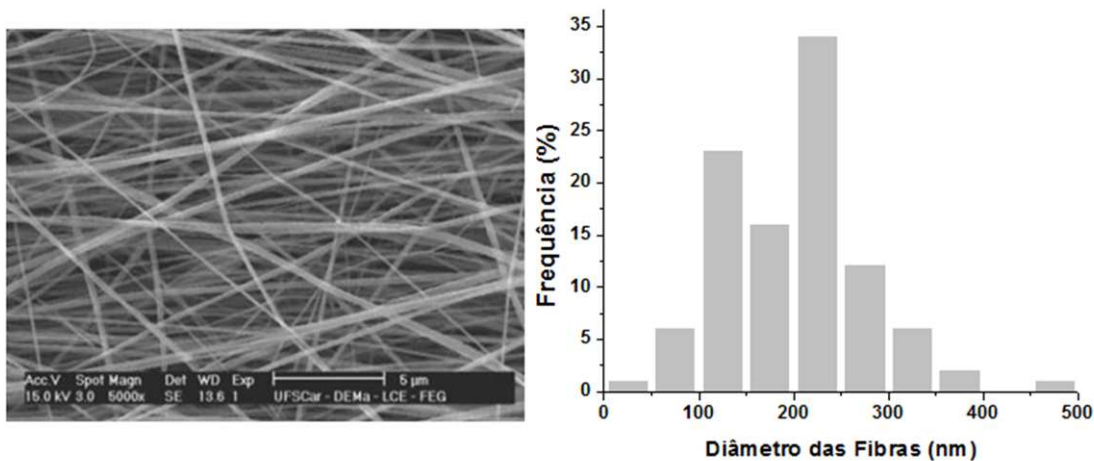


Figura 5.36 – Micrografia de MEV e distribuição de diâmetros para o PVDF puro, aumento de 5.000 vezes X.

Diferenças importantes puderam ser notadas. Em primeiro lugar, na eletrofiação da PA6, as micrografias revelaram uma distribuição bimodal de nanofibras, ou seja, um grupo de fibras de menor diâmetro e outro grupo de maior diâmetro puderam ser identificados, o que fica evidente através da observação da micrografia 4.28 (A): um grupo de fibras menores ou fibrilas formou-se entre as fibras com diâmetros maiores, com um aspecto que lembra “teias de aranha”. As fibras menores apresentam uma tendência de orientação perpendicular as maiores. Para o PVDF, por outro lado, não foram observadas

tais fibras de menor diâmetro, mas uma distribuição mais regular e unimodal em torno de uma única média. Para a PA 6 foram identificadas nanofibras de aproximadamente 210 nm de diâmetro, já para o PVDF foram identificadas nanofibras de até 500nm. O diâmetro médio das fibras para a PA6 mostrou-se de quatro a cinco vezes menor do que aquele observado para o PVDF.

5.3.4.2 PA6/MWCNT

As micrografias de MEV das nanofibras de nanocompósitos de PA6/MWCNT são mostradas na figura 5.37 juntamente com as suas respectivas distribuições de diâmetros. É possível notar que para todas as condições as fibras com menores diâmetros que aparecem com o aspecto de “teias de aranha” foram formadas entre as fibras de maiores diâmetros, em geral com uma orientação perpendicular a estas, assim como verificado para as mantas de PA6 pura. As distribuições de diâmetros confirmam que há uma distribuição bimodal para todas estas amostras. O diâmetro médio das fibras está entre 70 e 80 nm. Com o aumento do teor de carga pôde-se notar também uma maior presença de aglomerados de nanocargas e de irregularidades ao longo das nanofibras. A figura 5.38 mostra uma micrografia obtida por MET de uma amostra de nanofibras do nanocompósito de PA6 com 5%_m de MWCNT. Analisando a micrografia pôde-se notar que os MWCNT de fato foram alinhados na direção do comprimento das fibras, o que está de acordo com a teoria e com os trabalhos realizadas na área de eletrofiação de nanocompósitos [4, 62, 69]. As setas brancas indicam a localização de alguns MWCNT. Alguns deles têm suas pontas para fora das nanofibras, saindo destas. Entretanto, também são observadas nanofibras onde não há MWCNT. Deste modo, as nanofibras apresentam uma heterogeneidade na distribuição dos MWCNT

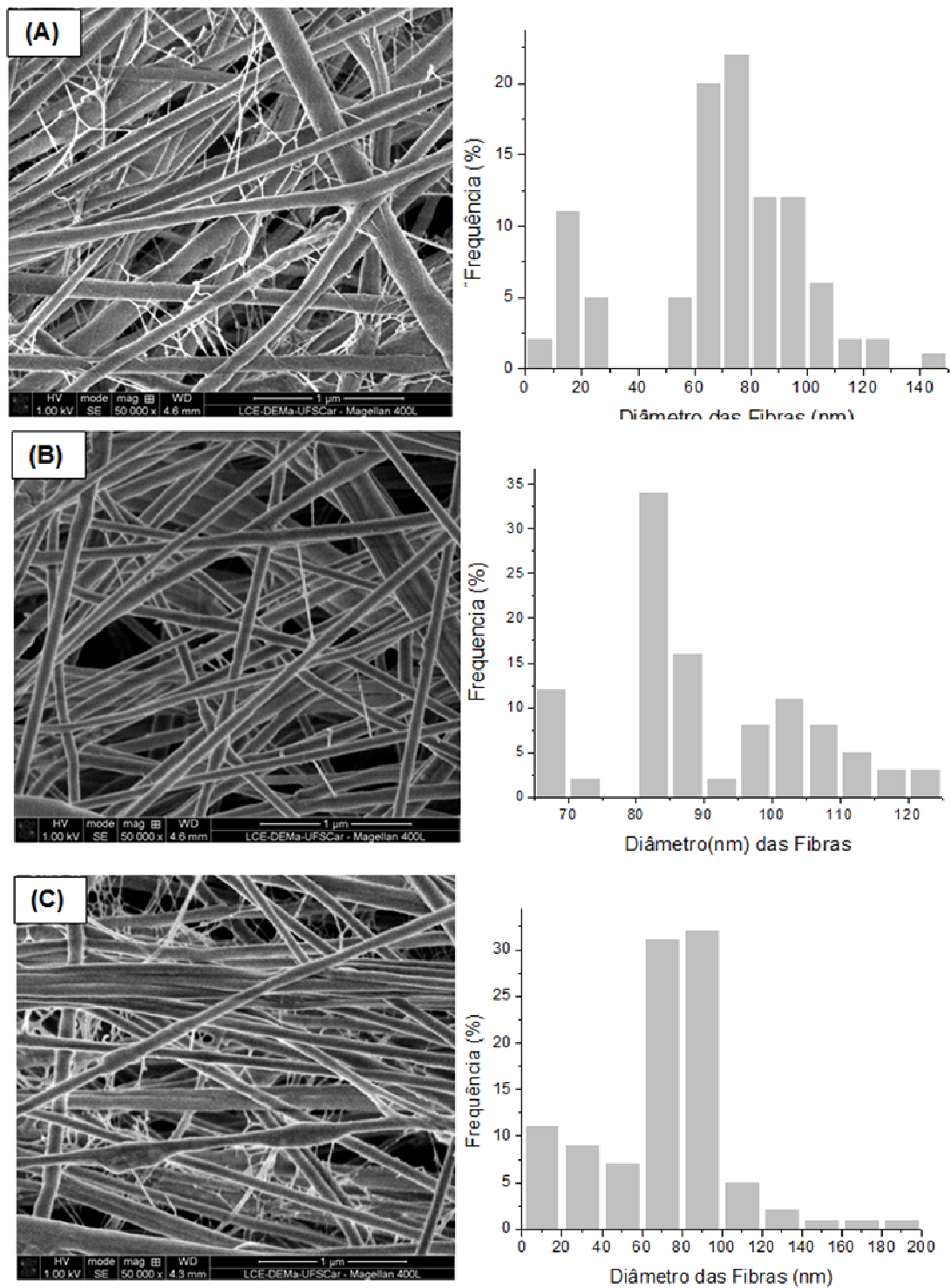


Figura 5.37 - Micrografias obtidas por MEV com suas respectivas distribuições de diâmetros para a PA6 carregada com 3% (A), 5% (B) e 10% (C) de MWCNT. Aumentos de 50000x.

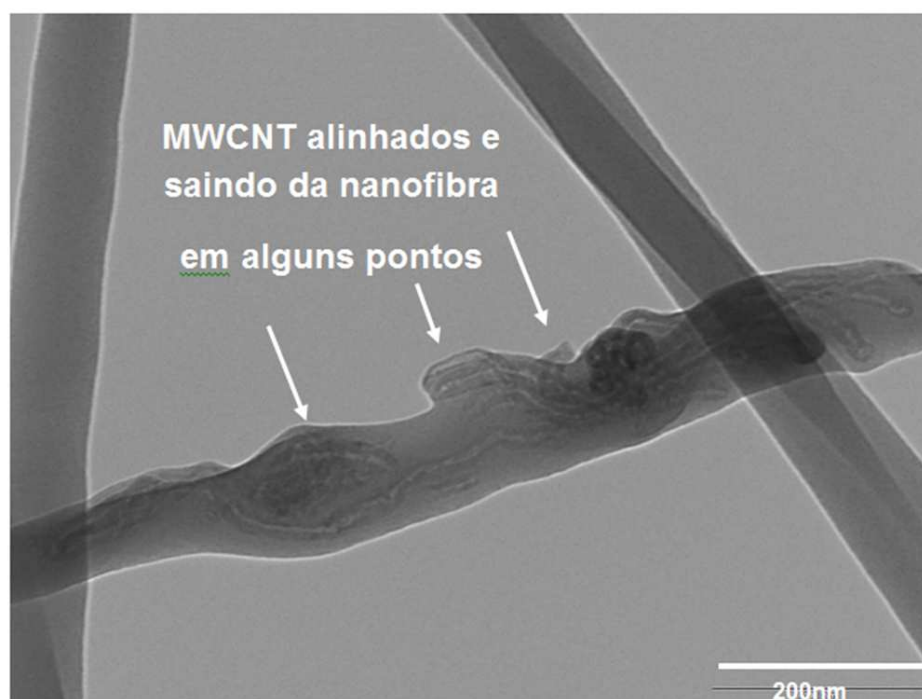


Figura 5.38 – Micrografia obtida por MET de amostra de mantas de nanofibras de PA6 com 5% de MWCNT. Aumento de 88.000x

A partir da análise morfológica por MET pôde-se concluir o porquê das amostras das mantas de PA6/MWCNT se mostrarem altamente resistentes à passagem de corrente elétrica. Não houve a formação de uma estrutura de rede percolada para as mantas.

Em primeiro lugar, isso ocorreu porque entre as nanofibras individuais existem inúmeros vazios. Tanta quantidade de vazios não está presente em nanocompósitos condutores obtidos por dispersão das nanocargas em epóxi e posterior cura. Em nanocompósitos de epóxi com MWCNT, por exemplo, existe a formação de caminhos de condução ao longo da matriz. A eletrofiliação, por outro lado, cria inúmeras interfaces: pois são muitas nanofibras; a estrutura das mantas é, portanto, muito aberta e apresenta inúmeros vazios entre as fibras individuais. Além disso, existe também o fator da heterogeneidade da amostra. Existem regiões ricas em MWCNT e outras regiões pobres desta nanocarga. Esta heterogeneidade da amostra faz com que existam regiões condutoras e

não condutoras. Estas últimas isolam as regiões condutoras impedindo a formação de uma estrutura de rede percolada.

Neste sentido concluiu-se que o modelo do volume excluído é inadequado para a previsão da concentração crítica de percolação para mantas de nanofibras, uma vez que tal modelo assume uma matriz contínua, o que não é a realidade quando a amostra em consideração é uma manta eletrofiada.

5.3.4.3 PVDF/CuNW

A figura 5.39 mostra micrografias de uma amostra de PVDF com 10%*m* de CuNW. Na micrografia (A) obtida por MEV são mostradas as nanofibras juntamente com sua respectiva distribuição de diâmetros. Através das micrografias foi possível verificar que fibras com diâmetros da ordem de nanômetros foram adequadamente formadas. O diâmetro médio calculado foi de 302nm em um padrão de distribuição unimodal em torno de uma única média. Não foram observadas diferenças significativas de variação de diâmetro das nanofibras em função do aumento do teor de carga. Para os nanocompósitos com maiores teores de nanocargas (20%*m*) percebeu-se uma maior presença de aglomerados e defeitos nas fibras. A seta vermelha indica a presença de um aglomerado de CuNW na figura (A). Este aglomerado é o único que aparece na micrografia, ao redor deste podem ser observadas fibras praticamente isentas de defeitos. A micrografia (B) mostra uma ampliação do aglomerado mostrado em (A). As micrografias (C) e (D) foram obtidas por MET. A micrografia (C) mostra uma região quase isenta de CuNW e (D) mostra uma CuNW altamente alinhada e orientada no interior de uma nanofibra de PVDF. Assim, as amostras apresentam regiões bastante heterogêneas. Desta maneira, os resultados obtidos pela caracterização morfológica das mantas de PVDF/CuNW corroboram com os resultados obtidos nas medidas de resistividade elétrica, valendo, portanto, as mesmas conclusões que foram feitas para as amostras de PA6/MWCNT, ou seja, fica evidenciado pela análise morfológica que uma estrutura percolada para as mantas de nanofibras não foi formada pelas mesmas razões discutidas anteriormente.

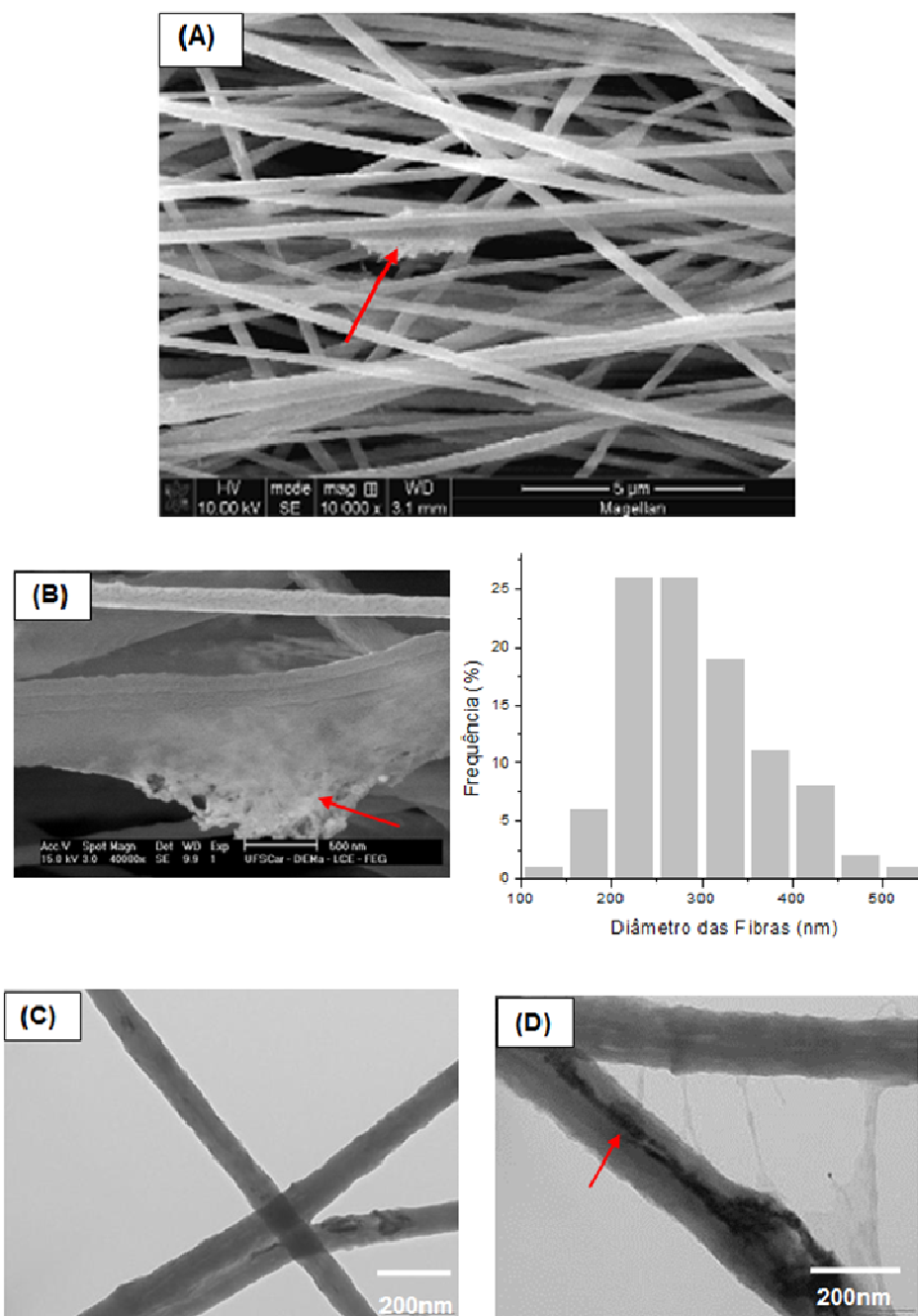


Figura 5.39 – (A) e (B) são micrografias de MEV de nanofibras do nanocompósito de PVDF com 10%*m* de CuNW acompanhadas da distribuição de estatística de diâmetros. Aumentos de 10.000 e de 40.000 vezes. (C) e (D) são micrografia obtidas por MET da mesma amostra. Aumento de 88.000x.

5.3.4.4 PVDF/MWCNT

A figura 5.40 mostra uma micrografia obtida por MEV das nanofibras de uma amostra de PVDF com 5%*m* de MWCNT juntamente com a sua distribuição estatística de diâmetros. Através das micrografias foi possível verificar que fibras com diâmetros da ordem de nanômetros foram formadas. Em relação a distribuição de diâmetros não foram percebidas diferenças significativas em relação as mantas de PVDF puro e de PVDF/CuNWs. O diâmetro médio das fibras foi de 305nm.

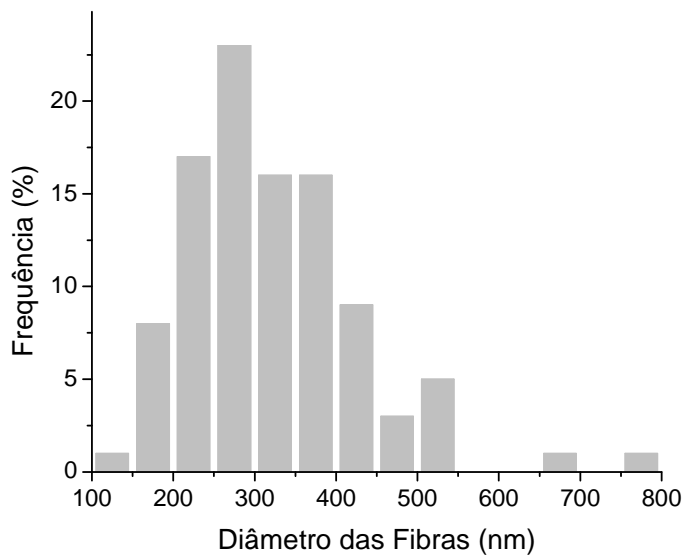
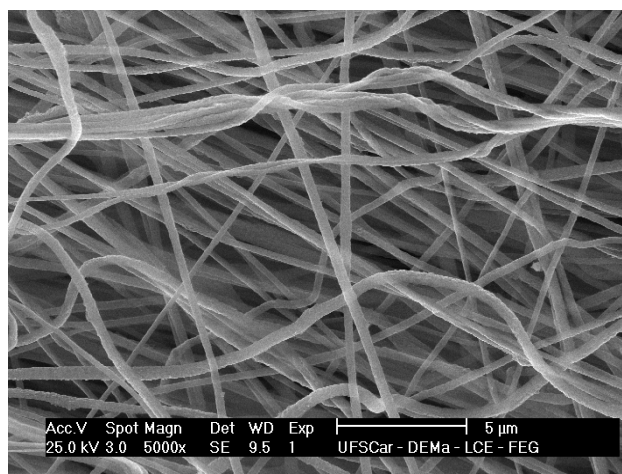


Figura 5.40 - Micrografia de MEV de nanofibras do nanocompósito de PVDF com 5%*m* de MWCNT com aumento de 5.000 X e distribuição de estatística de diâmetros para esta amostra.

As figuras 5.41 mostram micrografias de MET dos nanocompósitos de PVDF com 20%*m* MWCNTs. Em (A) pôde ser observado MWCNT bastante alinhados em relação ao eixo das nanofibras, o que mostra que as forças resultantes dos campos elétricos da eletrofiação de fato levam a uma maior orientação e alinhamento dos MWCNT. Por outro lado, a micrografia (B) mostra um segmento de uma nanofibra no qual nenhum MWCNT pode ser observado e em (C) têm-se um aglomerado de MWCNTs.

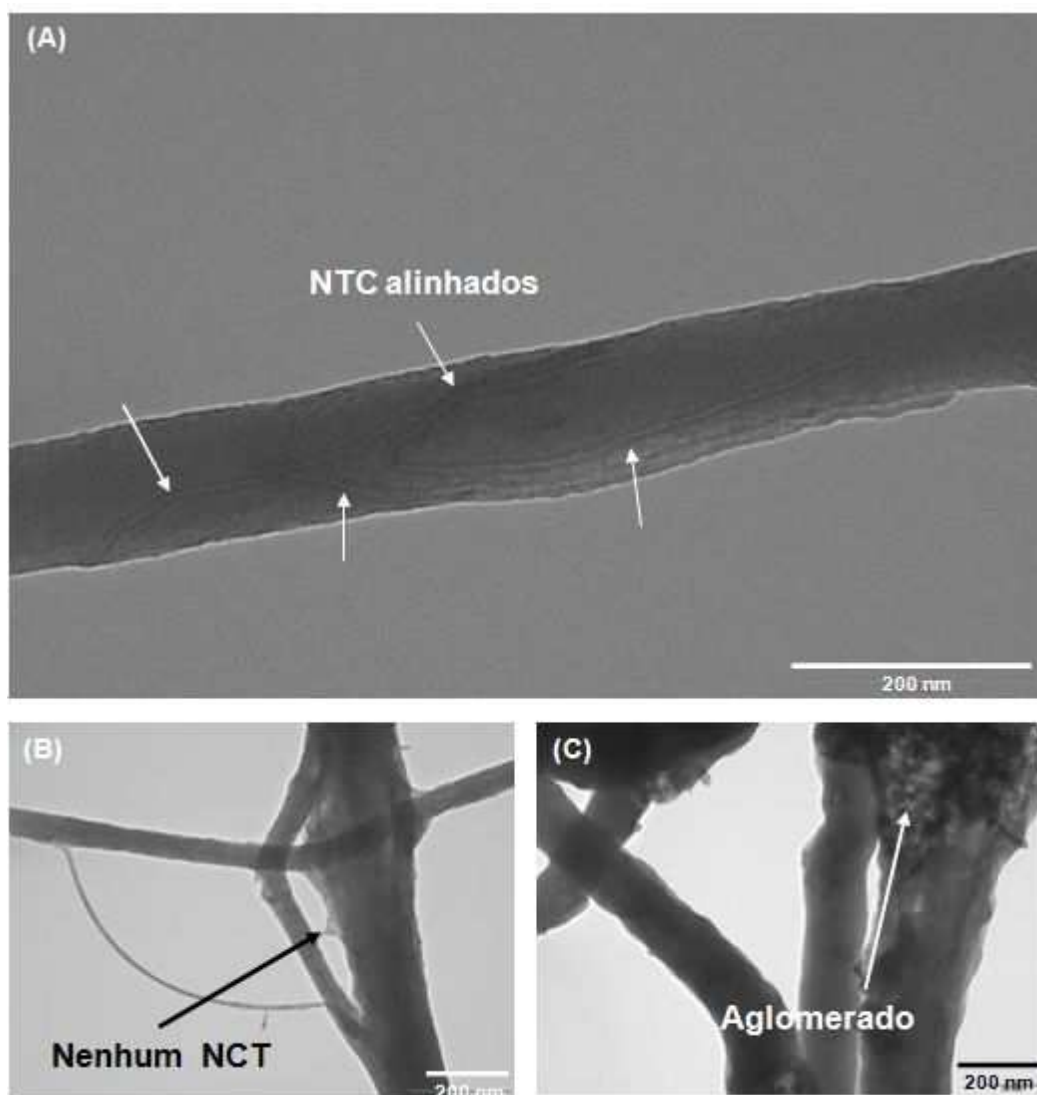


Figura 5.41 – Micrografias de MET de nanocompósito de PVDF com 20%*m* MWCNTs. (A): as setas indicam MWCNTs altamente alinhados ao longo dos eixos de uma nanofibra; (B) um segmento de nanofibra com nenhum MWCNT ; (C) um aglomerado. Aumentos de 88.000 X.

Novamente, os resultados obtidos pela análise morfológica corroboram com os resultados obtidos a partir das medidas de resistividade elétrica e refletem a não formação de uma estrutura percolada para as mantas de PVDF/MWCNT.

5.3.4.5 PA6/Pani

A figura 5.42 mostra uma micrografia de MEV das nanofibras da blenda PA6/Pani e a distribuição de tamanhos para esta amostra. O diâmetro médio das fibras foi de aproximadamente 79 nm e a distribuição apresenta as mesmas características que aquelas exibidas pelas nanofibras de PA6 pura, ou seja, uma distribuição bimodal de diâmetros com um conjunto de nanofibras com diâmetros maiores e outro conjunto com diâmetros menores.

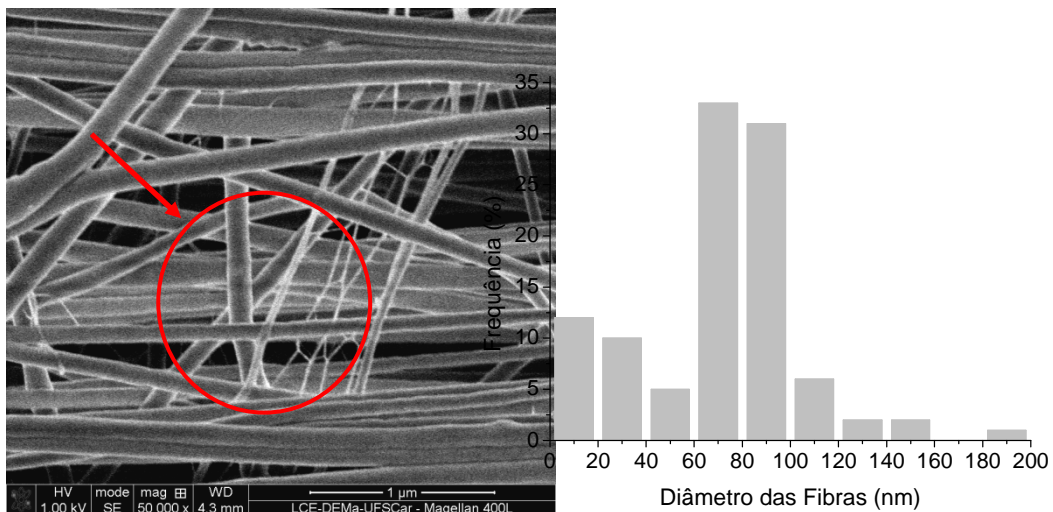


Figura 5.42 - Micrografia de MEV e sua respectiva distribuição de diâmetros para a blenda PA6/Pani. No interior do círculo vermelho pode ser observado um conjunto das fibras com menores diâmetros em relação as demais. Aumento de 50.000 x.

5.4 Mantas Tratadas

Como ficou evidenciado pelos resultados e pela revisão bibliográfica, a eletrofiação direta de nanofibras condutoras mostrou-se uma condição bastante difícil, por isso, alguns autores tem proposto torná-las condutoras em uma etapa posterior a eletrofiação, através de tratamentos que introduzam materiais

condutores diretamente aderidos e entrelaçados às superfícies das nanofibras. Neste trabalho, no entanto, a abordagem foi nova. Utilizou-se tal tratamento para que fosse obtida uma estrutura final percolada eletricamente e, paralelamente, como boas propriedades mecânicas (módulo, resistência à tração e ao impacto). O surfactante Triton X100 foi utilizado para se obter uma boa dispersão dos MWCNT sobre as mantas de nanofibras, o resultado seria então uma estrutura como aquela mostrada na figura 2.9 (D) da revisão bibliográfica.

5.4.1 Caracterização Morfológica

As figuras 5.43 mostram micrografias obtidas por MEV de nanofibras de PA6 pura após o tratamento. Pode ser observado através das figuras que MWCNT aparecem aderidos e entrelaçados na superfície das nanofibras indicando que o tratamento foi bem sucedido.

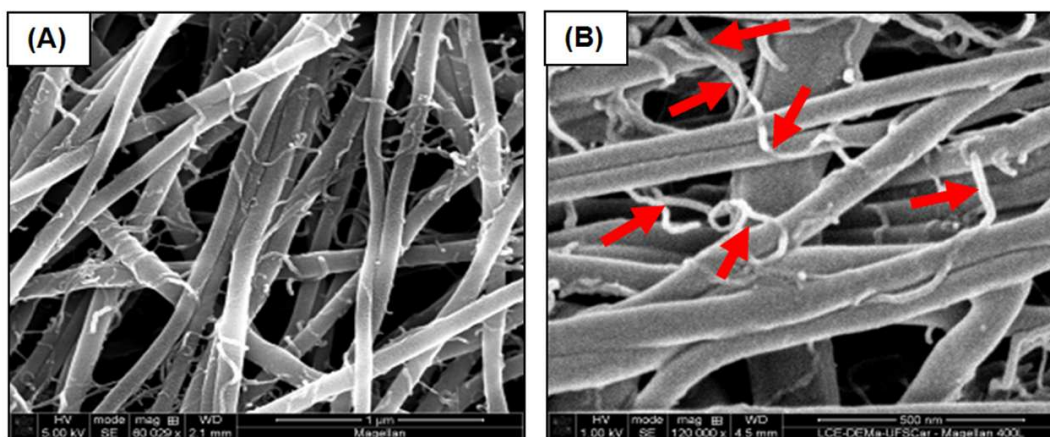


Figura 5.43 – Micrografias de MEV de nanofibras de PA 6 pura tratadas. As setas vermelhas indicam a localização dos MWCNTs, que aparecem aderidos e entrelaçados sobre as superfícies das nanofibras.

As figuras 5.44 mostram micrografias de MEV de nanofibras dos nanocompósitos de PA6/MWCNT após o tratamento. Comparando estas micrografias com aquelas obtidas para as mantas de PA6 pura tratadas pôde-se notar que há uma quantidade de MWCNT significativamente superior por nm^2 ; além disso, há um aumento da quantidade de MWCNT aderidos para os nanocompósitos que já tinham uma quantidade prévia de MWCNT maior.

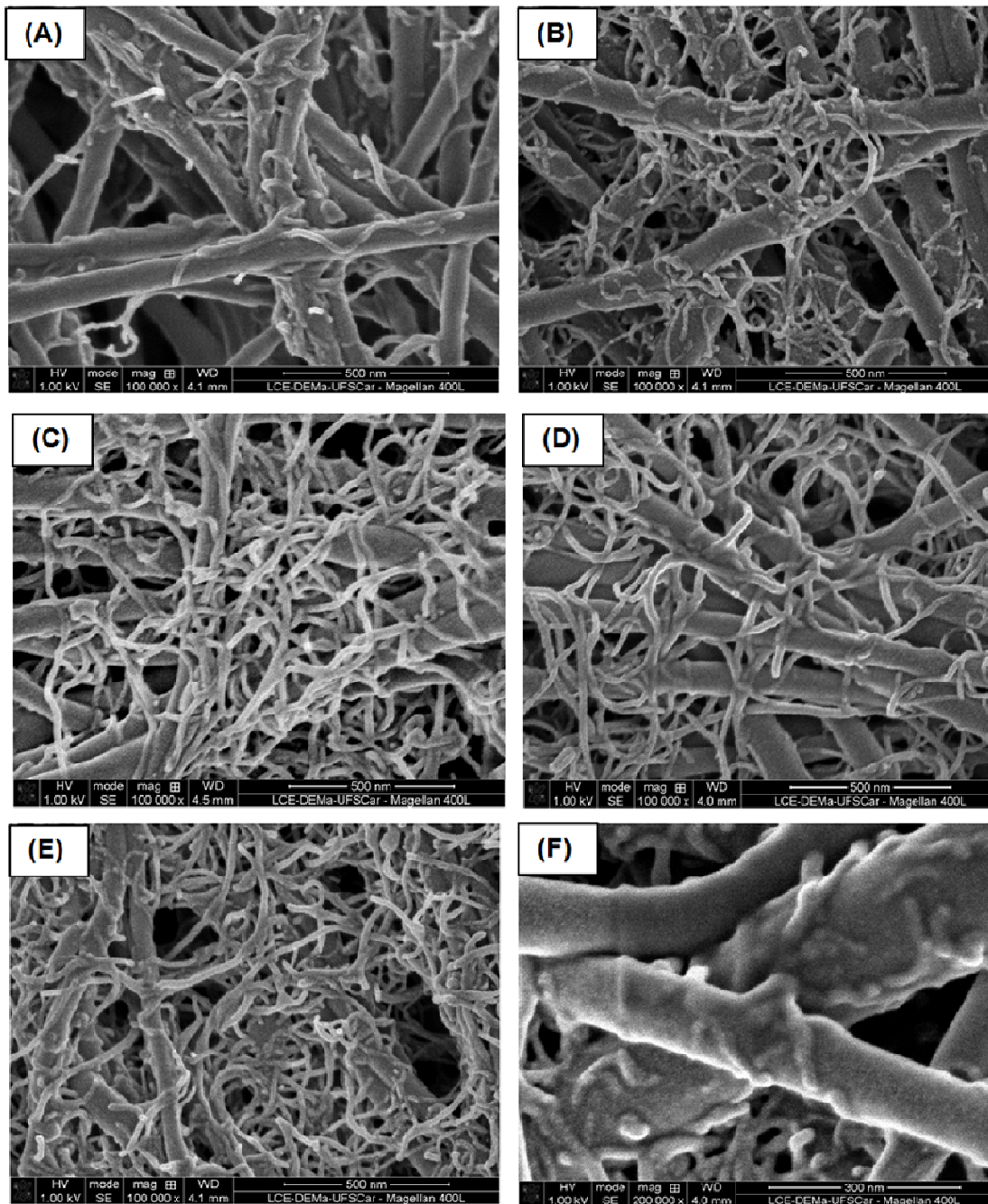


Figura 5.44 - Micrografias de MEV de nanofibras do nanocompósito PA6/MWCNT tratadas. (A) e (B) são as mantas com 3% m de MWCNT, (C) e (D) as mantas com 5% m e (E) e (F) as mantas com 10% m. Aumentos de 100.000 (micrografias de A a E) e de 200.000 X (micrografia F).

As hipóteses para explicar a maior aderência dos MWCNT às nanofibras podem ser credenciadas a um efeito mecânico e químico. A micrografia já mostrada na figura 5.38 mostrou MWCNT saindo das nanofibras de nanocompósitos PA6/MWCNT. Do ponto de vista mecânico, as micrografias sugeriram que os MWCNT, previamente presentes advindos da eletrofiação, atuaram como pontos de ancoramento facilitando a aderência e o entrelaçamento dos MWCNT presentes na solução sobre a superfície das nanofibras. Do ponto de vista químico, como ambos os tipos de nanotubos são funcionalizados, têm-se que o grau de interação de uns com os outros é aumentado, o que é facilitado ainda mais em razão das elevadas áreas interfaciais e razões de aspecto destas nanocargas

As nanofibras da blenda PA6/Pani também foram submetidas ao tratamento com surfactante e MWCNT. Os resultados foram melhores que os esperados. As figuras 5.45 mostram as micrografias de amostras resultantes do tratamento. Através da observação e comparação direta por nm^2 das micrografias fica evidente que há uma quantidade substancialmente maior de MWCNT aderidos às superfícies das nanofibras da blenda PA6/Pani quando comparado com a PA6 pura ou mesmo com os nanocompósitos PA6/MWCNT. As micrografias revelaram a presença de uma grande quantidade de MWCNT fortemente aderidos e entrelaçados às nanofibras de PA6/Pani. Este tipo de estrutura com tamanha quantidade de MWCNT aderidos e entrelaçados em nanofibras da blenda PA6/Pani é inédita na literatura. Concluiu-se então que a presença de Pani dopada na blenda levou a uma interação muito mais acentuada com os MWCNT presentes na solução com o surfactante. Esta interação pode ser facilmente entendida. A Pani dopada apresenta fortes momentos dipolares que estão totalmente propensos a interagirem com os grupamentos carbixílicos polares dos MWCNT funcionalizados. Neste caso, tal interação é ainda mais favorecida pelas dimensões nanométrica do sistema: a elevada área superficial das mantas e dos MWNCT maximizam bastante tal interação. Wu et. al. [110] já haviam relatado em seu trabalho esta forte interação entre MWCNT funcionalizados e a Pani dopada ao prepararem

nanocompositos de Pani com MWCNT via polimerização in situ da anilina (monômero da Pani) na superfície dos MWCNT.

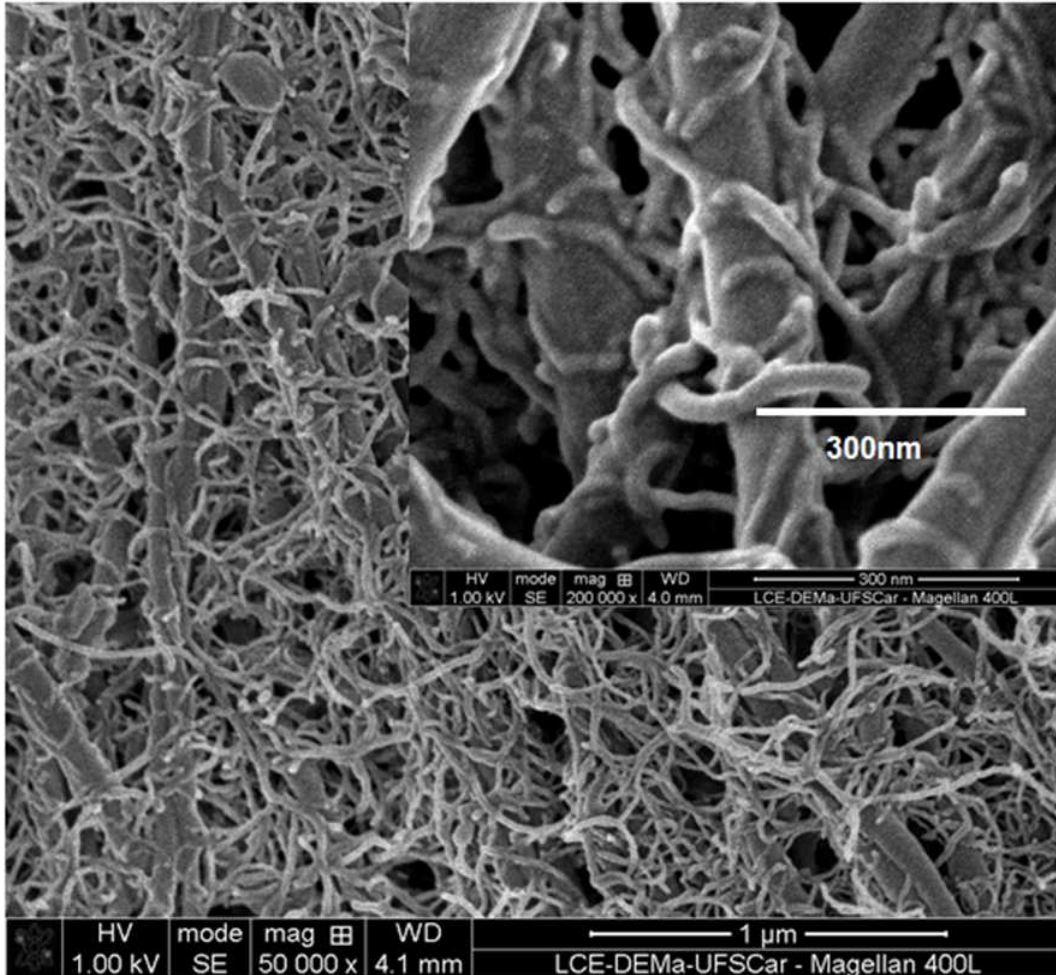


Figura 5.45 - Micrografias de MEV de nanofibras da blenda PA6/Pani tratadas. Aumento de 50.000X e uma ampliação de uma região com aumento de 200.000 vezes.

5.4.2 Resistividade Elétrica

A tabela 5.6 mostra os resultados obtidos a partir das medidas de resistividade das amostras das mantas do nanocompósito PA6/MWCNT tratadas em função da porcentagem de MWCNT pré-existente nos nanocompósitos e em função do tempo de tratamento.

Tabela 5.6 – Resistividade das amostras das mantas de nanocompósitos de PA6/MWCNT.

%m MWCNT	Tempo (Horas)	ρ (Ωcm)
0	0	OV
0	24	$9,0 \times 10^5 \pm 5800$
3	0	OV
3	0,5	$1,1 \times 10^6 \pm 2663$
3	1	$2,6 \times 10^5 \pm 2458$
3	2	$1,4 \times 10^4 \pm 2813$
3	10	$5,0 \times 10^3 \pm 42$
3	24	$4,7 \times 10^3 \pm 22$
5	0	OV
5	24	$2,0 \times 10^3 \pm 17$
10	0	OV
10	24	$4,0 \times 10^3 \pm 41$

OV – “*Over Loud*” do equipamento, corresponde ao máximo valor de resistividade detectável pela equipamento de medição

A partir da análise da tabela obtiveram-se algumas conclusões. Foi possível notar que o tratamento de todas as mantas as tornaram condutoras. As figuras 5.46 e 5.47 mostram gráficos da resistividade em função do teor de MWCNT (fração mássica) e em função do tempo de tratamento, respectivamente. Os resultados sugerem que para as mantas de nanocompósitos o tratamento foi mais eficiente do que aquele obtido para as mantas puras. A presença dos MWCNT funcionalizados atuou de modo de modo a aumentar a quantidade de MWCNT adsorvidos na superfície das nanofibras, o que corrobora a análise morfológica destes materiais, pois as amostras com maior número de nanotubos adsorvidos mostraram-se menos resistivas e, portanto, mais condutoras.

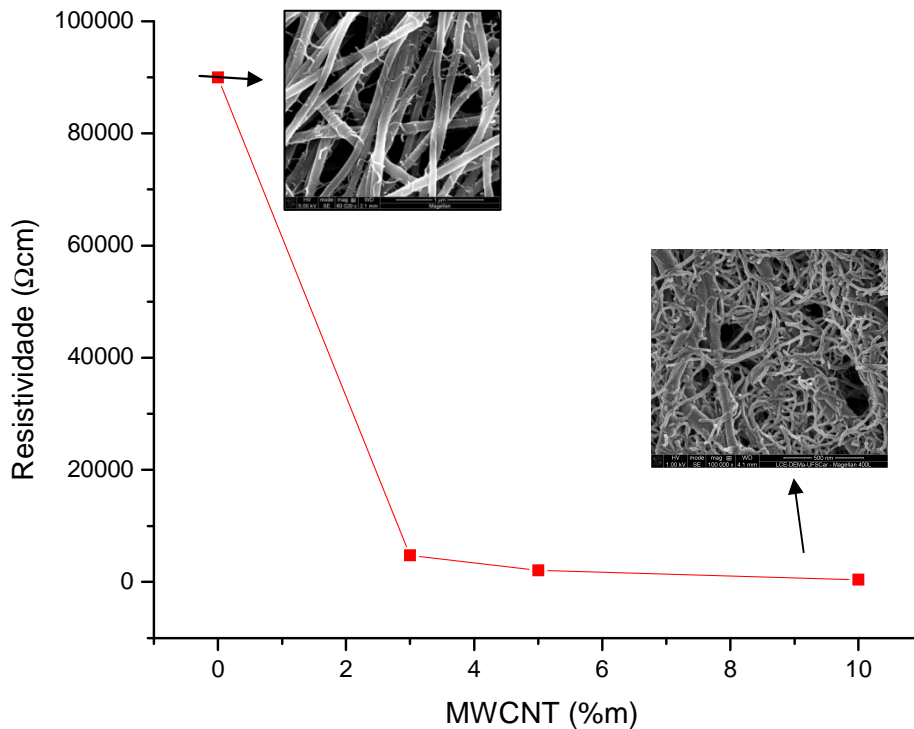


Figura 5.46 – Resistividade em função da fração mássica de MWCNT pré-existent nas nanofibras para amostras das mantas. Pode ser observado que as mantas puras tratadas são mais resistivas (ou menos condutoras) em relação às mantas de nanocompósitos, as quais aparecem com uma imensa quantidade de MWCNT aderidos e entrelaçados.

Em relação ao tempo de tratamento, notou-se que a partir de duas horas de tratamento a resistividade do material pouco variou. A tabela 5.7 mostra os resultados de condutividade obtidos para as medições feitas nas mantas de PA6/Pani tratadas. Estas mantas mostraram-se bastante condutoras, ou pouco resistivas. Neste ponto, é importante ressaltar que é normal que os dados apresentem alguma dispersão visto que a condutividade é uma grandeza física com um imenso espectro de variação, o que deve ser observado, neste caso, é a ordem de grandeza das condutividades obtidas. Os resultados corroboram com a análise morfológica deste mesmo material, as quais revelaram a presença da maior quantidade de MWCNT dentro todas as amostras tratadas. A figura 5.48 e mostra um gráfico da resistividade em função do tempo de

tratamento. Os resultados sugerem que após duas horas de tratamento a resistividade pouco varia. Desta maneira, o tempo de duas horas foi estabelecido para o tratamento das mantas de nanocompósitos (PA6/MWCNT) e das mantas da blenda (PA6/Pani) que foram utilizadas para produção das estruturas compósitas do tipo III. Sendo todas estas mantas condutoras, estas então foram submetidas a ensaios mecânicos de tração.

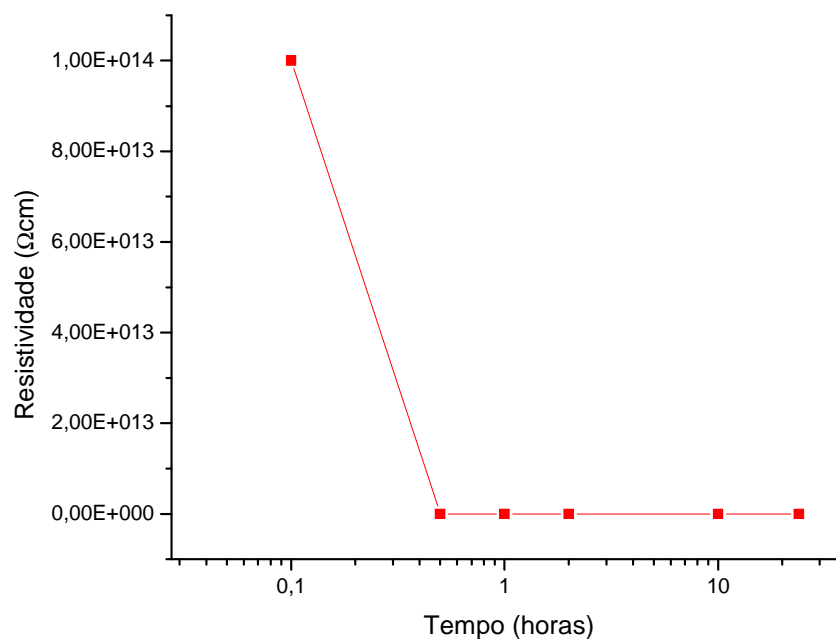


Figura 5.47 – Resistividade em função do tempo para amostras das mantas do nanocompósito de PA6 com 3% de MWCNT.

Tabela 5.7 – Resistividade das amostras das mantas da blenda PA6/Pani.

Tempo (horas)	ρ (Ωcm)
0	OV
0,5	$5,3 \times 10^5 \pm 60763$
1	$1,9 \times 10^5 \pm 12915$
2	$7,0 \times 10^3 \pm 74$
10	$5,3 \times 10^3 \pm 58$
24	$5,3 \times 10^3 \pm 36$

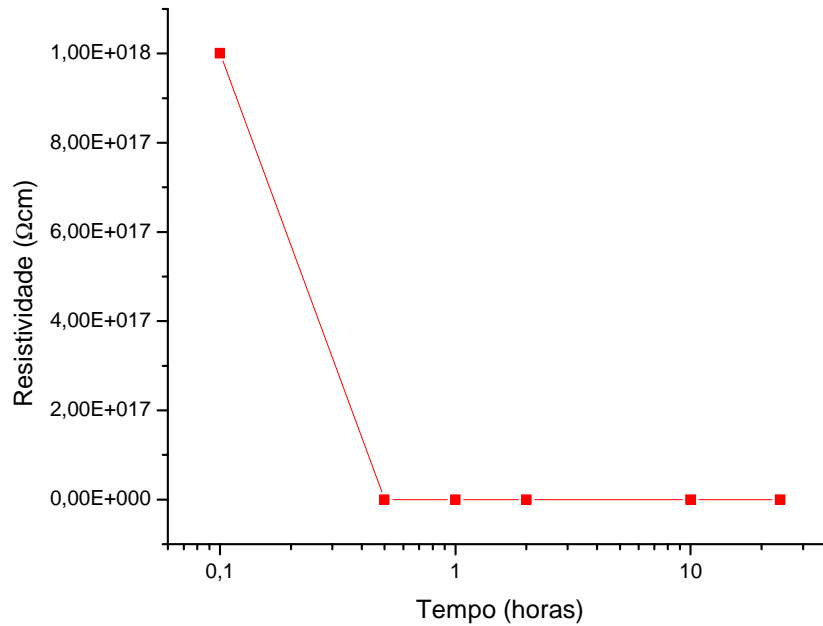


Figura 5.48 – Resistividade em função do tempo para amostras das mantas PA6/Pani tratadas.

5.4.3 Ensaio de Tração

A figura 5.49 mostra a curva da tensão em função da deformação obtida no ensaio mecânico de tração das nanofibras da PA6, de seus nanocompósitos com MWCNT e da blenda PA6/Pani. Todos as amostras foram tratadas com a solução de surfactante/MWCNT. A tabela 5.8 mostra os valores de módulo elástico, deformação na ruptura, tensão na ruptura e tenacidade das fibras. Para o cálculo do módulo de elasticidade foi realizada uma regressão linear com os dados da curva tensão versus deformação até uma deformação de 2% (região linear). Através dos resultados obtidos não foi possível afirmar que a introdução dos MWCNT nas nanofibras tenha levado a um aumento de módulo. Pelo contrário, a introdução de MWCNT através da eletrofiação atuou de modo a piorar as propriedades mecânicas, pois além de não aumentar o módulo de elasticidade levaram a uma redução na tenacidade (energia absorvida até a fratura, neste caso, matematicamente igual a área sob a curva), redução na deformação de ruptura e na tensão de ruptura. Além disso, o formato das curvas durante os ensaios mostrou-se mais desarmônico e perturbado para os

nanocompósitos. Estes resultados corroboram com a análise morfológica das mantas eletrofiadas. A introdução dos MWCNT criou inúmeros defeitos na estrutura das fibras. O que combinado a heterogeneidade das amostras e presença de aglomerados originou inúmeros pontos concentradores de tensão resultando em uma piora das propriedades mencionadas. As curvas se tornaram mais perturbadas porque segmentos das fibras foram se rompendo a medida em que a tensão crítica para a fratura era excedida na extremidade dos defeitos da estrutura. A Pani também atuou de modo a piorar as propriedades mecânicas das fibras.

Desta maneira, a adição de MWCNT ou de Pani nas mantas de nanofibras de PA6 justificou-se apenas do ponto de vista do tratamento com o surfactante, da resistividade elétrica atingida e da maior quantidade de MWCNT superficiais.

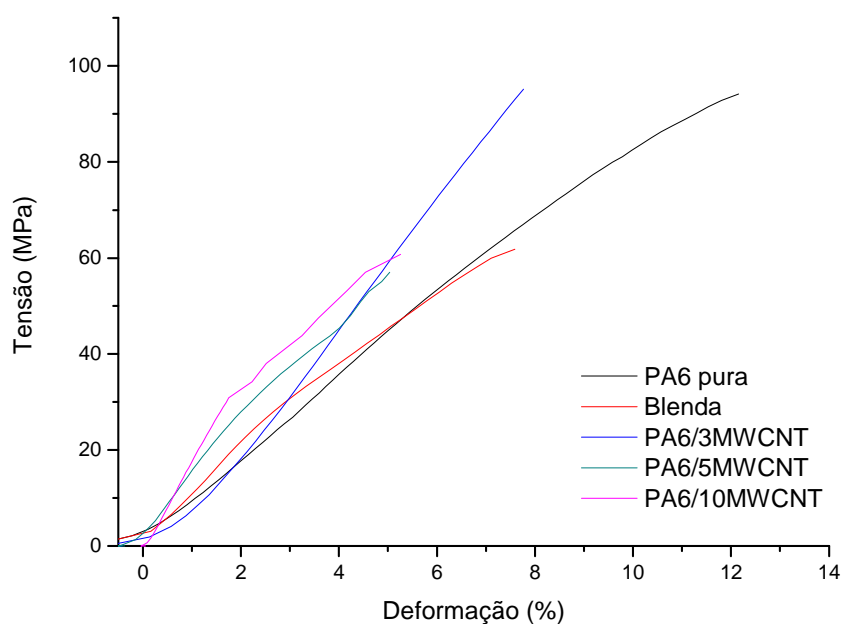


Figura 5.49 – Curva tensão em função da deformação obtida em ensaio de tração uniaxial das mantas de nanofibras de PA6 pura, de seus nanocompósitos com MWCNT e da blenda PA6/Pani, todos tratados.

Tabela 5.8 - Valores de módulo elástico (E), tensão de ruptura (σ_r), deformação de ruptura (ϵ_r) e tenacidade das mantas de PA6 com MWCNT e com Pani.

Amostra	E(GPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	Tenacidade (MJ/m ³)
PA6/0NC	2,9 ± 0,2	94,1 ± 3,9	12,2 ± 0,4	6,29 ± 0,3
PA6/3NC	3,0, ± 0,2	94,3 ± 4,5	7,7 ± 0,2	3,45 ± 0,2
PA6/5NC	3,1 ± 0,3	58,6 ± 2,5	5,0 ± 0,3	1,58 ± 0,1
PA6/10NC	3,0 ± 0,1	60,3 ± 2,3	5,2 ± 0,3	1,9 ± 0,1
PA6/Pani	3,1 ± 0,1	61,1 ± 1,1	7,5 ± 0,4	2,75 ± 0,2

A adsorção dos MWCNT na superfície das mantas não alterou as propriedades mecânicas sob tração. As curvas obtidas para as mantas antes e depois do tratamento refletiram propriedades finais virtualmente idênticas e, por esta razão, só foi mostrado o ensaio mecânico das mantas tratadas.

5.5 Estruturas Compósitas

5.5.1 Resistividade Elétrica

5.5.1.1 Estruturas I

A tabela 4.9 mostra os valores de resistividades obtidos para o estudo da percolação de MWCNT em epóxi. Neste caso a fração volumétrica de mantas de PA6 pura foi fixada em 15%v para todas as amostras. Também são mostradas as aplicações potenciais para os valores de resistividade obtidos. Desta maneira, as estruturas que apresentam entre 0,05 e 1%v de MWCNT podem ser aplicadas na dissipação de cargas estáticas e a estrutura com 2,5%v poderia ser aplicada em dispositivos condutores. A figura 5.50 mostra a curva obtida a partir da tabela 5.9. Pôde-se determinar que a percolação elétrica deste sistema ocorre entre 0,05 e 0,5% de MWCNT na matriz epoxídica. A resistividade cai de 4 a 5 ordens de grandeza entre estes valores de fração volumétrica de MWCNT na matriz.

Tabela 5.9 – Resistividade elétrica em função da fração volumétrica de MWCNT em epóxi.

%v MWCNT	ρ (Ωcm)	Aplicações Potenciais
0	$1,1 \times 10^{14} \pm 7852$	Material isolante
0,01	$1,3 \times 10^{13} \pm 7139$	Material isolante
0,05	$1,2 \times 10^{11} \pm 8246$	Material anti-estático
0,1	$3,3 \times 10^9 \pm 4239$	Dissipação eletrostática
0,5	$5,3 \times 10^6 \pm 563$	Dissipação eletrostática
1,0	$1,2 \times 10^6 \pm 753$	Dissipação eletrostática
2,5	$6,8 \times 10^5 \pm 629$	Dispositivos Condutores

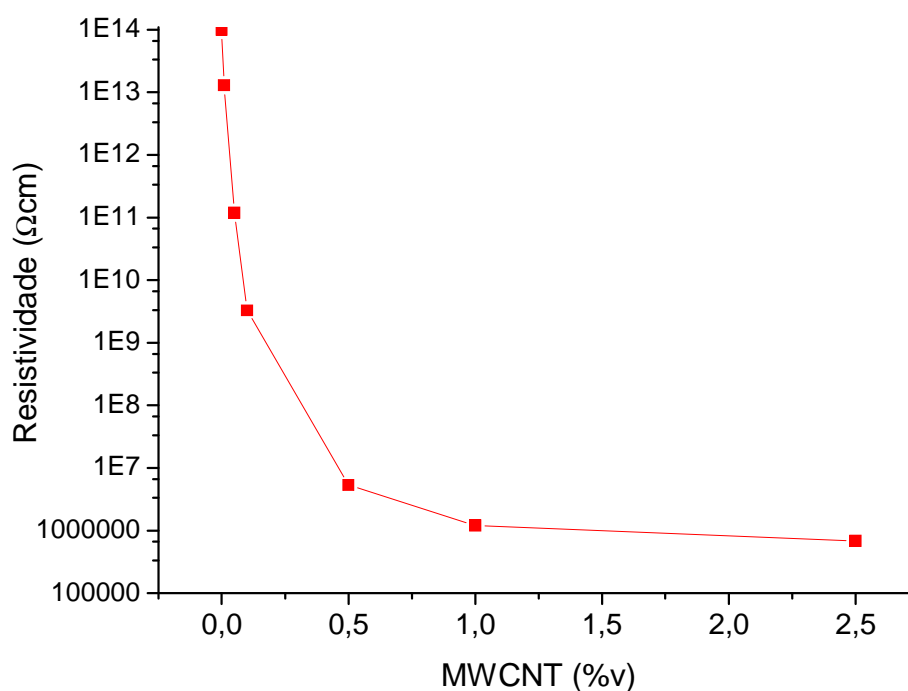


Figura 5.50 – Curva da resistividade elétrica em função da fração volumétrica de MWCNT na matriz de Epóxi.

A tabela 5.10 mostra os valores de resistividades obtidos para o estudo da percolação de CuNW em epóxi.

Tabela 5.10 – Resistividade elétrica em função da fração volumétrica de CuNW imediatamente após a cura e passada uma semana.

% v CuNW	ρ (Ωcm)	
	Pós Cura	1 semana após
0	1×10^{14}	OV
0,01	$2 \times 10^{13} \pm 5856$	OV
0,1	$1,8 \times 10^{12} \pm 4623$	OV
0,25	$4,5 \times 10^{10} \pm 2612$	OV
0,5	$6,3 \times 10^7 \pm 242$	OV
1	$1,4 \times 10^7 \pm 288$	OV
2,5	$9,2 \times 10^{65} \pm 420$	OV

A figura 5.51 mostra a curva de percolação obtida a partir da tabela 4.9 para as resistividades medidas imediatamente após a cura. Neste caso, a percolação ocorreu entre 0,25 e 0,5% de CuNW na matriz epoxídica. Entre estas frações volumétricas de CuNW a resistividade caiu três ordens de grandeza.. Após uma semana da cura, as medidas foram repetidas e todas as amostras mostraram-se isolantes, o que foi mais um indício da instabilidade química deste material, isto é, oxida com grande facilidade. É importante ressaltar, neste ponto, que devido ao problema de oxidação das CuNW, não foram fabricadas estruturas híbridas destes materiais, uma vez que após poucos dias, mesmo estando as CuNWs embebidas no epóxi estas oxidaram tornando o material totalmente isolante e, portanto, não adequado para ser aplicado em dispositivos condutores ou na dissipação de cargas estáticas.

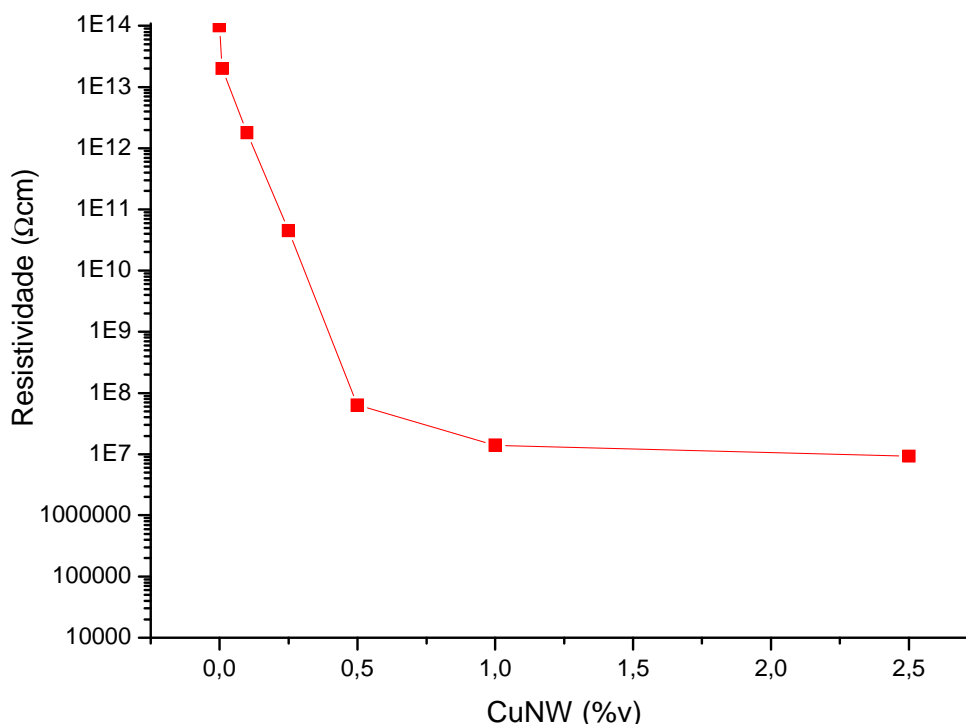


Figura 5.51 – Curva de percolação obtida para Epóxi carregado com CuNW.

5.5.1.2 Estruturas III

A tabela 5.11 mostra os valores de resistividade medidos para as estruturas com 15%v de mantas tratadas. Para este tipo de estrutura os valores de resistividades obtidos foram bastante inferiores aos obtidos para as estruturas do tipo I. As resistividades elétricas se mantiveram praticamente nas mesmas ordens de grandeza daquelas obtidas para as mantas tratadas, o que possibilitaria a aplicação destas estruturas em dispositivos condutores e para dissipação de cargas estáticas (manta de PA6 pura tratada). Uma comparação interessante é feita neste ponto. A partir da diferença de massa entre as mantas antes e após o tratamento calculou-se a fração em massa de MWCNT aderidos na superfície das mantas e utilizou-se a fórmula 3.2 para converter a fração em massa em fração em volume. Comparando-se as estruturas do tipo I com as do tipo III, os resultados sugerem que, no caso das estruturas III, foram atingidos menores valores de resistividade para teores de MWCNT equivalentes aos das estruturas I. O gráfico da figura 5.52 mostra tal

comparação Tais resultados podem ser atribuídos a melhor dispersão dos MWCNT na matriz atingidos na condição III.

Tabela 5.11 – Resistividade elétrica das estruturas de epóxi com as mantas tratadas.

Manta	%v de MWCNT nas mantas	ρ (Ωcm)	Aplicações Potenciais
PA6/0NC	0,4	$8 \times 10^6 \pm 4136$	Dissipação eletrostática
PA6/3NC	1,2	$4.2 \times 10^4 \pm 147$	Dispositivos condutores
PA6/5NC	1,5	$1,7 \times 10^4 \pm 131$	Dispositivos condutores
PA6/10NC	1,8	$8 \times 10^3 \pm 85$	Dispositivos condutores
PA6/Pani	2,3	$6,6 \times 10^3 \pm 42$	Dispositivos condutores

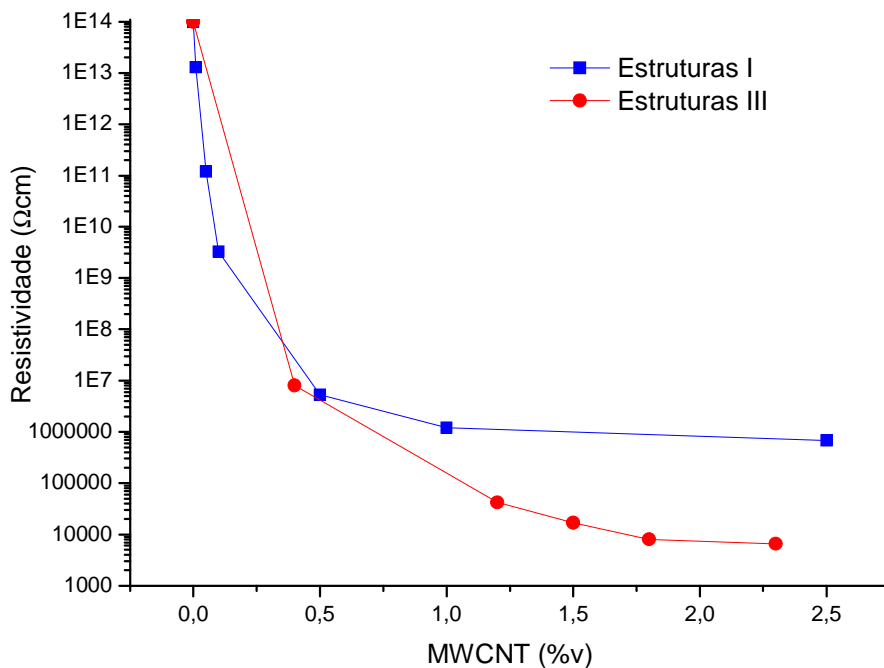


Figura 5.52 – Resistividade Elétrica em função da fração volumétrica de MWCNT na matriz Epoxídica para as estruturas do tipo I e do tipo III.

5.5.2 Caracterização Mecânica

5.5.2.1 Ensaio de Tração

5.5.2.1.1 Estruturas I

Para o teste mecânico de tração estas estruturas foram designadas pela concentração de MWCNT (representados por NC seguido da concentração volumétrica) e de nanofibras eletrofiadas (representadas por NF seguido da concentração volumétrica). As figuras 5.53 mostram figuras dos corpos de prova utilizados para os testes mecânicos. Pode-se notar que os corpos de prova constituídos por MWCNT em epóxi praticamente não diferem na cor, todos apresentam a cor preta, típica dos MWCNT, levemente deslocada para amarelo. Já os corpos de prova constituídos apenas por nanofibras de nylon praticamente não diferem de cor, todos apresentaram um aspecto translúcido róseo. As nanofibras quase não podem ser vistas no interior destas estruturas o que corrobora com os resultados obtidos por Bergshoef et. al. [91]. As figuras 5.54 e 5.55 mostram as curvas de tensão em função da deformação obtidas através dos ensaios de tração uniaxial.

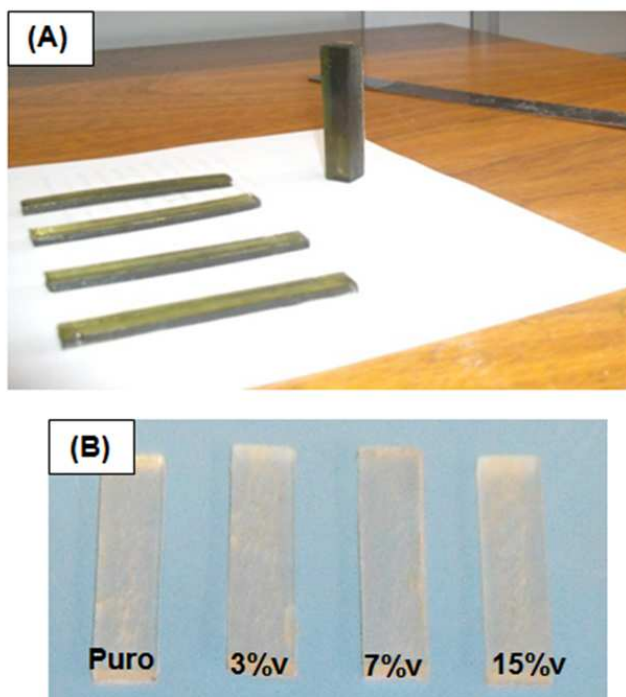


Figura 5.53 – Corpos de prova para ensaio de tração. Amostras carregadas apenas com MWCNT (A) e carregadas apenas com nanofibras de PA6 (B).

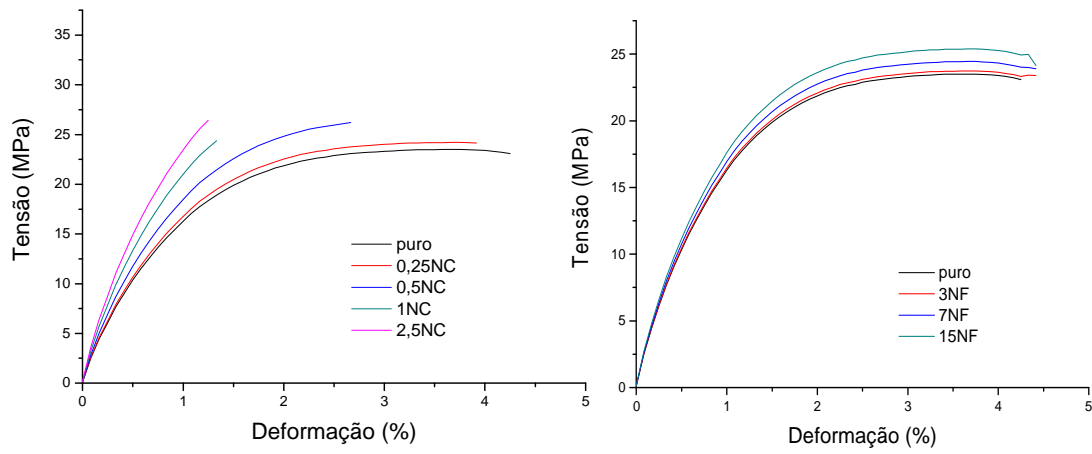


Figura 5.54 – Curvas da tensão em função da deformação para estruturas carregadas apenas com MWCNT e apenas com nanofibras de PA6.

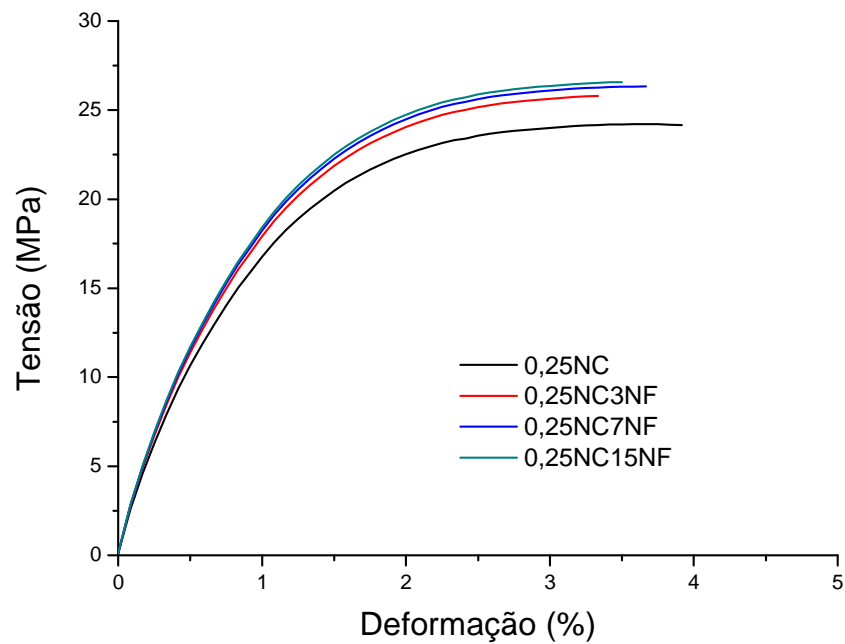


Figura 5.55 – Curvas da tensão em função da deformação para estruturas carregadas com 0,25%v de MWCNT e fração volumétrica variável de nanofibras de PA6.

A tabela 5.12 mostra os valores de módulo elástico, deformação na ruptura, tensão na ruptura e tenacidade das estruturas (área sob as curvas). Analisando-se os dados de módulo de elasticidade em função da %v de MWCNT notou-se que o aumento da concentração de MWCNT nas estruturas conduziu a um aumento de módulo. Embora haja um erro estatístico associado às medidas, as médias indicaram que houve um leve aumento de módulo e que este aumento se tornou cada vez menos pronunciado para maiores concentrações da nanocarga.

Tabela 5.12 – Valores de módulo elástico (E), tensão de ruptura (σ_r), deformação de ruptura (ϵ_r) e tenacidade das mantas de PA6 com MWCNT e com Pani.

Amostra	E (GPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	Tenacidade (MJ/m³)
Puro	1,9 ± 0,2	22,1 ± 1,8	4,2 ± 0,7	0,81 ± 0,02
0,25NC	2,0 ± 0,1	24,2 ± 2,5	3,9 ± 0,5	0,75 ± 0,04
0,5NC	2,2 ± 0,2	26,2 ± 1,7	2,7 ± 0,5	0,58 ± 0,02
1,0NC	2,3 ± 0,2	24,4 ± 2,2	1,3 ± 0,3	0,47 ± 0,01
2,5NC	2,4 ± 0,1	26,4 ± 3,1	1,2 ± 0,3	0,25 ± 0,03
3NF	1,9 ± 0,3	23,4 ± 3,2	4,4 ± 0,4	0,86 ± 0,01
7NF	2,0 ± 0,1	24,0 ± 2,1	4,4 ± 0,3	0,88 ± 0,02
15NF	2,1 ± 0,2	25,1 ± 2,7	4,2 ± 0,3	0,87 ± 0,01
0,25NC/3NF	2,0 ± 0,2	25,1 ± 3,3	4,1 ± 0,2	0,85 ± 0,06
0,25NC/7NF	2,0 ± 0,1	25,2 ± 3,1	4,0 ± 0,3	0,85 ± 0,05
0,25NC/15NF	2,1 ± 0,2	25,2 ± 2,5	4,2 ± 0,2	0,89 ± 0,02

O Modelo de Halpin Tsai (equações de 3.12 a 3.14), para a previsão do módulo de elasticidade dos nanocompósitos de Epóxi/MWCNT foi aplicado. Para este modelo foram necessários:

- O valor do módulo de elasticidade do epóxi obtido através do ensaio de tração;
- O valor teórico de módulo de elasticidade dos MWCNT;

- As dimensões dos MWCNT Nanocyl determinadas por MEV e MET.

Todos estes parâmetros foram mostrados e determinados em seções anteriores desta dissertação. A tabela 5.13 mostra os valores de E determinados pelo modelo (E_{mod}), determinados experimentalmente e a porcentagem de desvio em relação ao modelo (%desvio). Este último parâmetro foi determinado pela fórmula 5.3 abaixo e representa o quão longe o valor obtido experimentalmente encontra-se do modelo

$$\%desvio = \frac{(E_{mod} - E_{exp}) \times 100}{E_{mod}} \quad (5.3)$$

Tabela 5.13 – Módulo de elasticidade em função da fração volumétrica de NC: valores preditos pelo modelo (E_{mod}), obtidos experimentalmente (E_{exp}), % de aumento em relação a matriz pura (%aumento) e % de desvio em relação ao modelo (%desvio).

Amostra	E Mod (GPa)	Eexp (GPa)	%aumento	% Desvio
Puro	1,92	1,92	0	0
0,25NC	2,36	1,96	2,1	14,8
0,5NC	2,84	2,22	15,6	21,8
1,0NC	3,78	2,28	18,75	40,0
2,5NC	6,64	2,37	23,43	62,8

A figura 5.56 (A) mostra um gráfico de E_{mod} e de E_{exp} em função da fração volumétrica de MWCNT. Pôde-se notar que quanto maior a concentração de MWCNT mais os valores experimentais se desviam daqueles preditos pelo modelo, o que pode ser observado no gráfico (B). O modelo de Halpin Tsai assume uma dispersão uniforme dos MWCNT ao longo da matriz e uma adesão interfacial, entre carga e matriz, praticamente perfeita. Como a interface é a mesma para todas as %v de MWCNT, a formação de aglomerados é o possível fator que explica o aumento da %desvio. Com o aumento da concentração de MWCNT torna-se mais difícil dispersar os

aglomerados. Além disso, o maior teor de MWCNT na matriz facilita o processo de reaglomeração entre o tempo de fim da sonicação até o ponto de gel da reação de cura.

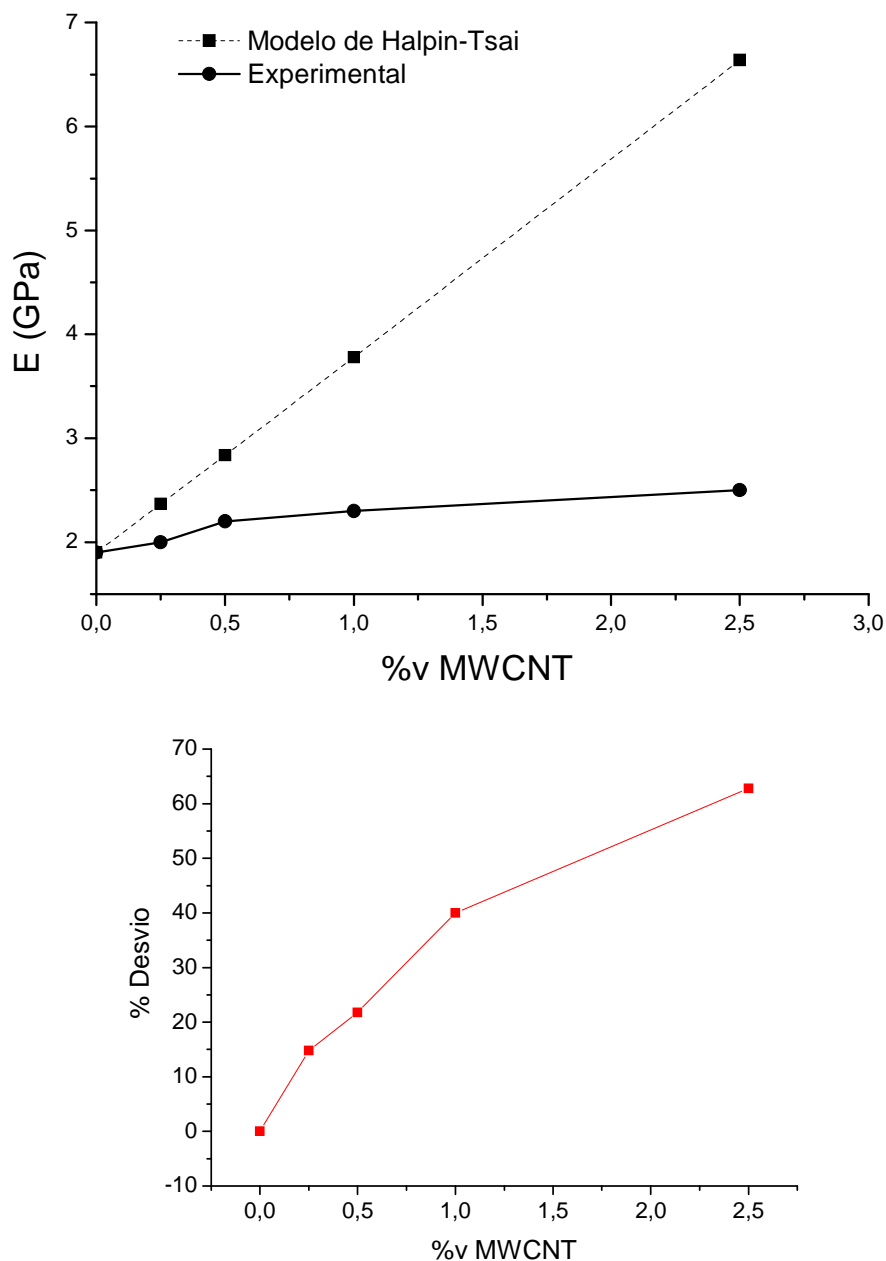


Figura 5.56 – Emod e Eexp em função da fração volumétrica de MWCNT (A). e %desvio em função da fração volumétrica de MWCNT (B).

O módulo de elasticidade foi aumentado em 23% em relação a matriz de epóxi pura com uma adição de 2,5%v de MWCNT. Em relação a resistência à ruptura o aumento foi de 19,4% para uma fração de de 2,5%v de MWCNT em relação a matriz pura. A Figura 5.57 mostra um gráfico da resistência à ruptura em função da %v de MWCNT.

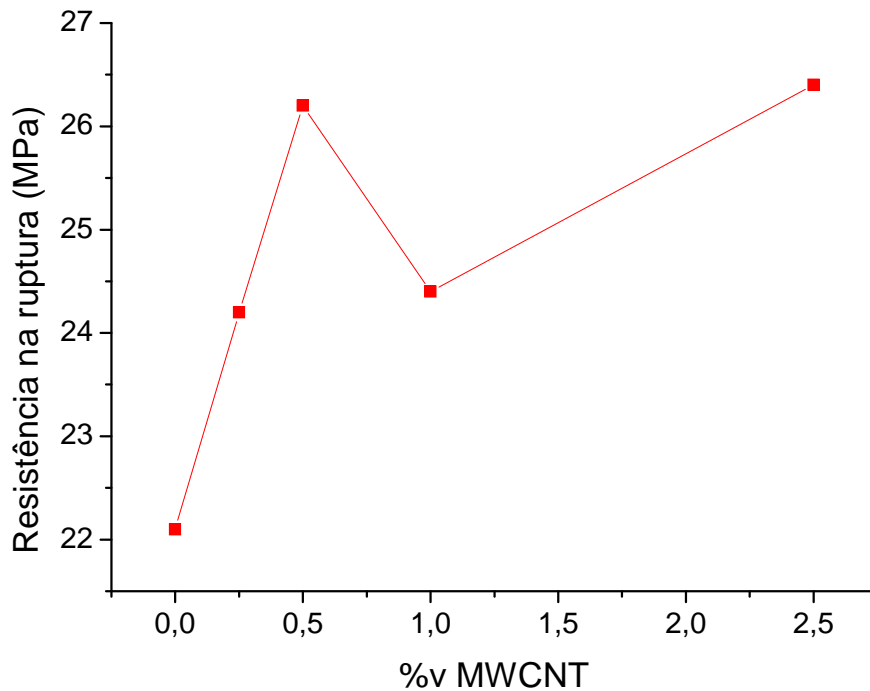


Figura 5.57 – Resistencia na ruptura em função da %v MWCNT.

Apesar dos aumentos observados em módulo e na resistência na ruptura, a adição de 2,5%v de MWCNT fez o material perder cerca de 69% em tenacidade e 71% de deformação na ruptura.

Com o aumento da concentração de mantas de PA6 houve um ligeiro aumento de módulo, também já previsto pelo modelo da regra de mistura. Neste caso os valores obtidos experimentalmente se aproximam bastante do modelo, como mostrado na tabela 5.14 e figura 5.58, pois as mantas de PA6 estão muito próximas do modelo de fibras longas proposto para este tipo de simulação.

Tabela 5.14 – Módulo de elasticidade em função da fração volumétrica de PA6: valores preditos pelo modelo (E_{mod}), obtidos experimentalmente (E_{exp}), % de aumento em relação a matriz pura (%aumento) e % de desvio em relação ao modelo (%desvio).

Amostra	E Mod (GPa)	Eexp (GPa)	%aumento	% Desvio
Puro	1.92	1,92	0	0
3PA6	2.03	1,94	1	4,43
7PA6	2.08	1,97	2,6	5,29
15PA6	2.16	2,01	4,7	6,94

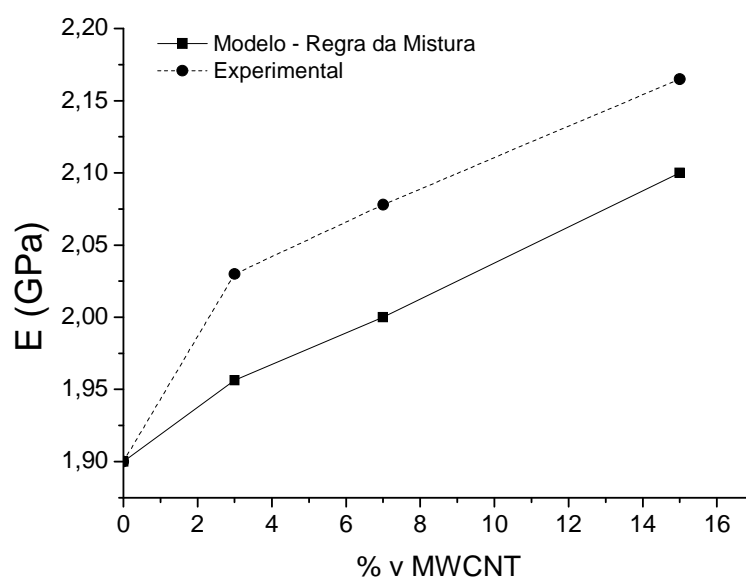


Figura 5.58 – Módulo de elasticidade em função da fração volumétrica de NF: Curva obtida experimentalmente e simulação pelo modelo da regra de mistura.

5.5.2.2 Estruturas III

A figura 5.59 mostra uma estrutura do tipo III fraturada exibindo as mantas tratadas de PA6/Pani em meio a matriz epoxídica. A figura 5.60 e a tabela 5.15 mostram os resultados obtidos no ensaio de tração para estas estruturas.

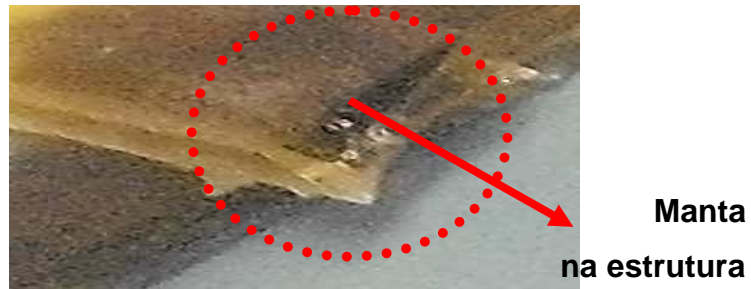


Figura 5.59 – Estrutura III fraturada mostrando as mantas tratadas de PA6/Pani em meio a matriz epoxídica.

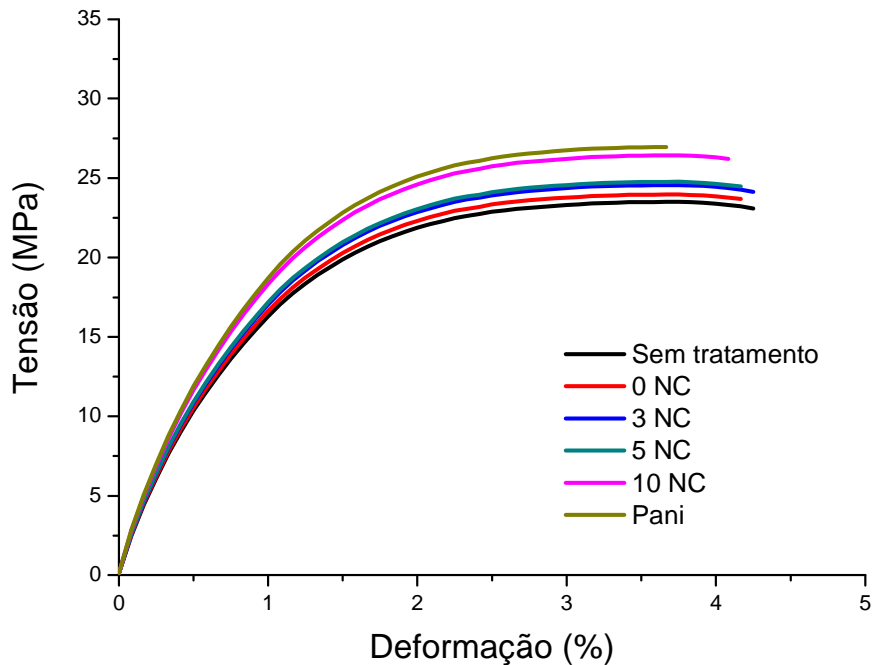


Figura 5.60 - Curvas da tensão em função da deformação para estruturas de epóxi carregadas com as mantas tratadas. Neste caso, NC designa os nanocompositos de MWCNT com 0, 3, 5 e 10%v de MWCNT e tratados para a adsorção de MWCNT superficiais. Pani designa a blenda PA6/Pani também tratada.

Pela análise notou-se que mesmo estando os MWCNT melhores dispersos no epóxi, não houve um aumento significativo do módulo. Ainda assim nas estruturas do tipo III, os MWCNT estão mais bem dispersos, o que

fez com que não fosse observada uma perda de tenacidade para estas estruturas devido a presença dos MWCNT.

Tabela 5.15 – Valores de módulo elástico (E), tensão de ruptura (σ_r), deformação de ruptura (ϵ_r) e tenacidade das mantas de PA6 com MWCNT e com Pani.

Amostra	%v MWCNT	E (GPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	Tenacidade (MJ/m ³)
PA6/0NC	0,4	2,0 ± 0,2	23,8	4,2	0,81 ± 0,03
PA6/3NC	1,2	2,4 ± 0,1	24,2	4,2	1,03 ± 0,02
PA6/5NC	1,5	2,4 ± 0,1	24,8	4,2	0,98 ± 0,03
PA6/10NC	1,8	2,5 ± 0,1	26,4	4,1	1,00 ± 0,03
PA6/Pani	2,3	2,6 ± 0,1	26,8	3,7	0,92 ± 0,01

A figura 5.61 faz tal comparação e a tabela 5.16 mostra os desvios em relação ao modelo de Halpin Tsai. Deste modo o uso do surfactante resultou em uma melhor dispersão dos MWCNT sobre as nanofibras.

Tabela 5.16 – Módulo de elasticidade em função da fração volumétrica de NC: valores preditos pelo modelo (E_{mod}), obtidos experimentalmente (E_{exp}), % de aumento em relação a matriz pura (%aumento) e % de desvio em relação ao modelo (%desvio).

Amostra	%v MWCNT	E Mod (GPa)	Eexp (GPa)	% aumento	% Desvio
PA6/0NC	0,4	2,65	1,99	5,40	24,90
PA6/3NC	1,2	4,16	2,41	25,52	42,06
PA6/5NC	1,5	4,73	2,39	24,48	49,47
PA6/10NC	1,8	5,29	2,48	29,17	53,12
PA6/Pani	2,3	6,25	2,56	33,33	59,04

Quando estas foram dispersas de forma alternada na matriz epoxídica, a resina de baixa viscosidade apenas preencheu os vazios da estrutura

mantendo a boa dispersão de MWCNT. Esta se mostrou uma estratégia bastante interessante no sentido de aumentar o grau de interação entre as matrizes e reforços. Ou seja, a utilização de um híbrido justifica-se, neste caso, pela melhor dispersão e interação atingida e, por consequência, praticamente não houve perda de tenacidade e de deformação na ruptura mecânicas em uma estrutura final condutora e com potencial para ser aplicada em dispositivos condutores ou para dissipação eletrostática.

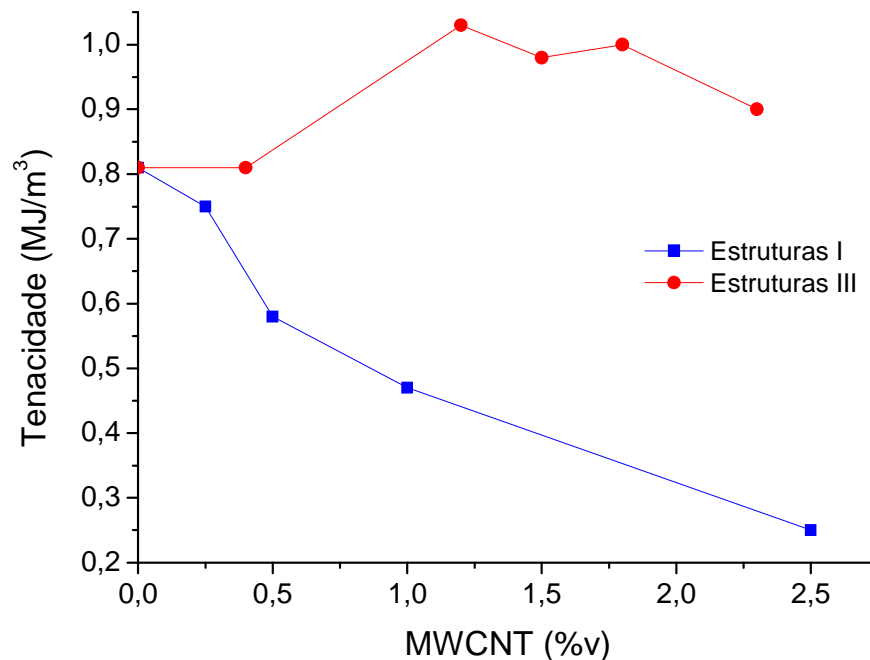


Figura 5.61 – Tenacidade (área da curva $\sigma \times \epsilon$) para as estruturas I e III.

5.5.2.2 Ensaio de Resistência ao Impacto IZOD

A figura 5.62 abaixo mostra os corpos de prova obtidos para ensaio de resistência ao impacto IZOD. São mostrados dois corpos de prova, um carregado com MWCNT e outro com nanofibras da PA6, ambos aparecem com o entalhe padrão para as medidas. A tabela 5.17 mostra os resultados obtidos a partir do ensaio de resistência ao impacto IZOD das estruturas.

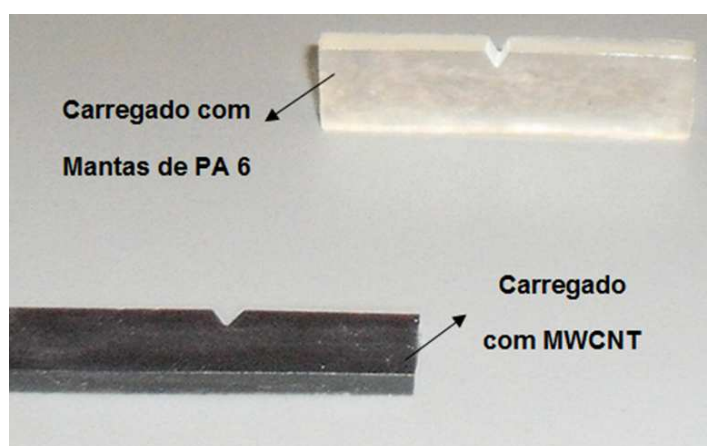


Figura 5.62 – Corpos de prova para ensaio de resistência ao impacto IZOD.

Tabela 5.17 - Medidas de resistência ao impacto obtidas para os corpos de prova. (I) designa as estruturas do tipo I e III as estruturas do tipo III.

Amostra	Energia de Impacto (J/m)
I -Puro	12,86 ± 0,2
I -0,25NC	12,04± 0,1
I -0,5NC	11,27± 0,1
I -1,0NC	10,45 ± 0,2
I -2,5NC	8,60± 0,2
I -3PA6	12,89± 0,2
I -7PA6	12,94± 0,1
I -15PA6	13,07± 0,1
I -0,25NC/3PA6	12,02± 0,0
I 0,25NC/7PA6	12,03± 0,1
I -0,25NC/ 15PA6	12,00± 0,0
III-PA6/0NC	12,87± 0,2
III-PA6/3NC	12,89± 0,2
III-PA6/5NC	12,90± 0,1
III-PA6/10NC	12,84± 0,2
III-PA6/Pani	12,90± 0,2

Os testes mostraram que os MWCNT atuaram de modo a reduzir a resistência ao impacto das estruturas. A adição de mantas de nanofibras mostrou não influenciar na resistência ao impacto das estruturas, isto é, não a piorou. A grande diferença foi observada ao se comparar a queda de resistência ao impacto com o aumento da fração volumétrica de MWCNT para as estruturas I e III. A figura 5.63 mostra tal comportamento. Para as estruturas III o aumento da concentração de MWCNT não levou a uma redução na resistência ao impacto. Estes resultados sugerem que a melhor dispersão dos MWCNT nas estruturas III permitiu o melhor arranjo de propriedades observado.

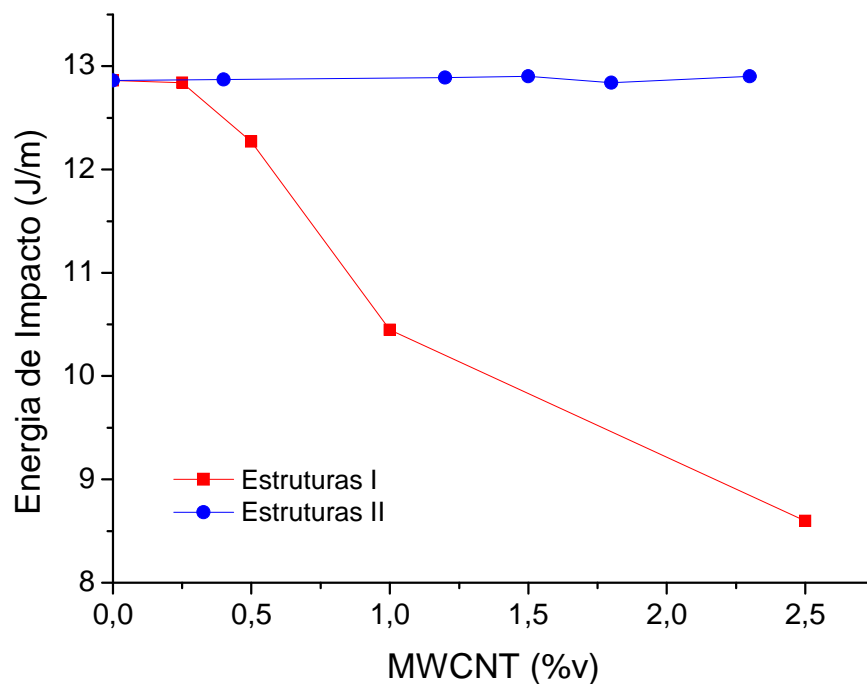


Figura 5.63 – Energia de impacto em função da fração volumétrica de MWCNT para as estruturas tipo I e tipo III.

5.5.2.3 Caracterização Morfológica

5.5.2.3.1 Estruturas I

A figura 5.64 abaixo mostra uma micrografia de MEV da seção de fratura da estrutura compósitas com 0,25 %v de MWCNT e 15%v de nanofibras de

PA.6. Através da micrografia foi possível observar que as mantas de nanofibras foram adequadamente incorporadas em meio a matriz epoxídica. Neste aumento não foi possível ver os MWCNT na matriz. As figuras 5.65 são micrografias de MET desta mesma amostra. As micrografias mostram regiões nas quais os MWCNT foram bem dispersos (micrografia A). É possível ver nas micrografias A e B os possíveis caminhos de condução formados através das conexões dos NC. Mas também puderam ser observadas regiões como a mostrada pela micrografia (C), na qual é possível ver a presença de aglomerados de MWCNT. A heterogeneidade observada para estas amostras corrobora com os resultados obtidos a partir das medidas de resistividade elétrica e dos ensaios mecânicos de tração e de impacto. A presença de aglomerados como o mostrado em 5.65 (C) podem reduzir drasticamente a resistência ao impacto.

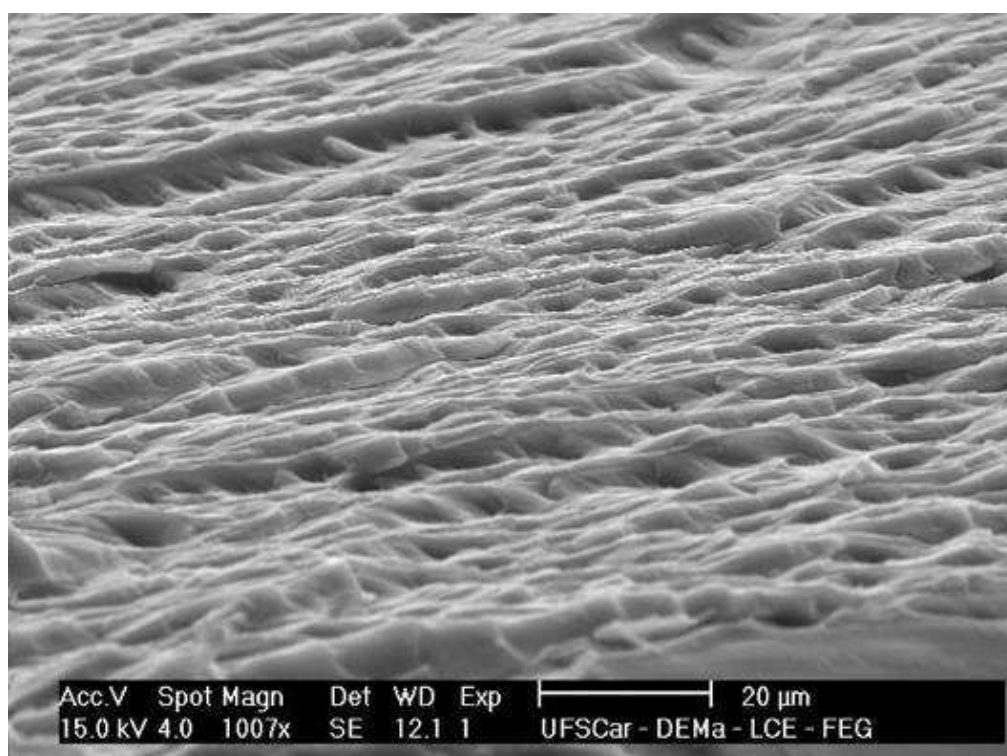
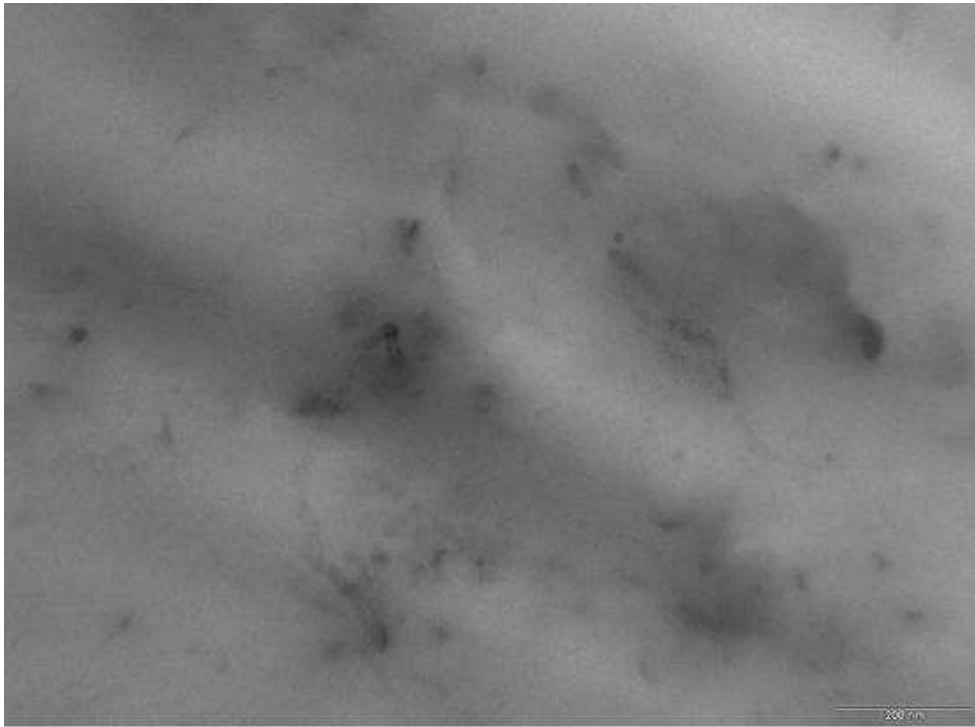
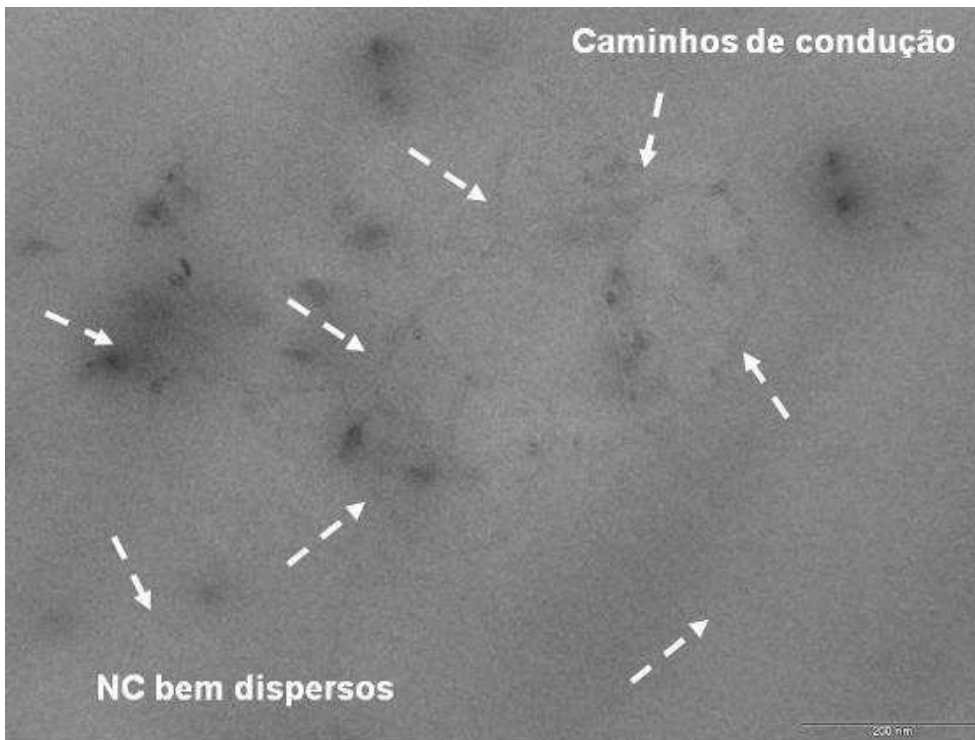


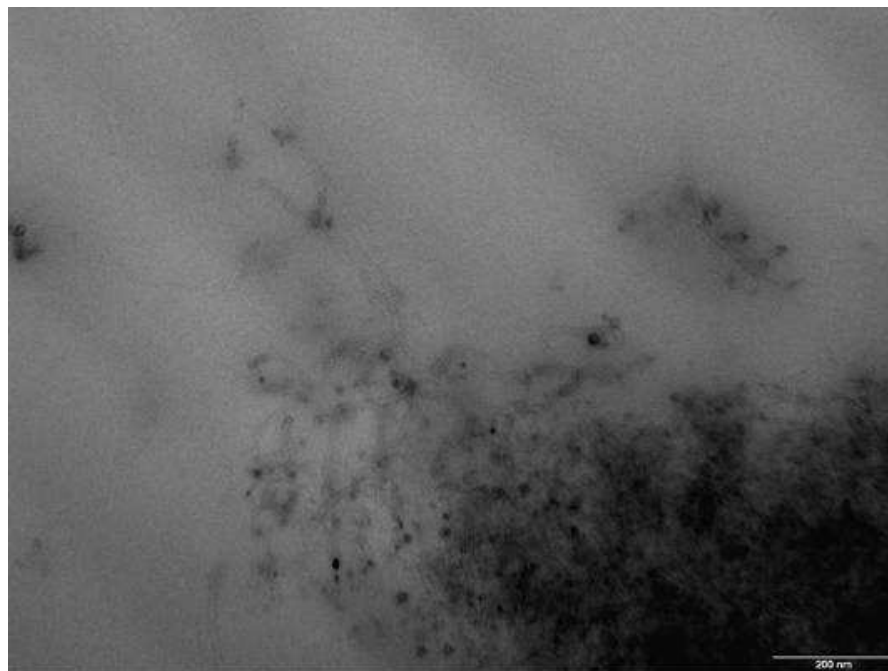
Figura 5.64 – Micrografia de MEV de amostra de estrutura compósita criofraturada. A amostra é composta por 15%v de mantas da PA6 e 0,25%v de MWCNT. Aumento de 1000x.



(A)



(B)

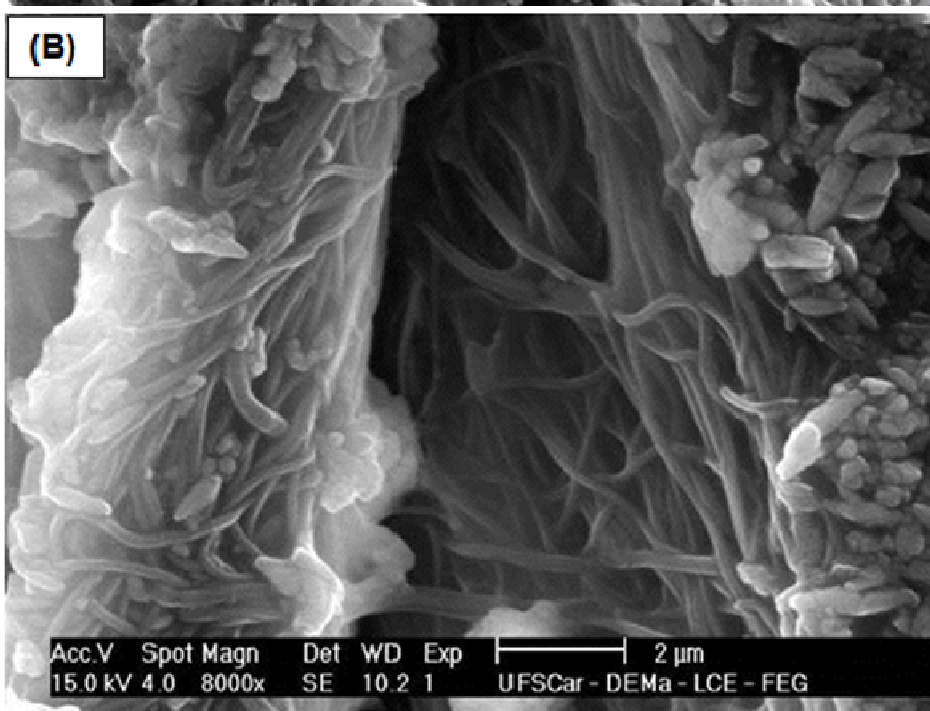
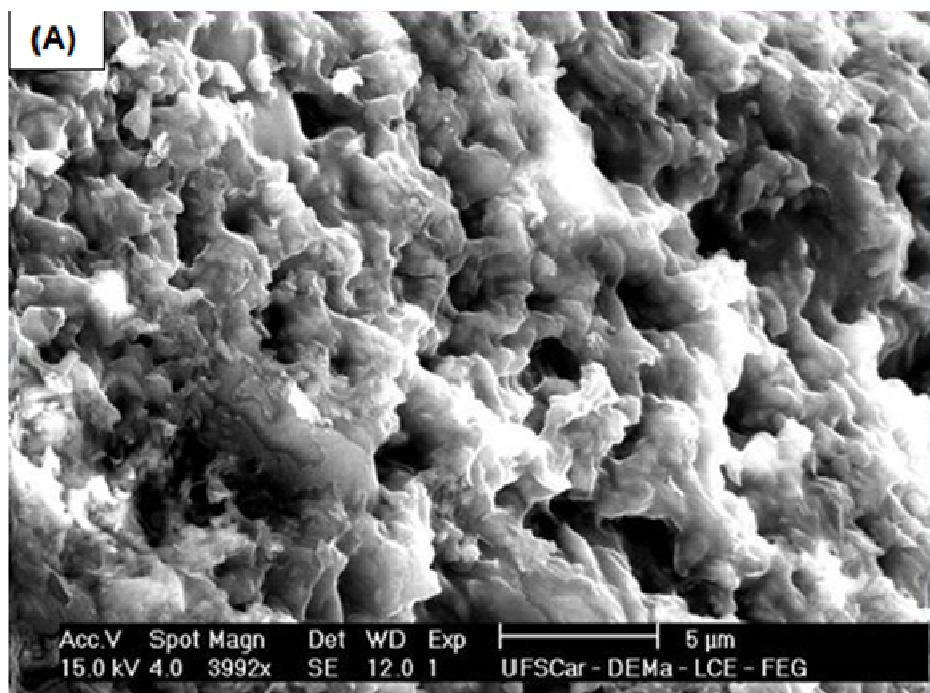


(C)

Figura 5.65 - Micrografias de MET de amostra de estrutura compósita. A amostra é composta por 0,25% (v/v) de MWCNT. (A) e (B): Regiões da amostra nas quais os MWCNT foram bem dispersos; (C) Aglomerados de MWCNT. Aumentos de 88.000X

5.5.2.3.2 Estruturas III

As figuras 5.66 mostram micrografias obtidas por MEV da seção de fratura da estrutura compósitas com 15%v de mantas da blenda PA6/Pani tratadas. Tais amostras mostraram-se condutoras e apresentaram melhoria de resistência ao impacto devido a introdução dos dois tipos de nanoreforços. Na figura (A) pôde ser observado que o epóxi preencheu bem os vazios das mantas condutoras e um compósito de alto desempenho foi formado. É possível notar algumas nanofibras saindo do plano da micrografia. A figura (B) mostra outra região na qual podem ser observados feixes de nanofibras em meio a matriz epoxídica e em (C), com um maior aumento, os MWCNT na superfície das nanofibras podem ser observados. Esta micrografia comprova que os MWCNT continuaram bem dispersos depois da introdução da resina epoxídica na estrutura.



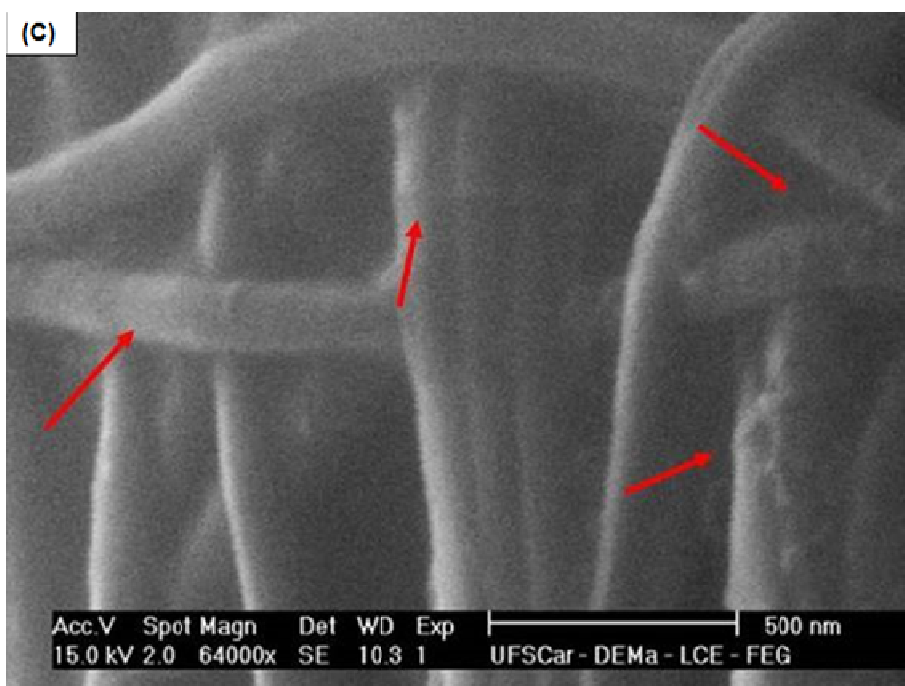


Figura 5.66 - Micrografias de MEV de amostra de estrutura compósita de mantas da blenda PA6/Pani tratadas. (A) e (B): Nanofibras em meio a matriz epoxídica, aumentos 4000 e 8000 X, respectivamente; (C) MWCNT anexados às nanofibras na matriz epoxídica, aumento de 64000 X.

As micrografias, portanto, corroboram com todas as demais análises. Nas estruturas III de fato pôde-se observar uma melhor dispersão dos MWCNT na matriz epoxídica. Forças de entrelaçamento e de atração eletrostática foram estabelecidas entre os MWCNT e as nanofibras das mantas. Tais forças mantiveram os MWCNT dispersos e evitaram sua reaglomeração após a adição da resina epóxi, resultando em materiais condutores e com propriedades mecânicas melhoradas.

6. CONCLUSÕES

Estruturas de nanocompósitos híbridos condutores foram obtidas neste trabalho. Na primeira rota, os reforços fibrosos, constituídos por mantas da PA6, foram incorporados de forma alternada com a resina epoxídica carregada com os MWCNT. As estruturas exibiram condutividades elétricas entre as ordens de grandeza de 10^5 a 10^{12} (Ωcm) e, portanto, mostraram potencial para

serem aplicadas em dispositivos condutores ou para dissipação de cargas estáticas, dependendo do teor de MWCNT. A introdução das mantas de PA6 nas estruturas pouco modificou as propriedades mecânicas das mesmas. Os MWCNT, ao contrário, pioraram a tenacidade e a resistência ao impacto. Neste caso, a introdução de MWCNT na matriz epoxídica justificou-se apenas no sentido de diminuir a resistividade elétrica da matriz polimérica e torná-la aplicável para dispositivos condutores ou para dissipação eletrostática.

As CuNW revelaram-se como um material bastante instável e facilmente oxidável. Estruturas do tipo I contendo CuNW como carga condutora foram obtidas, mas oxidaram perdendo a sua funcionalidade elétrica dentro de poucos dias.

Nanofibras de nanocompósitos foram produzidas pela técnica de eletrofição. Foram obtidas mantas de nanofibras do nanocompósito PA6/MWCNT nas concentrações de 3%, de 5% e de 10%*m*. As medidas revelaram que as mantas apresentaram um comportamento altamente resistivo caracterizando-se como não condutoras elétricas. Os MWCNT e as CuNW foram incorporados adequadamente na matriz de PVDF em concentrações de até 20%*p* para formar fibras. Os nanoreforços foram embutidos, dispersos, alinhados e orientados ao longo do eixo das nanofibras. Em relação às propriedades elétricas, todas as mantas, inclusive as com 20%*p* de nanocargas revelaram-se altamente resistivas e não condutoras de eletricidade. Por esta razão estruturas do tipo II não foram produzidas.

A ideia inicial foi a de produzir nanofibras já condutoras diretamente por eletrofição. Como isto não foi possível optou-se por utilizar a eletrofição apenas para produzir as nanofibras poliméricas e então, torná-las condutoras em uma etapa separada: através de um tratamento superficial a base de uma solução de surfactante com MWCNT. Neste tratamento, os MWCNT foram aderidos e entrelaçados na superfície das nanofibras poliméricas. No caso da blenda PA6/Pani, o resultado foi uma estrutura robusta, nanofibrilar e condutora. Tal estrutura, produzida neste trabalho, foi inédita na literatura. Para estas mantas, a quantidade de nanotubos aderidos à superfície mostrou-se significativamente superior em relação ao observado para a PA 6 pura. Estas

mantas condutoras foram utilizadas para a produção de estruturas compósitas híbridas na matriz epoxídica resultando em estruturas condutoras, com valores de condutividade na faixa de entre 10^3 e 10^7 (Ωcm) e, portanto, aplicáveis para dispositivos condutores ou para dissipação eletrostática. A diferença destas estruturas em relação as obtidas pela primeira rota foi a dispersão e a arquitetura assumida pelo sistema. Através do tratamento forças de entrelaçamento e de atração eletrostática foram estabelecidas entre os MWCNT e as nanofibras das mantas. Tais forças mantiveram os MWCNT dispersos e evitaram sua reaglomeração após a adição da resina epóxi. Os MWCNT inseridos na matriz de epóxi por esta rota não se aglomeraram e não levaram a diminuição da resistência ao impacto.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Tendo em vista que a introdução de fibras longas eletrofiadas não levaram a piores propriedades mecânicas da matriz epoxídica, sugere-se a eletrofiação de nanofibras de polímeros rígidos, como o PEEK ou o PEI, que resultem em maiores módulos de elasticidade, de modo que possam ser aplicadas como agentes de reforço e/ou tenacificadores de matrizes epoxídicas.
- Estudar formas de evitar a oxidação das CuNW. Por exemplo, através da introdução de revestimentos condutores resistentes à oxidação na superfície das CuNW.
- Produzir nanofibras de um polímero condutor para utilizá-las como agentes de reforço, potenciais tenacificadores e reforços condutores de epóxi.
- Entrelaçamento de nanofibras eletrofiadas para criar estruturas tecidas, análogas as fibras de carbono e, portanto, com melhores propriedades mecânicas.
- Utilização das estruturas híbridas obtidas em possíveis sensores e sistemas de detecção;

- Utilização das nanofibras de PVDF/CuNW para aplicações que envolvam ação anti-microbiana;
- Estudo das propriedades mecânicas de mantas carregadas com CuNW ou com MWCNT.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] RAMASUBRAMANIAM, R.; CHEN, J.; LIU, H.; Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications. **Appl. Phys. Lett** v. 83, p 2928, 2003

[2] ZUCHELLIA, A.; FOCARETEB, M. L.; GUALANDIB, C.; RAMAKRISHNA, S. Review: Electrospun nanofibers for enhancing structural performance of composite materials. **Polym. Adv. Technol** v. 22, p 339–349, 2011

[3] KOO, J. H.; **Polymer Nanocomposites**, v.1, p. 10-22, 2006

[4] HUANG, A. M.; A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology** v. 63, p.2223–2253, 2003.

[5] BADDOUR, C. E., BRIENS, C.; “Carbon Nanotubes Synthesis: A Review”, **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 3, Review R3, 2005.

[6] GELVES, G. A.; AL-SALEH M. H.; SUNDARARAJ, U. Highly electrically conductive and high performance EMI shielding nanowire/polymer nanocomposites by miscible mixing and precipitation **J. Mater. Chem.** DOI: 10.1039/c0jm02546a, 2010.

- [7] BAUHOFER, W.; KOVACS, J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. **Composites Science and Technology** v. 69, p.1486–1498, 2009.
- [8] DRESSELHAUS, M. S., G. DRESSELHAUS, G., SAITO, R., "Physics of Carbon Nanotubes", **Carbon**, v. 33, p. 883-891, 1995
- [9] HUANG, Y.; HUNSTON, D. L.; KINLOCH A, J.; RIEW, C, K. Mechanisms of Toughening Thermoset Resins. **Toughened Plastics**, vol. 1, p. 1-38, 1993
- [10] LUO XIAOXIONG.; Electrically Conductive Metal Nanowire Polymer Nanocomposites. Tese de doutorado em Engenharia Química – Universidade de Alberta, Calgary, 2012.
- [11] NIELSEN, L. E.; **Mechanical properties of polymers and composites**, vol. 1. 1998
- [12] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5ª edição. Editora LCT ,2000
- .
- [13] LALA, N, L.; THAVASI, V.; RAMAKRISHNA, S.; Preparation of Surface Adsorbed and Impregnated Multiwalled Carbon Nanotube/Nylon-6 Nanofiber Composites and Investigation of their Gas Sensing Ability. **Sensors**. v. 9, p. 86-10, 2009.
- [14] MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I.; Polymer Nanocomposites containing Carbon Nanotubes, **Macromol.**,39, 5194, 2006.
- [15] CELZARD, A.; MCRAE, E.; DELEUZE, C.; DUFORT, M.; FURDIN, G.; MARECHÉ, J. F. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler. **Physical Review B**, v. 53, p. 6209-6214, 1996

- [16] GELVES, G. A.; MURAKAMI, Z. T. M.; KRANTZ, M. J.; HABER, J. A.; Multigram synthesis of copper nanowires using ac electrodeposition into porous aluminium oxide templates **J. Mater. Chem.**, v. 16, p. 3075–3083, 2006.
- [17] MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I.; *Polymer Nanocomposites containing Carbon Nanotubes*, **Macromolecules** v.39, p.5194-5205, 2006.
- [18] JING LI, PUI-SHAN WONG, JANG-KYO KIM.; Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets **Materials Science and Engineering A** 483–484 (2008) 660–663
- [19] STRUMPLER R, GLATZ-REICHENBACH J.; Conducting polymer composites. **J Electroceram** 1999;3(4):329–46.
- [20] JUA, Y.; Et Al. Electrochemical properties of electrospun PAN/MWCNT carbon nanofibers electrodes coated with polypyrrole, **Electrochim.Acta**,53, 5796,2008.
- [21] DU, F. M.; SCOGNA, R. C.; ZHOU, W.; BRAND, S.; FISCHER, J. E.; WINEY, K. I.; "Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity", **Macromolecules** 37 (24), 9048- 9055, (2004).
- [22] TONG WEI, LIPING SONG, CHAO ZHENG, KAI WANG, JUN YAN, BO SHAO, ZHUANG-JUN Fan, The synergy of a three filler combination in the conductivity of epoxy composites **Materials Letters** 64 (2010) 2376–2379
- [23] KOTAKI M, WANG K, TOH ML, CHEN L, WONG SY, HE CB. Electrically conductive epoxy/clay/vapor grown carbon fiber hybrids. **Macromolecules**;39 (3):908–11, 2006

[24] VAIA. R.A.; MAGUIRE, J.F; Review: "Polymer Nanocomposites with Prescribed Morphology: Going beyond Nanoparticle-Filled Polymers". **Mater.Manufact. Direct.**, 45433-7750, 2007

[25] AL-SALEH, M. SUNDARARAJ, U;. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductivite composites. **Carbon** v.47, p.2-22, 2009.

[26] YUI, H.; WU, G. Z.; SANO, H.; SUMITA, M.; KINO, K. Morphology and electrical conductivity of injection-molded polypropylene/ carbon black composites with addition of high-density polyethylene **Polymer**, v.47(10), p.3599–608, 2006.

[27] BAR, H.; NARKIS, M.; BOITEUX, G.; The electrical behavior of thermosetting polymer composites containing metal plated ceramic filler **Polym Compos**; v.26 (1), p.12, 2005.

[28] STRUMPLER R, GLATZ-REICHENBACH J. Conducting polymer composites. **J Electroceram**, v.3(4):, p.329–46,1999.

[29] CHEKANOV Y, OHNOGI R, ASAI S, SUMITA M. Electrical properties of epoxy resin filled with carbon fibers. **J Mater Sci**;34(22):5589–92, 1999

[30] HUANG JC. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. **Adv Polym Technol**; v. 21(4): p. 299–313, 2002

[31] KANDASUBRAMANIAN B.; GILBERT M.; An electroconductive filler for shielding plastics. **Macromol Symp**;221:185–95, 2005.

[32] KOTAKI M.; WANG K.; TOH ML.; CHEN L.; WONG SY.; HE CB.; Electrically conductive epoxy/clay/vapor grown carbon fiber hybrids. **Macromolecules**; 39(3):908–11, 2006.

- [33] WEBER M.; KAMAL MR.; Estimation of the volume resistivity of electrically conductive composites. **Polym Compos**; 18(6):711–25, 1997.
- [34] BRYNING MB.; ISLAM MF.; KIKKAWA JM.; YODH AG.; Very low conductivity threshold in bulk isotropic single-walled carbon nanotube–epoxy composites. **Adv Mater**; 17(9):1186–91, 2005.
- [35] FIEDLER, B.; GOJNY, F. H.; WICHMANN, M. H. G.; NOLTE, M. C. M.; SCHULTE, K. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 3115-3125, 2006.
- [36] XIE, X.-L.; MAI, Y.-W.; ZHOU, X.-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 49, p. 89-112, 2005.
- [37] SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de Nanotubos de carbono **Quim. Nova**, v. 30, p. 1695-1703, 2007.
- [38] NIYOGI, S.; ET AL Chemistry of Single-Walled carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1105-1113, 2002.
- [39] OLIVEIRA, R. N. Funcionalização de nanotubos de carbono de parede simples com calcogênios: Preparação de carbono-Selênio e Tionanotubos. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências do Centro Universitário Franciscano, 2008.
- [40] Chopra, S. et al Carbon-nanotube based resonant-circuit sensor for ammonia **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 4632-4634, 2002.
- [41] NIU, L.; LUO, Y.; LI, Z. A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol) **Sensors and Actuators B** v.126, p. 361–367, 2007.

[42] MARK, H. F.; BIKALES, M. N.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G., **Encyclopedia of polymer science and engineering, Emulsion polymerization to fibers, manufacture**, v. 6, John Wiley & Sons, New York, 1986

[43] MCDERMOTT, J., The structure of the advanced composites industry. **Advance composites Bluebook**, 1990

[44] BAUER, R. S., Application of epoxy resins in advanced composites, 34 th international sample symposium, v. 2, p. 1900, 1989

[45] LEE, H.; NEVILLE, K., **Handbook of Epoxy Resins**, McGraw Hill. Inc. USA, 1967

[46] SHECHTER, L.; WYNSTRA, J.; KURKIY, R. P., Glycidyl Ether Reactions with Amines. **Industrial and Engineering Chemistry**. v. 48, p. 94, 1956

[47] BORCHARDT, H.J.; DANIELS, F.J.; Am. Chem. Soc. 1956, 79, 41

[48] SMITH, I. T., The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. **Polymer**.v. 2, p. 95 – 108, 1961

[49] Costa, M.L., Pardini, L.C., Rezende, M.C. "Cinética de cura de resinas epóxi no processamento de compósitos estruturais ", in: Anais do 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador - BA, set/out, (1997).

[50] SULTAN, J. N.; MCGARRY, F. J. **Polym. Eng. Sci.**,v.13, p.29, 1973

[51] KIM, J. K.; ROBERTSON, R. E.; Toughening of thermoset polymers by rigid crystalline particles. **Journal of Materials Science**, v. 27 p. 161-174, 1992

[52] PEARSON, R. A., YEE, A. F. The preparation and morphology of PPO-epoxy blends. **Journal of Applied Polymer Science**, 48, 1051-1060, 1993

[53] FIDELUS, J. D.; WIESEL, E.; GOJNY, F. H.; SCHULTE, K.; WAGNER, H. D. Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites. **Composites: Part A: Appl.Sci.Manuf.**, 36, 1555, 2005.

[54] SCHADLER, L. S.; GIANNARIS, S. C.; AJAYAN, P. M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. **Appl. Phys. Lett.**, v. 73, n. 26, p. 3842-3844, 1998.

[55] CI, L.; BAI, J. The reinforcement role of carbon nanotubes in epoxy composites with different matrix stiffness. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 599-603, 2006.

[56] KIM, J. A.; SEONG, D. G.; KANG, T. J.; YOUN, J. R. Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites. **Carbon**, v. 44, p. 1898-1905, 2006.

[57] HALPIN J. C.; The Halpin-Tsai Equations: A Review. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**, MAY, 1976, Vol. 16, No. 5

[58] GOJNY, F. H.; WICHMANN, M. H. G.; FIEDLER, B.; KINLOCH, I. A.; BAUHOFER, W.; WINDLE, A. H.; SCHULTE, K. Evaluation, and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. **Polymer**, v. 47, p. 2036-2045, 2006.

[59] THOSTENSON, E. T.; CHOU, T.-W. Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites. **Carbon**, 44, 3022, 2006

[60] HUANG, Y.; LI, N.; MA, Y.; DU, F.; LI, F.; HE, X.; LIN, X.; GAO, H.; CHEN, Y. The influence of single-walled carbon nanotube structure on the electromagnetic interference shielding efficiency of its epoxy composites. **Carbon**,45,1614,2007.

[61] RAMAKRISHINA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W-E.; **An introduction to electrospinning and nanofibers**, Singapore: World Scientific, 2005.

[62] RENEKER, D.H.; YARAIN, A.L.; Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, v. 49, n. 10, p. 2387 – 2425, 2008.

[63] FELDMAN, D.; BARBALATA, A. **Synthetic polymers: technology, properties, applications**. London: Chapman & Hall, 1996.

[64] KOHAN, M. I. **Nylon plastics handbook**. Munich, Vienna, New York: Hanser, 1995.

[65] GUERRINI, L. M.; BRANCIFORTI, M. C.; CANOVA, T.; BRETAS, R. E. S Electrospinning and characterization of polyamide 66 nanofibers with different molecular weights, *Materials Research*, v. 12, p. 181-190, 2009.

[66] STEPHENS JS.; CHASE DB.; RABOLT JF.; Effect of electrospinning process on polymer crystallization chain conformation in nylon-6 and nylon-12. **Macromolecules**; 37(3): 877-881, 2004

[67] CHOI, S. W.; JO, S.ML. LEE, W.S.; KIN, Y.; Electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibrous membranes and its batterery applications. **Adv. Mater**, v.15, p.2027-2032, 2003.

[68] GUERRINI, L. M. Processamento de nanofibras por eletrofiação de soluções poliméricas tese defendida no PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, 2007.

[69] SILVA, A. B.; Sistemas Nanoestruturados Condutores Baseados em Nanocompósitos Poliméricos Condutores e Mantas Eletrofiadas Conductoras. Tese, UFSCar, São Carlos, 2013.

[70] GUERRINI, L. M.; OLIVEIRA, M. P.; BRANCIFORTI, M. C.; CUSTÓDIO, T. A.; BRETAS, R. E. S.; Thermal and Structural Characterization of Nanofibers of Poly(Vinyl Alcohol) Produced by Electrospinning, **Journal of Applied Polymer Science** v. 112, p. 1680–1687, 2009.

[71] CHOI, S.; LEE, Y. S.; JOO, C. W.; LEE, S. G.; PARK, J. K.; HAN, K.; Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator. **Electrochim Acta**, v.50.p.339-442, 2004.

[72] BRANCIFORTI, M. C. SENCADAS, V.; LANCEROS-MENDEZ, S.; GREGORIO FILHO, R.; New technique of processing highly oriented poly(vinylidene fluoride) films exclusively in the β phase. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics* v.45, p. 2793-2801, 2007

[73] GREGORIO FILHO, R.; UENO, E. M.; Effect of Crystalline Phase, Orientation and Temperature on the Dielectric Properties of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF). **Journal of Material science** v.34, p.4489-4500, 1999

[74] SAJKIEWICZ, P.; WASIAK, A.; GOĆLOWSKI, Z. Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride). **European Polymer Journal**, v.35, p.423, 1999

[75] SILVA, A. B. Processamento, caracterização e determinação do perfil de polarização do poli(fluoreto de vinilideno). Dissertação de Mestrado PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, 2009

[76] CHOI, S.W.; KIM, J. R.; AHN, Y. R.; AHN, Y. R.; JO, S. M.; CAIRNS E. J.; Characterization of Electrospun PVDF Fibet-Based Polymer Electrolytes, **Chem Mat**, v.19, p.104-115, 2007.

[77] COSTA, L. M. M; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO FILHO, R.; Caracterização de Filmes de PVDF- β Obtidos por Diferentes Técnicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 3, p. 183-189, 2009

[78] JONG-SANG K; CUUI DARRELL H. RENEKER, D.H; Mechanical Properties of Composites using Ultrafine Electrospun Fibers. The Institute of Polymer Science. e University of Akron -.Akron Ohio 44325-3909, 1999

[79] BAJI A; YIU-WING MAI; WONG S. C; ABTAHI. M; ,XUSHENG. D; A Mechanical behavior of self-assembled carbon nanotube reinforced nylon6,6 fibers. **Composites Science and Technology** 1401–1409, 2010

[80] KO, F.; GOGOTSI, Y.; ALI, A.; NAGUIB, N.; YE, H.; YANG, G.; LI, C.; WILLIS, P., Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofiber yarns, **Advanced Materials**, 15 (2003) 1161–1165.

[81] RENEKER, D.H; GE, J.J.; HOU, H.; LI, Q.; GRAHAM, M.J.; GREINER, A.,; HARRIS, F.W.; CHENG, S.Z.D., Assembly of well-aligned multiwalled carbon nanotubes in confined polyacrylonitrile environments: electrospun composite nanofiber sheets, **Journal of American Chemical Society**. 126 15754–15761, 2004

[82] HADDON, R. C; SEN, R; ZHAO, B.; PEREA, D.; ITKIS, M. E.; HU, H.; LOVE, J.; BEKYAROVA, E.:. Preparation of single-walled carbon nanotubes reinforced polystyrene and polyurethane nanofibers and membranes by electrospinning. **Nano Lett.** 4 459-464, 2004

- [83] Shin, M. K. ET AL. Enhanced conductivity of aligned PANi/PEO/MWNT nanofibers by electrospinning **Sensors and Actuators B**, 134,122, 2008.
- [84] JEONG, J. S. et. al. Fabrication of MWNTs/nylon conductive composite nanofibers by electrospinning. *Diamonds and Related Materials*, v. 15, p.1839, 2006.
- [85] JOSE, M. V. et. al. Morphology and mechanical properties of Nylon 6/MWNT nanofibers. **Polymer**, v. 48 p.1096 – 1104, 2007
- [86] KANG, M.; JIN, H, J.; Electrically conducting electrospun silk membranes fabricated by adsorption of carbon nanotubes. **Colloid Polym Sci.** 285: p. 1163–1167, 2007.
- [87] VAISMAN, L.; WAGNER, H, D., MAROM, G.; The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid and Interface Science** 128–130 p. 37–46, 2006
- [88] LI A. G.; LI P A.; YU A Y.; JIA A X.; ZHANG S.; A, YANG. X.; RYU.S.; Novel carbon fiber/epoxy composite toughened by electrospun polysulfone nanofibers. *Materials Letters*. 62 (2008) 511–514.
- [89] R. TALREJA, J-AE. MANSON, A. KELLY, C. ZWEBEN, **Polymer Matrix Composites**. Elsevier, Oxford, 2001.
- [90] KIM J.S.; RENEKER D. H.; Mechanical Properties of Composites Using Ultrafine Electrospun Fibers, **Polym. Compos**, 20, 124, 1999
- [91] BERGSHOEF M. M.; VANCSO G. J.; Transparent Nanocomposites with Ultrathin, Electrospun Nylon-4,6 Fiber Reinforcement **Adv. Mater.** 11, 1362, 1999

[92]. ROMO-URIBE A.; ARIZMENDI L.; ROMERO-GUZMAN M. E.; SEPULVEDA- GUZMAN S; CRUZ-SILVA R.; Electrospun nylon nanofibers as effective reinforcement to polyaniline membranes. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 1, 2502, 2009

[93] CHEN L.S.; HUANG Z.M.; DONG G.H.; HE C.L.; LIU L. V.; HU Y.Y.; Effects of Fiber Surface Chemistry and Roughness on Interfacial Structures of Electrospun Fiber Reinforced Epoxy Composite Films. **Polym. Compos**, 30, 239, 2009

[94] NEPPALLI R.; MAREGA C.; MARIGO A.; BAJGAI M. P.; KIM H.Y.; CAUSIN V.; Nanocomposites improve performance of biodegradable polymers. **Eur Polym. J.**, 46, 968, 2010.

[95] LEE J-R.; PARK S-J.; SEO M-K.; PARK J-M.; Preparation and Characterization of Electrospun Poly(ethylene oxide) (PEO) Nanofibers-reinforced Epoxy Matrix Composites. *Proc. Mater. Res. Soc. Symp*, 851, 217, 2005

[96] OXDEN E. ; MENCELOGLU Y-Z. ; PAPILA M. ; Hybrid multi-scale epoxy composite made of conventional carbon fiber fabrics with interlaminar regions containing electrospun carbon nanofiber mats, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 2, 1788, 2010

[97] FONG H. Electrospun nylon6 nanofiber reinforced Bis-GMA/TEGDMA dental restorative composite resins. **Polymer**;45:2427e32, 2004

[98] TIAN M. ; GAO Y. ; LIU Y. ; LIAO Y. ; XU R. ; HEDIN N. E. ; FONG H. ; Bis-GMA/TEGDMA dental composites reinforced with electrospun nylon 6 nanocomposite nanofibers containing highly aligned fibrillar silicate single crystals. **Polymer**, 48, 2720, 2007

- [99] GAO Y. ; SAGI S. ; ZHANG L. ; LIAO Y. ; COWLES D. M. ; SUN Y. ; FONG H. ; Electrospun nano-scaled glass fiber reinforcement of bis-GMA/TEGDMA dental composites. **J. Appl.Polym. Sci.** 2008, 110, 2063
- [100] BORTZ, D. R.; MERINO, C.; GULLON, M. I.; Carbon nanofibers enhance the fracture toughness and fatigue performance of a structural epoxy system. **Composites Science and Technology**, vol.71, p. 31-38, 2011
- [101] SHIVAKUMAR K. ; LINGAIAH S. ; CHEN H. ; AKANGAH P. ; SWAMINATHAN G. ; Improvement of damage resistance in laminated composites with electrospun nano-interlayers Russel, **AIAA J.** 2009, 47, 1723.
- [102] PICCIANI, P. H. S;. "Structural, Electrical, Mechanical, and Thermal Properties of Electrospun Poly(lactic acid)/Polyaniline Blend Fibers **Macromol. Mater. Eng.**, v. 295, p. 618–627, 2010
- [103] H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, A.G. MACDIARMID, C.K. CHIANG, A.J. HEEGER;. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. **J. Chem. Soc.**, Chem. Comm., p.578, 1977.
- [104] SCHIFFMANSS, J. D.; SCHAUER, C. L.; A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and their Applications, **Polym. Rev.**, 48, 317 ,2008.
- [105] JUA, Y.; Et Al. Electrochemical properties of electrospun PAN/MWCNT carbon nanofibers electrodes coated with polypyrrole, **Electrochim.Acta**,53, 5796,2008.
- [106] DU, F. M.; SCOGNA, R. C.; ZHOU, W.; BRAND, S.; FISCHER, J. E.; WINEY, K. I.; "Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity", **Macromolecules** 37 (24), 9048- 9055, (2004).

[107] GIRO, R. Estudo da Estrutura eletrônica de copolímeros de polianilina. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, 2000.

[108] LANGIANO, S. C. Estudo das Propriedades Térmicas e Mecânicas de Blendas de PVDF/PANI Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia – UNESP, 2007.

[109] SILVA A. B.; BRETAS RE.S.; Preparation and characterization of PA6/PAni-TSA nanofibers. **Synthetic Metals**, V.162, 17–18, P. 1537-1545, 2012.

[110] WU. T. M.; LIN Y.W.; LIAO CS.; Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites. **Carbon**, 43 (2005) 734–740

[111] SMITH, A. L. – “Applied Infrared Spectra”, John Wiley & Sons, New York, (1979).

[112] SILVERSTEIN, R. M., WELBSTER, F. X.; Spectrometric Identification of Organic Compounds; “Jonh Wiley and Sons”: New York, 1996

[113] HUMMEL, D.O – “Infrared Spectra of Polymers in mediumand long wavelength regions”, Interscience Publishers, New York, p. 101, (1967).

[114] LINQIN JIANG, LIAN GAO, AND JING SUN.; Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface. Science** 260 (2003) 89–94

[115] YADAV, P., AJORE, R., BHARADWAJ, L. M. Cross-linker mediated biofunctionalization os sigle wall carbon nanotubos with glucose oxidase, **Journal of Nanotechnology** Online, v. 5, p. 2-14, 2009.

[116] ANNE-CARINE BROSSE, SYLVIE TENCÉ-GIRAULT, PATRICK M. PICCIONE, LUDWIK LEIBLER. Effect of multi-walled carbon nanotubes on the lamellae morphology of polyamide. **Polymer** – vol. 49, p. 4680–4686, 2008.