

UNESP

Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá

2011

EDSON COCCHIERI BOTELHO

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
RESINA FENÓLICA COM NANOTUBOS DE CARBONO COM
APLICAÇÕES AEROESPACIAIS**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
do Campus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho,
para a obtenção do título de Livre-Docência
em Processamento de Compósitos na área
de Engenharia de Materiais.

Guaratinguetá

2011

Botelho, Edson Cocchieri

B748p Processamento e caracterização de compósitos de resina
fenólica com nanotubos de carbono com aplicações
aeroespaciais / Edson Cocchieri Botelho. – Guaratinguetá :
[s.n.], 2011.

179 f.: il.

Bibliografia: f. 168-179

Tese (Livre-Docência) – Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011

1. Materiais compostos 2. Materiais nanoestruturados 3.
Propriedades mecânicas I. Título

CDU 620.1

DADOS CURRICULARES

EDSON COCCHIERI BOTELHO

NASCIMENTO	22.06.1972 – SÃO PAULO / SP
FILIAÇÃO	José Carlos Botelho Sílvia Cocchieri Botelho
1992/1995	Curso de Graduação em Química Tecnológica Instituto de Química Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Araraquara - SP
1996/1998	Mestrado em Ciência Instituto Tecnológico de Aeronáutica - DCTA São José dos Campos - SP
1998/2002	Doutorado em Ciência Física e Química dos Materiais Aeroespaciais Instituto Tecnológico de Aeronáutica - DCTA São José dos Campos - SP
2002/2005	Pós-doutorado em Engenharia Aeroespacial Divisão de Materiais – Instituto de Aeronáutica e Espaço - DCTA São José dos Campos – SP
2009/2009	Pós-doutorado em Engenharia Aeroespacial Composite Institute – Kaiserslautern University Kaiserslautern - Alemanha
2009/2010	Pós-doutorado em Engenharia Aeroespacial Leibniz Polymer Research Institute Dresden - Alemanha

Dedico este trabalho à minha esposa
Cássia Mendes Botelho, pelos inúmeros
sacrifícios feitos para que eu conquistasse
mais esta etapa de minha vida acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia da UNESP, campus de Guaratinguetá e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica também desta faculdade, por proporcionarem apoio técnico e logístico durante as diversas fases deste trabalho;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), ao Conselho Nacional Pesquisas (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio dado aos projetos desenvolvidos no Brasil e no Exterior;

Aos meus queridos alunos do programa de pós-graduação, em especial a Sílvia Sizuka Oishi; Maria Cândida Magalhães de Faria; Rogério Lago Mazur; César Augusto Damato; Ana Beatriz Sansevero dos Santos Mollica Tocalino; Aline Cristina Pereira; Aline Cristina Maia de Oliveira; Eduardo Gouveia Martins Romão; Natassia Lona Batista; Gibran da Cunha Vasconcelos; Cirlene Fourquet Bandeira; Anahi Pereira da Costa; Bruno Ribeiro; Eder José Siqueira; Alberto L. Santos e Carlos Isidoro Braga, sem os quais este trabalho não teria sido possível. “As pessoas entram em nossa vida por acaso, mas não é por acaso que elas permanecem”;

Aos meus queridos alunos de iniciação científica, em especial a Erika Carolina Alves Santana; Fernanda Cristina Appezzato; Fernanda Cabrera Flores Valim; Murilo Bocatte Klen; Natalia R. de Paula; Rodrigo P. Luvizotto; Diego A. Silva; Gustavo H. Oliveira; Ludmila R. Vargas; Karol B. Oushiro; Giovana P. Motta; Lilaine Ferreira Vares Lopes; Natália Z. Miranda, Diego Fernando da Silva; Mateus Mota; Thalita Sani Taiariol e Viviam Maria Ciavarelli. Aos técnicos do laboratório de análises térmicas Ana e Breno. Todos vocês fazem parte de minha história;

Aos pesquisadores e amigos Liliana Burakowsky Nohara; Elilton Edwards e Lilia M. Guerrini, por todo o auxílio dado durante estes últimos anos;

À querida e sempre presente amiga Michelle Leali Costa, por estar a meu lado desde sempre, partilhando de minha vida, de minhas lágrimas e de minhas alegrias;

Aos meus eternos amigos Mirabel Cerqueira Rezende, Luis Claudio Pardini, Sérgio Müller Frascino de Almeida e Evandro Luis Nohara, por estarem sempre presentes em minha vida acadêmica;

Aos Professores e amigos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, em especial Luiz Rogério de Oliveira Hein; Ana Paula Rosifini Alves Claro; Maria Odila Hilário Cioffi; Ângelo Caporalli Filho; Herman Jacobus Voorwald; Alexandre Zirpoli Simões; Carlos Kiyan; Marcelo Pereira da Costa; Tomas Manabu Hashimoto; Valdir Alves Guimarães e Marcos Valério Ribeiro por estes anos de convivência e pelo incentivo dado durante estes últimos anos;

A todos os técnicos do DMT, em especial a Manoel Francisco dos Santos Filho, pelos auxílios prestados durante as diversas fases deste trabalho;

Aos Professores Karl Friedlich e Thomas Burkhart do Composites Institute de Kaiserslautern (Alemanha), Dr. Bernd Lauke do Leibniz Institute of Polymer Research (Alemanha) e ao Prof. Byron Pipes da NASA Langley e da University of Ackow (USA) pelas oportunidades de trabalhos no exterior e pelas sugestões na avaliação dos resultados mecânicos e reológicos;

A minha esposa Cássia Mendes Botelho, ao meu pai José Carlos Botelho, à minha madrastra Cássia de Oliveira Botelho, aos meus irmãos Carlos, Rafael e Márcio Cocchieri Botelho, às minhas cunhadas Daniela e Vânia Botelho e aos meus queridos sobrinhos Bruno, Júlia e Lívia, pela paciência e carinho durante a execução deste trabalho;

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

BOTELHO, E. C. PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE RESINA FENÓLICA COM NANOTUBOS DE CARBONO COM APLICAÇÕES AEROESPACIAIS - 2011. 179f. Tese (Livre-Docência em Processamento de Compósitos) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

RESUMO

Este trabalho de pesquisa consistiu na obtenção de compósitos nanoestruturados utilizando matrizes poliméricas termorrígidas e nanotubos de carbono (CNT) e posterior caracterização de suas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, reológicas e demais características físico-químicas para aplicações aeroespaciais. As atividades experimentais para a realização deste trabalho foram, em sua maioria, conduzidas na Alemanha. Durante o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, foi possível entender melhor como deve ser realizada a purificação, funcionalização e dispersão de CNT em compósitos poliméricos. Desta forma, CNT foram caracterizados e utilizados como reforços para a obtenção de compósitos nanoestruturados em matrizes termorrígidas (resina fenólica). Estes compósitos foram processados, por meio de cura em autoclave e avaliados com relação aos seus desempenhos mecânicos, físico-químicos e morfológicos. Duas metodologias foram utilizadas para permitir a dispersão dos CNT: dispersão em solução aquosa e por calandragem (TRC). Os resultados obtidos mostram que a metodologia mais adequada para dispersar os CNT em resina fenólica é a partir do processo por calandragem e que teores superiores a 0,5% em massa de CNT não resultam em melhorias significativas quanto aos desempenhos viscoelástico, térmico, elétrico e mecânico destes compósitos. Ainda, a partir dos ensaios reológicos e elétricos, foi observado que teores abaixo de 0,2% em massa de CNT já são suficientes para promover a percolação dos CNT na resina fenólica, gerando mudanças significativas no comportamento físico-químico do compósito nanoestruturado. A partir deste trabalho de pesquisa foi ainda estabelecido atividades em parceria com importantes instituições alemãs (Leibniz Institute of Polymer Research, Dresden e Composite Institute, Kaiserslautern), e vem sendo avaliado qual deverá ser o rumo estratégico a ser seguido nos próximos anos na área de compósitos nanoestruturados em nossa Universidade, pois atualmente, muito tem sido feito nas universidades brasileiras com relação à nanotecnologia e nanociência, entretanto, quase nada tem sido feito visando aplicações aeroespaciais.

PALAVRAS-CHAVE: compósitos nanoestruturados, resina fenólica, nanotubos de carbono, compósitos poliméricos.

BOTELHO, E. C. PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF PHENOLIC RESIN COMPOSITES REINFORCED WITH CARBON NANOTUBES WITH AEROSPACE APPLICATION - 2011. 179f. Thesis (Livre-Docência in Composite Processing) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

ABSTRACT

This researcher work concerning about the nanostructured composite obtaining by using thermoset polymeric matrix and carbon nanotubes and posterior characterization of their mechanical, thermal, electrical, rheological and others physical-chemical properties for aerospace application. The experimental activities in order to perform this work, in its majority, have been done in Germany. During the development of this researcher work, it was possible to understand better how should be done the purification, functionalization and dispersion of CNT into polymeric composites. This way, CNT were characterized and used as reinforcement in order to obtain nanostructured composite materials in thermoset matrix (phenolic resin). These composites were processed by using autoclave cure processing and they were evaluated concerning about its mechanical, physical-chemical and morphological behavior. Two methodologies were used in order to allow the CNT dispersion: in aqueous solution and in three roll calender (TRC). The obtained results show that the TRC methodology is more adequate in order to disperse the CNT reinforcement and that the content higher than 0.5wt%CNT not result in significant gain in viscoelastic, thermal, rheological and electrical properties in these composites. Still, from the rheological and electrical tests, it was observed that loads below than 0.2wt%CNT are enough to promote the CNT percolation in phenolic resin, generating significant changes in physical-chemical properties of nanostructured composites. From this researcher work was still established partner activities with important Germany Institutes (Leibniz Institute of Polymer Research, Dresden and Composite Institute, Kaiserslautern), and has been evaluated a strategic route to be follow in the next years in nanostructured composites in our University, since a lot of things have be done in the Brazilian Universities concerning about nanotechnology and nanoscience but almost nothing has been done concerning about aerospace application.

Key-words: nanostructured composites; carbon nanotubes; polymeric composites; phenolic resin.

LISTA DE FIGURA

FIGURA 1.1 - Fluxograma do trabalho realizado.....	28
FIGURA 2.1 - Possíveis precursores aromáticos de reação com grupos metilênicos na formação de resinas fenólicas (OISHI, 2010).....	35
FIGURA 2.2 - Estágios de formação da resina fenólica (OISHI, 2010).....	35
FIGURA 2.3 - Diâmetros comparativos entre diversos materiais carbonosos fibrosos (ODOM et al, 2000).....	38
FIGURA 2.4 - Estruturas provenientes de nanotubos de carbono: (a) SWCNT; (b) MWCNT (MORANT et al, 2006).....	39
FIGURA 2.5 - Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite, determinando o vetor C_h (MORANT et al 2006).....	40
FIGURA 2.6 - Geometria para os SWCNT: (a) armchair; (b) zig-zag e (c) quiral (MORANT et al, 2006; Hu , HUCKENSTEIN, 2004).....	41
FIGURA 2.7 - Ilustração do processo de esfoliação mecânica em nanotubos de carbono durante o processo de ultrasonificação (SU et al, 2009).....	46
FIGURA 2.8 - Potencial zeta para a solução aquosa contendo CNT em diferentes pHs	47
FIGURA 2.9 - Ilustração dos atuais modelos que explicam a interação do surfactante SDS com CNT: (a) mistelas; (b) hélices ou dupla hélices; (c) randômica (VAISMAN, WAGNER, MAROM, 2006).....	48
FIGURA 2.10 - Sistema misturador utilizado para a dispersão de nanopartículas (CARBALLEIRA, 2010).....	50
FIGURA 2.11 - Sistema de calandragem, diagrama esquemático e princípio de trabalho (CARBALLEIRA, 2010).....	51
FIGURA 2.12 - Diagrama dos métodos utilizados no estudo cinético de cura.....	55
FIGURA 2.13 - Varredura dinâmica utilizada no método Borchardt e Daniels (WU, CHUNG, 2004).....	57
FIGURA 2.14 -Isoterma utilizada para obter os parâmetros cinéticos através do método isotérmico (WU, CHUNG, 2004).....	60
FIGURA 2.15 - Classificação dos materiais em função do grau de condutividade elétrica (CARBALLEIRA, 2010).....	65
FIGURA 2.16 - Modelo de percolação elétrica para compósitos poliméricos nanoestruturados (CARBALLEIRA, 2010).....	68

FIGURA 2.17 - Cenários possíveis envolvendo condutividade, distribuição e dispersão dos CNT em uma matriz polimérica (CARBALLEIRA, 2010).....	69
FIGURA 3.1 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos Baytubes utilizados neste trabalho (CARBALLEIRA, 2010).....	72
FIGURA 3.2 - Estruturas químicas dos surfactantes utilizados neste trabalho: (a) PSSS; (b) SDS.....	74
FIGURA 3.3 - Ponteira ultrasônica utilizada.....	79
FIGURA 3.4 - Ilustração da autoclave utilizada para a cura dos compósitos nanoestruturados de resina fenólica/CNT.....	83
FIGURA 3.5 - Ciclo de cura utilizado no processamento dos compósitos nanoestruturados de resina fenólica com CNT.....	85
FIGURA 4.1 - Deconvolução de XPS para a borda C_{1s} das amostras de: (a) baytube; (b) CNT - Aldrich e (c) CNT - Nanocyl.....	97
FIGURA 4.2 - Comparação entre os espectros Raman dos CNT utilizados neste trabalho; provenientes do INPE (NTC-INPE) e outros dois CNT comerciais.....	99
FIGURA 4.3 - Resultados obtidos da difração de raios – X de amostras de CNT utilizadas neste trabalho.....	100
FIGURA 4.4 - Imagens de MET provenientes dos CNT: (a) Baytube; (b) NTC – INPE; (c) tratamento com HCl 5M; (d) tratamento com HNO_3 e (e) tratamento com $H_2SO_4:HNO_3$	102
FIGURA 4.5 - Resultados de espectroscopia por espalhamento de luz de soluções aquosas contendo 0,1% em massa de CNT, após a utilização de diferentes tempos de sonificação em: (a) SDS e (b) PSSS (com diferentes razões surfactante/CNT).....	104
FIGURA 4.6 - Ilustração da interação entre o surfactante e o CNT.....	105
FIGURA 4.7 - Resultados de espectroscopia por espalhamento de luz de soluções aquosas contendo 0,1% em massa de CNT, após a utilização de diferentes potências de sonificação em: (a) SDS e (b) PSSS (com razão do CNT/surfactante = 0,5).....	106
FIGURA 4.8 - Espectro UV-vis para amostras de 0,1% em massa de CNT de 0,05% de surfactante em função do tempo de sonificação: (a) PSSS e (b) SDS.....	108
FIGURA 4.9 – Influência do tempo de estocagem sobre o tamanho dos aglomerados de CNT para soluções contendo 0,5% em massa de CNT/SDS: (a) 0,05%; (b) 0,25% e (c) 0,5% de surfactante.....	111
FIGURA 4.10 - Influência do tempo de estocagem sobre o tamanho dos aglomerados de CNT para soluções contendo 0,5% em massa de CNT/PSSS: (a) 0,05%; (b) 0,25% e (c) 0,5% de surfactante.....	112

FIGURA 4.11 - Evolução do espectro de UV-vis da solução aquosa de 0,5% em massa da solução CNT-surfactante em função da quantidade de surfactante utilizado: (a) SDS e (b) PSSS (solução diluída por um fator de 800).....	114
FIGURA 4.12 - Ilustração de dispersão dos CNT em diferentes pHs.....	115
FIGURA 4.13 - Influência da concentração de CNT (razão surfactante/CNT =0,5).....	117
FIGURA 4.14 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência da resina fenólica reforçada com 0,1% em massa de CNT: (a) módulo de armazenamento e (b) módulo de perda.....	119
FIGURA 4.15 - Viscosidade complexa em função da resina fenólica reforçada com 0,5 em massa de CNT.....	120
FIGURA 4.16 - Comportamento viscoelástico para a resina fenólica reforçada com CNT: (a) módulo de armazenamento; (b) módulo de perda e (c) comportamento da viscosidade complexa.....	122
FIGURA 4.17 - Variação do módulo de armazenamento com o aumento da concentração de CNT, utilizando as frequências angulares: 0,1; 0,2 e 0,5 rad/s.....	124
FIGURA 4.18 - Curvas de PDSC da resina fenólica pura e de seus compósitos nanoestruturados realizada a 2,5C/min.....	125
FIGURA 4.19 - Figura 4.19. Gráficos de $\ln\left(\frac{Tp^2}{\beta}\right)$ em função de $\left(\frac{1}{Tp}\right)$ segundo a equação de Kissinger para amostra de resina fenólica pura e para seus compósitos nanoestruturados.....	129
FIGURA 4.20 – Gráfico de $\ln\beta$ em função de Crane para a amostra de resina fenólica pura e seus compósitos nanoestruturados.....	130
FIGURA 4.21 - Morfologia avaliada por microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada dos compósitos nanoestruturados (0,5% em massa de CNT): (a) solução aquosa; (b) TRC (10 μ m).....	133
FIGURA 4.22 - Morfologia avaliada por microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada dos compósitos nanoestruturados processados via TRC (0,5% em massa de CNT) com diferentes distâncias entre rolos: (a) 150 μ m; (b)50 μ m e (c) 10 μ m.....	135

FIGURA 4.23 - Morfologia avaliada por microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada dos compósitos nanoestruturados processados via TRC (10 μ m) com diferentes concentrações de CNT: (a) 0,1%; (b) 0,5 e (c) 1,0% em massa.....	136
FIGURA 4.24 - Análise de DMA para o compósito nanoestruturado de resina fenólica/CNT (0,1%), comparação entre as técnicas de dispersão: (a) E', (b) E'' e (c) tan delta.....	138
FIGURA 4.25 - Análise de DMA para o compósito nanoestruturado de resina fenólica/CNT, comparação entre os diferentes carregamentos de CNT: (a) E', (b) E'' e (c) tan delta.	140
FIGURA 4.26 - Temperatura de transição vítrea de compósitos de resina fenólica/CNT com diferentes conteúdos de CNT.....	142
FIGURA 4.27 - Análise do coeficiente de expansão térmico para o compósito nanoestruturado de resina fenólica/CNT (a) comparação entre as técnicas de dispersão; (b) avaliação da concentração de CNT.....	143
FIGURA 4.28 - Propriedades em tração para as amostras nanoestruturadas de resina fenólica reforçadas com CNT: (a) módulo de elasticidade; (b) resistência à tração.....	145
FIGURA 4.29 - Resultados de flexão para compósitos nanoestruturados de resina fenólica/CNT: (a) resistência à flexão e (b) módulo de flexão.....	151
FIGURA 4.30 - Resultados de impacto obtidos para compósitos nanoestruturados de resina fenólica/CNT.....	154
FIGURA 4.31 - Taxa de desgaste específico para os compósitos nanoestruturados de resina fenólica/CNT: (a) processados por TRC e dispersão aquosa; (b) contendo 0,5% em massa de CNT dispersos em TRC (10 μ m), em duas diferentes velocidades.....	157
FIGURA 4.32 - Condutividade elétrica obtida para os compósitos nanoestruturados de resina fenólica.....	159
FIGURA 4.33 - Modelo de interação entre os nanotubos de carbono (a) e quando aditadas outras nanopartículas (b) (CARBALLEIRO, 2010).....	160
FIGURA 4.34 - Modelo para a resistividade elétrica em compósitos nanoestruturados.....	162

FIGURA 4.35 - Comparação entre os resultados teóricos e experimentais de condutividade elétrica para compósitos de resina fenólica/CNT.....164

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Modelos de avaliação cinética (Wu, Chung, 2004).....	61
TABELA 3.1- Principais propriedades da resina fenólica utilizada neste trabalho.....	71
TABELA 3.2 - Principais propriedades dos CNT utilizados neste trabalho.....	72
TABELA 3.3 - Principais propriedades dos surfactantes utilizados neste trabalho de pesquisa.....	73
TABELA 3.4 - Transições térmicas de alguns padrões metálicos.....	88
TABELA 4.1 - Principais resultados encontrados após a caracterização da resina fenólica, como recebida.....	96
TABELA 4.2 - Energia de ligação e porcentagem de área, ambas referentes à deconvolução do XPS da banda C1s na superfície dos CNT comerciais.....	98
TABELA 4.3 - Influência da massa molecular do surfactante PSSS no tamanho médio dos aglomerados de nanopartículas (μm), utilizando a razão CNT/surfactante igual a 2.....	109
TABELA 4.4 - Influência do pH no tamanho médio dos aglomerados de CNT (μm), para soluções de CNT dispersas na razão 0,5 (surfactante/CNT).....	116
TABELA 4.5- Parâmetros cinéticos obtidos a partir do método dinâmico para três razões de aquecimento: 2,5; 5 e 10°C/min do sistema de resina fenólica pura.....	127
TABELA 4.6 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir do método dinâmico para três razões de aquecimento; 2,5; 5 e 10°C/min do compósito nanoestruturado com 0,1% de CNT na matriz fenólica.....	128
TABELA 4.7 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir do método dinâmico para três razões de aquecimento; 2,5; 5 e 10°C/min do compósito nanoestruturado com 0,5% de CNT na matriz fenólica.....	128
TABELA 4.8 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir do método dinâmico para três razões de aquecimento; 2,5; 5 e 10°C/min do compósito nanoestruturado com 1,0% de CNT na matriz fenólica.....	128
TABELA 4.9 - Parâmetros cinéticos obtidos para a cura da resina fenólica pura e para seus compósitos nanoestruturados.....	131

TABELA 4.10 - Comparação entre os resultados experimentais e teóricos para o módulo elástico de compósitos nanoestruturados de resina fenólica/CNT.....	149
TABELA 4.11 - Resultados de densidade (g/cm^3) dos compósitos nanoestruturados de resina fenólica reforçados com CNT.....	155
TABELA 4.12 - Condutividade elétrica dos compósitos de resina fenólica/CNT.....	159

LISTA DE ABREVIATURAS, NOMENCLATURAS E SIGLAS

BET	- modelo de adsorção por Brunauer-Emmett-Teeller
C₃H₄N₂	- imidazol
C₆H₃OH	- fenol
CAPEs	- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
C_{fixo}	- carbono fixo
CH₃OH	- álcool metílico
CNPq	- Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento
CNT	- nanotubos de carbono
CTE	- coeficiente de expansão térmica
CVD	- deposição química por vapor (<i>chemical vapor deposition</i>)
DCTA	- Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DLS	- espectroscopia por espalhamento de luz
DMA	- análise dinâmico mecânica
DSC	- calorimetria exploratória diferencial
DWCNT	- nanotubos de carbono de paredes duplas
EDS	- descarga eletrostática
Fe⁰	- ferro
H₂SO₄	- ácido sulfúrico
HCHO	- formaldeído
HCl	- ácido clorídrico
HI	- ácido iodídrico
HLB	- balanço hidrofílico-lifofílico
HMTA	- hexametilenotetramina
HNO₃	- ácido nítrico
I₂	- iodo
INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
KOH	- hidróxido de potássio
MET	- microscopia eletrônica de transmissão
MEV	- microscopia eletrônica de varredura

MWCNT	- nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NaDBS	- dodecil-benzeno-sulfonato de sódio
PDSC	- DSC de alta pressão
PI	- poliimida
PSSS	- poli-4-estireno sulfato de sódio
PTFE	- politerefluoro etileno
r.p.m.	- rotações por minuto
rad/s	- radianos por segundo
SDS	- dodecil sulfato de sódio
SO₂	- dióxido de enxofre
SO₃	- trióxido de enxofre
SWCNT	- nanotubos de carbono de paredes simples
TGA	- análise termogravimétrica
TMA	- análise termomecânica
TRC	- sistema de calandragem com 3 rolos
TWCNT	- nanotubos de carbono de paredes triplas
UV_{vis}	- espectroscopia no Ultravioleta visível
XDR	- difração de Raios-X
XPS	- análises de espectroscopia de fotoelétrons

LISTA DE SÍMBOLOS

A	- fator pré-exponencial
A	- área de contato
a_{c-c}	- distância entre dois átomos de carbono
b	- largura do corpo de prova
C_h, a₁	- vetor quiral
d	- diâmetro dos nanotubos
D	- coeficiente de difusão translacional
d₁	- espessura do corpo de prova
D₁	- flexão do corpo de prova
d_h	- diâmetro hidrodinâmico
da/dt	- taxa de conversão de cura
E	- energia de ativação
E_c	- módulo de elasticidade da matriz
E_c	- módulo de elasticidade global
E_f	- módulo de elasticidade do reforço
E_l	- módulo de elasticidade longitudinal
E_t	- módulo de elasticidade transversal
F	- carga aplicada
F_N	- força aplicada
G', E'	- módulo de armazenamento
G'', E''	- módulo de perda
k	- constante de velocidade
K	- Kelvin
K_B	- constante de Boltzmann
L	- distância entre apoios
MV	- materiais voláteis
N, m	- ordem de reação
P_a	- massa da amostra

P_r	- massa de resíduo
R	- constante dos gases
T	- temperatura absoluta
tan delta ou tan δ	- fator de amortecimento
T_g	- temperatura de transição vítrea
T_p	- taxa de reação máxima
T_s	- temperatura absoluta da suspensão
T_t	- vetor de translação
W	- Watt
W_{rate}	- taxa de desgaste
α	- grau de conversão de cura
β	- taxa de aquecimento
$\gamma(t)$	- tensão oscilatória
γ^0	- amplitude utilizada
ΔH	- entalpia
Δm	- variação de massa
ϵ_F	- deformação máxima
η	- viscosidade dinâmica
η^*	- viscosidade complexa
θ	- ângulo quiral
ν_m	- razão de poisson
ρ	- densidade
$\sigma(t)$	- tensão de cisalhamento
σ_F	- tensão máxima
ϕ	- concentração
ϕ_c	- concentração crítica
ω	- frequência angular

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1. Apresentação.....	23
1.1.1. Reforços selecionados.....	24
1.1.2. Matrizes selecionadas	26
1.2. <i>Objetivos</i>	27
1.3. <i>Motivação</i>	27
1.4. Metodologia.....	27
1.5. Formação de recursos humanos.....	29
 CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	 30
2.1. <i>Introdução</i>	30
2.2. <i>Compósitos de resina fenólica reforçada com CNT</i>	33
2.3. Nanotubos de carbono	37
2.4. Técnicas de dispersão de CNT em matrizes poliméricas	43
2.4.1. Dispersão por ultrasonificação.....	44
2.4.2. <i>Dispersão mecânica</i>	49
2.5. Propriedades térmicas e reológicas.....	51
2.6. Propriedades mecânicas	62
2.7. Propriedades elétricas.....	64
 CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS	 70
3.1. <i>Materiais utilizados</i>	70
3.1.1. Matrizes termorrígidas: resina fenólica	70
3.1.2. Nanotubos de carbono	71
3.1.3. Surfactantes	73
3.2. <i>Caracterização da matéria-prima</i>	74
3.2.1. Resina fenólica	74
3.2.2. <i>Caracterização Nanotubos de carbono</i>	77
3.3. Dispersão dos CNT por diferentes métodos.....	78

3.3.1. Dispersão em solução aquosa.....	78
3.3.2. Dispersão utilizando calandragem e posterior misturador mecânico.....	80
3.3.3. Caracterização da dispersão de CNT em solução aquosa.....	80
3.3.4. Processamento dos compósitos termorrígidos nanoestruturados.....	82
3.4. Caracterização dos compósitos nanoestruturados.....	86
3.4.1. Caracterização por análises térmicas.....	86
3.4.1.1. Análise termogravimétrica (TGA).....	86
3.4.1.2. Calorimetria exploratória de varredura (DSC).....	87
3.4.1.3. Análise dinâmico mecânica (DMA).....	88
3.4.1.4. Análise termo mecânicas.....	89
3.4.2. Caracterização reológica.....	90
3.4.3. Caracterização mecânica.....	91
3.4.3.1. Resistência à tração.....	91
3.4.3.2. Resistência à flexão.....	91
3.4.3.3. Resistência ao impacto.....	92
3.4.3.4. Propriedades tribológicas	92
3.4.4. Caracterização elétrica.....	93
3.4.5. Caracterização microestrutural.....	94

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 95

4.1. Caracterização da matéria-prima	95
4.2. Avaliação da dispersão aquosa	103
4.2.2. Avaliação da estabilidade dos CNT nas dispersões aquosas	109
4.2.3. Efeito do Ph na dispersão dos CNT em soluções aquosas.....	115
4.2.4. Dispersão dos CNT em função de sua concentração	116
4.3. Estudo reológico.....	117
4.3.1. Viscosidade da resina fenólica - CNT em função da dispersão.....	117
4.4. Avaliação das cinéticas de cura.....	124
4.5. Microestrutura dos CNT resina fenólica.....	131
4.6. Análise dinâmico mecânica e do coeficiente de expansão térmica dos compósitos termorrígidos curados.....	137

4.7. Propriedades mecânicas.....	144
4.7.1. <i>Influência da dispersão dos CNT nas propriedades de tração.....</i>	<i>144</i>
4.7.2. <i>Influência da dispersão dos CNT nas propriedades de flexão.....</i>	<i>150</i>
4.7.3. <i>Influência da dispersão dos CNT nas propriedades de impacto</i>	<i>152</i>
4.7.4. <i>Influência da dispersão dos CNT nas propriedades tribológicas.....</i>	<i>154</i>
4.8. Propriedades elétricas dos compósitos termorrígidos.....	158
 CAPITULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	165
5.1. Conclusões	165
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	166
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	167

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

“Um professor sempre afeta a eternidade. Ele nunca saberá onde sua influência termina (Henry Adams)”

1.1. Apresentação

As constantes solicitações de melhor qualidade, menor custo, maior rendimento, menor consumo de energia, etc, têm nos levado ao desenvolvimento de novos materiais com propriedades excepcionais. Essa contínua melhora nas propriedades dos materiais busca obter, dentre outras coisas, materiais que tenham melhor resistência à corrosão em meios agressivos, maior equilíbrio entre rigidez/resistência mecânica/resistência ao impacto e ainda mais, ampliar suas funções para que não tenham somente a função de suporte mecânico do peso (materiais passivos) e sim, materiais ativos, com funções integradas e não usuais, combinando resistência mecânica com outras propriedades, tais como: condutividades elétrica e térmica, propriedades magnéticas, ópticas, etc. Esses desenvolvimentos dão origem aos chamados novos materiais ou materiais avançados (CARBALLEIRA, 2010; KRAUSE et al, 2009).

Dentro deste conceito, os compósitos poliméricos nanoestruturados encontram-se em uma posição vantajosa em relação a outros materiais, pois são constituídos de integrantes que agregam excelentes desempenhos mecânicos, térmicos e elétricos. A possibilidade de se obter propriedades finais específicas à sua aplicação, mediante a manipulação das matérias-primas, do processo ou da inserção de diferentes teores volumétricos deste reforço, confere aos compósitos nanoestruturados um futuro bastante promissor, podendo ampliar em muito sua participação na área de novos materiais (CARBALLEIRA, 2010). A obtenção destes materiais consiste em um esforço concentrado de equipes multidisciplinares, no sentido de desenvolver materiais que atendam às exigências ditadas pelos avanços tecnológicos.

Atualmente, as propriedades obtidas a partir dos materiais nanoestruturados tais como: densidade, resistência mecânica (principalmente impacto e propriedades tribológicas), condutividade elétrica e térmica, biocompatibilidade, etc, têm possibilitado

aplicações em diversas áreas industriais, tais como: espacial, aeronáutica, nuclear, médica, automobilística, esportiva, eletrônica, química e siderúrgica (CARBALLEIRA, 2010; KRAUSE et al, 2009; STAMATIN et al, 2007; PROVENZANO, HOLTZ, 1995).

Desta forma, recentemente, vem sendo observado um interesse crescente na utilização de compósitos nanoestruturados para diversas aplicações, das quais destacam-se: na área biomédica, pois o tecido animal vivo adere à sua superfície sem problemas de inflamação ou rejeição; na área aeroespacial, pois trata-se de um material leve, condutor e sua superfície permite a utilização como substratos de espelhos aeroembarcados e nas áreas de catálise e eletrólise (BEKYAROVA et al, 2004; PAUL, ROBESON, 2008; COLUCI, GLAVÃO, JORIO, 2006; SZLEIFER, YERUSHALMI-ROZEN, 2005; ABDALLA et al, 2007; BEKYAROVA et al, 2007). Um campo promissor para a aplicação dos compósitos nanoestruturados encontra-se em aplicações que visam uma melhora das propriedades de desgaste. Dentro desta área de atuação, vários trabalhos começaram a serem realizados nos últimos anos, entretanto, a maioria ainda não são conclusivos (GOJNY, 2006; TAO et al, 2006; LI et al, 2006; MIAUDET et al, 2007; SENGUPTA et al, 2007).

Em função da constante atualização tecnológica exigida no setor aeroespacial, visando maior segurança em voo, menor custo, dentre outros fatores, o presente trabalho contribuiu no domínio nacional da obtenção de estruturas aeroespaciais em compósitos nanoestruturados, desenvolvendo uma série de trabalhos com pesquisadores estrangeiros considerados expoentes na área de compósitos nanoestruturados.

1.1.1 – Reforços Selecionados

Duas décadas atrás, só se conheciam duas formas ordenadas de carbono elementar: o diamante e o grafite. Porém, em meados da década de 1980, foi descoberta uma nova família de moléculas formadas apenas por este elemento químico: os fulerenos, que se tornaram famosos principalmente em função de seu representante mais peculiar, o C_{60} , cujo arranjo espacial lembra uma bola de futebol. Poucos anos depois, surgiram os nanotubos de carbono, mostrando que o carbono também pode formar superfícies curvas e alongadas.

Os nanotubos de carbono (CNT) foram primeiramente observados por Iijima (BAL, SAMAL, 2007), daí por diante iniciou-se uma extensiva pesquisa no campo de CNT (BAL, SAMAL, 2007; LIU, TONG, ZHANG, 2007; LI et al, 2007) e suas possíveis aplicações, sendo uma delas a aplicação como reforço em compósitos poliméricos. A introdução de nanotubos de carbono como reforços avançados passaram então a apresentar excelentes resultados, sempre tendo como preocupação a interação interfacial entre os nanotubos de carbono e a matriz polimérica para a formação dos chamados compósitos nanoestruturados.

O primeiro trabalho experimental realizado com o intuito de se entender a interação entre os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e resinas termorrígidas (neste caso epóxi) foi realizado por Cooper et. al (LI et al, 2007). Neste trabalho, os nanotubos de carbono são utilizados como reforços em uma combinação polimérica que requer uma elevada interação entre as paredes dos nanotubos e a cadeia polimérica. Essa interação melhora a eficiência da transferência de carga da matriz polimérica com os nanotubos e, conseqüentemente, resulta na eficiência deste reforço no compósito (VLASVELD et al, 2005; VLASVELD, BERSEE, PICKEN, 2005). Vários estudos têm reportado (ZHANG, 2004) as excelentes propriedades dos compósitos poliméricos com nanotubos de carbono. Esses estudos mostraram um aumento no módulo de elasticidade, na tenacidade à fratura e nos desempenhos elétrico e térmico do compósito, mesmo quando utilizada baixa concentração de nanotubos (abaixo de 1% em massa) mostrando, portanto, um grande potencial de utilização de nanotubos como componente de reforço (ZHANG, 2004).

A utilização de CNT apresenta vantagens em relação às fibras de carbono, pois podem ser torcidos e dobrados sem que haja rompimento dos seus componentes (BOKOBZA, 2007; LAHIFF et al, 2003; DAI, MAU, 2001; DAI, MAU, 2000). Essas propriedades fazem dos CNT um excepcional candidato para ser usado como reforço na formação de compósitos nanoestruturados em matrizes poliméricas para aplicações no setor aeroespacial (DAI, MAU, 2001). No entanto, a pesquisa da aplicação de CNT em resinas para formação de compósitos nanoestruturados para aplicações estruturais ainda é um grande desafio, pois depende, principalmente, do grau de dispersão dos nanotubos e da

interação interfacial entre os CNT e a matriz polimérica (SHANOV, YUN, SCHULTZ, 2006; MOISALA et al, 2006).

Para este trabalho de pesquisa, vários CNT, purificados e funcionalizados, foram utilizados para a produção de compósitos nanoestruturados, dentre eles podem ser citados: o produzido pela Bayer (Baytubes C 150P), e os produzidos nos laboratórios do INPE (NCT – INPE).

1.1.2 – Matrizes Selecionadas

Atualmente, dois tipos de resinas vêm se destacando como as mais utilizadas na obtenção de compósitos nanoestruturados com aplicações aeroespaciais sendo estas as resinas epóxi (CARBALLEIRA, 2010) e a fenólica (CARBALLEIRA, 2010). Nos últimos anos, a resina epóxi vem sendo amplamente pesquisada, mostrando uma boa compatibilidade com nanotubos de carbono, entretanto, esta resina é proveniente de olefinas e, em se tratando de compósitos para aplicações aeroespaciais, onde é necessário o processamento de compósitos carbono/carbono, esta não se mostra como a matriz mais recomendada devido a seu baixo teor de carbono fixo (muitas vezes abaixo de 40%). Além deste fato, trabalhos anteriores (CARBALLEIRA, 2010; KRAUSE et al, 2009; STAMATIN et al, 2007; PROVENZANO, HOLTZ, 1995) mostraram que, devido à cinética de cura da resina fenólica ser mais lenta que para a resina epóxi, esta apresenta melhores condições para ser utilizada como precursora, possibilitando a obtenção de um compósito nanoestruturado mais adequado para aplicações nobres (CARBALLEIRA, 2010; KRAUSE et al, 2009; STAMATIN et al, 2007; PROVENZANO, HOLTZ, 1995). Devido a este fato, este trabalho foi realizado utilizando resinas fenólicas para a obtenção de compósitos nanoestruturados. Esta tecnologia vem sendo transferida para se trabalhar, também, com a resina furfurílica, que vem sendo sintetizada em nossos laboratórios no Brasil.

1.2 – Objetivos

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento de técnicas de processamento e a caracterização mecânica, térmica, elétrica, reológica e físico-química de compósitos nanoestruturados constituídos de resina fenólica e nanotubos de carbono, visando aplicações aeroespaciais.

1.3 – Motivação

Do ponto de vista técnico este trabalho foi voltado para aplicações dos nanotubos de carbono na melhoria das propriedades mecânicas, físico-químicas, elétricas, térmicas e, portanto, estruturais de compósitos, dando assim aplicabilidade aos nanotubos de carbono. A partir dos conhecimentos adquiridos nas Universidades alemãs, após a realização deste trabalho, este conhecimento vem sendo transferido para a UNESP, objetivando a otimização do processamento de compósitos nanoestruturados com aplicações aeroespaciais direcionando a utilização de recursos governamentais para projetos mais condizentes com a realidade mundial. Essa pesquisa foi, também, de fundamental importância na fabricação de compósitos reforçados para aplicações tais como proteção térmica re-irradiativas, proteções térmicas ablativas (gargantas de tubeira de foguete) e elementos de fricção para aeronaves (freios).

1.4 – METODOLOGIA

Os métodos empregados para a realização deste projeto de pesquisa encontram-se apresentados no Fluxograma da Figura 1.1 sendo estes melhor detalhados no Capítulo 3 desta tese.

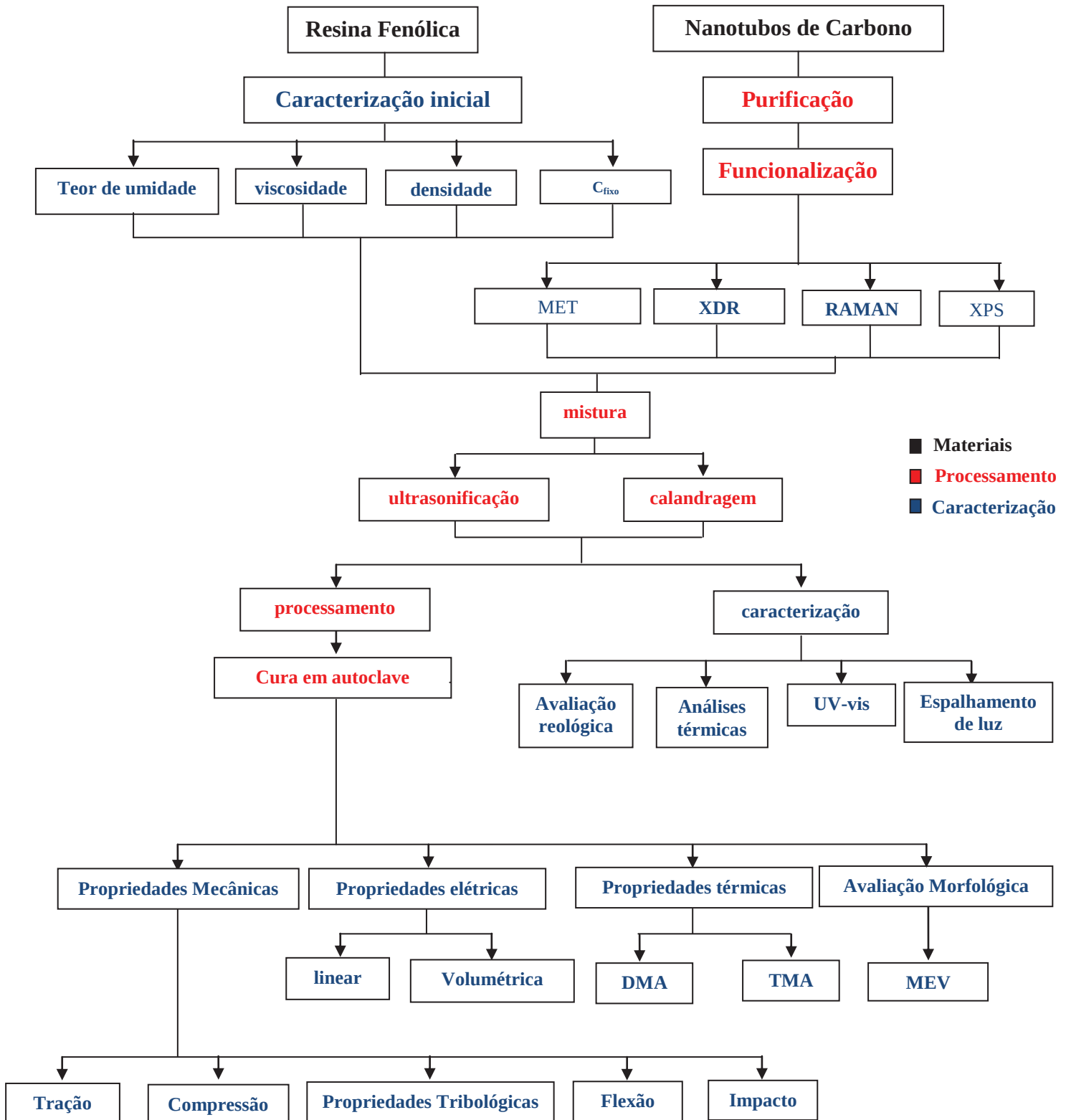


Figura 1.1 - Fluxograma do trabalho realizado.

1.5 – Formação de Recursos Humanos

Durante o desenvolvimento deste trabalho, várias dissertações de mestrado e teses de doutorado foram orientadas simultaneamente. Abaixo, segue a relação dos trabalhos que estão em andamento sob minha orientação, diretamente relacionados ao tema desta tese:

1. **Bruno Ribeiro**, tese de doutorado com início em 03/2011. Título: Produção e caracterização de compósitos nanoestruturados de PPS/CNT (bolsista CNPq);
2. **Aline Cristina Pereira**, dissertação de mestrado com início em 08/2009. Título: Avaliação da cinética de cura da resina benzoxazina reforçada com CNT (bolsista CNPq);
3. **Elilton Edwards**, estágio de pós-doutorado com início em 08/2008. Título: Produção e caracterização de nanotubos de carbono com aplicações aeroespaciais (bolsista PNPd/CAPEs);
4. **Liliana Burakowsky Nohara**, estágio de pós-doutorado com início em 03/2009. Título: Produção e caracterização de nanocompósitos de PI/CNT com aplicações aeroespaciais (bolsista PNPd/CAPEs);
5. **Rogério Lago Mazur**, estágio de pós-doutorado com início em 08/2011. Título: Avaliação tribológica de compósitos nanoestruturados.

Diversos artigos técnico-científicos foram produzidos a partir dos resultados encontrados durante o desenvolvimento desta tese.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

“A Ciência e a Arte pertencem ao mundo inteiro; diante delas desaparecem as barreiras da desigualdade (Goethe)”

2.1. Introdução

A utilização de compósitos de elevado desempenho para determinadas aplicações estruturais e elétricas tem crescido consideravelmente nos últimos anos. Com o propósito de garantir segurança e eficiência econômica, estes compósitos devem prover excelentes propriedades mecânicas, tribológicas, elétricas, térmicas assim como devem apresentar baixa massa específica e resistência à degradação (BOTELHO, 2001; BOTELHO, 2002; MAHIEUX, 2001).

Dentro deste conceito, a utilização de compósitos avançados, principalmente os reforçados com fibras de carbono e de vidro, tem permitido uma significativa redução no peso final de um determinado componente, além de contribuir para a melhoria das resistências à corrosão e à fadiga de uma infinidade de estruturas que vem sendo utilizadas em aeronaves de última geração, plataformas marítimas de petróleo, satélites, submarinos, foguetes, veículos automotores, trens de alta velocidade, artigos esportivos como raquetes de tênis e tacos de golfe, e implantes ortopédicos, dentre outras aplicações (PROVENZANO, HOLTZ, 1995; BEKYAROVA et al, 2004; PAUL, ROBESON, 2008; COLUCI, GALVÃO, JORIO, 2006; SZLEIFER, YERUSHALMI-ROZEN, 2005).

Associado a este crescimento na área de compósitos termorrígidos, a nanotecnologia vem também despertando muito interesse na comunidade científica, e principalmente ao longo das últimas décadas, muitos esforços foram realizados no sentido de atingir o tão desejado controle em nível atômico e molecular sobre os processos industriais. Com o surgimento dos materiais nanoestruturados e objetos de dimensões nanométricas, e em função destes, novas técnicas de caracterização vêm sendo implementadas (BAL, SAMAL, 2007; LIU, TONG, ZHANG, 2007; LI et al, 2007; VLASVELD et al, 2005; ZHANG, 2004; PRASHANTHA et al, 2008; ZHAO et al, 2007).

Como fruto desse interesse pelo domínio do conhecimento sobre as pequenas dimensões surgiram os nanotubos de carbono (CNT) sendo estes observados pela primeira vez por Sumio Iijima em 1991 durante seus estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizado na síntese de fulerenos. Imediatamente após seu descobrimento na forma MWCNT, os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) foram descobertos (ZHANG, 2004; BOKOBZA, 2007; LAHIFF et al, 2003; DAI, MAU, 2001; HERBST, 2004; ZHOU et al, 2006).

Atualmente, a utilização de nanotubos de carbono tem se mostrado vantajosa em aplicações na área médica, molecular, de energia e militar, a partir do desenvolvimento de estruturas miniaturizadas, células combustíveis, sistemas condutores de energia, roupas inteligentes, etc. Entretanto, também existem alguns inconvenientes para a utilização de CNT. Sua geometria, bem como algumas de suas características, colabora para que haja uma fraca interação com a matriz em que estes são dispersos. Devido a isso, a pré-impregnação dos CNT, bem como sua aderência à matriz utilizada para a obtenção de um compósito nanoestruturado, é um fator que deve ser muito bem estudado e analisado, para que se garanta um compósito com boas propriedades finais (ZHANG, 2004; DAI, MAU, 2001; ANDERSON, LONGO, TEUFEL, 2004; BAC, 2001; JEN, TSENG, WU, 2005).

Um nanotubo de carbono pode ser definido como uma estrutura cilíndrica formada por átomos de carbono estruturado como uma camada de grafite, com comprimentos na ordem de micrometros e diâmetros da ordem de nanômetros. Na direção do eixo do cilindro estes podem ser considerados como infinitamente compridos (com aproximadamente 10^4 átomos ao longo de um micrometro), enquanto que ao longo da circunferência há apenas alguns poucos átomos (geralmente ≈ 20). Devido ao seu caráter metálico ou semicondutor, dentre suas principais características as propriedades eletrônicas são as que vêm recebendo maior atenção da comunidade científica nos últimos anos, pois embora os nanotubos de carbono sejam constituídos puramente de átomos de carbono, suas propriedades físicas podem variar significativamente dependendo sensivelmente da estrutura morfológica do tubo. De acordo com a literatura, os nanotubos de carbono podem suportar correntes de até 10^9 A/cm². Além disso, os CNT são estruturas extremamente resistentes com um módulo de Young (medido em nanotubos de paredes simples) da ordem de 1 TPa, sendo este valor de aproximadamente 1000 vezes maior que

os encontrados para o aço, e uma resistência à tração teórica próxima a 300 GPa (DAI, MAU, 2001; SHANOV, YUN, SCHULTZ, 2006; MOISALA et al, 2006; KEARNS, SHAMBAUGH, 2002).

A incorporação de nanotubos de carbono (CNT) em polímeros pode originar materiais com resistência mecânica mais elevada, maior estabilidade térmica, assim como melhores propriedades ópticas e elétricas (ODOM et al, 2000; COX, HILL, 2008). Atualmente, uma grande diversidade de matrizes termoplásticas e termorrígidas vem sendo utilizadas com esta finalidade, porém, poucos estudos reportam a influência de nanotubos de carbono nas cinéticas de cura, cristalização e degradação, assim como no comportamento reológico e tribológico destas matrizes de engenharia (ZHANG et al, 2008; HUANG, AHIR, TERENCEV, 2006; GIRALDO, LÓPEZ, BROSTOW, 2009).

Dentre os termorrígidos, as resinas fenólicas são as que apresentam maior possibilidade de crescimento dentro da área da nanotecnologia. As resinas fenólicas são uma classe de materiais que possuem uma larga aplicação devido à sua resistência a temperaturas elevadas (acima de 100°C), alto conteúdo de carbono fixo (aproximadamente 50%) e uma moderada resistência à chama, além de seu baixo custo. As resinas fenólicas vêm sendo estudadas ao longo das últimas oito décadas e até hoje, devido à sua grande aplicação, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos objetivando melhorar suas propriedades e entender melhor seu mecanismo de cura. Embora vários trabalhos venham sendo realizados com resina epóxi reforçadas com CNT, pouco vem sendo desenvolvido e publicado envolvendo estes nanoreforços com resina fenólica. Desta forma, esta carência de informações motivou o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa (CHOI, CHUNG, LEE, 2000; NAIR, 2004; TAI, YEH, LIU, 2004; TAI, YEH, PENG, 2008).

Dentro do que foi exposto, este capítulo objetiva apresentar uma revisão bibliográfica abordando o estado da arte de compósitos termorrígidos reforçados com nanotubos de carbono.

2.2. Compósitos de resina fenólica reforçada com CNT

Os compósitos poliméricos nanoestruturados compreendem materiais constituídos de pelo menos duas fases: uma matriz polimérica que pode ser tanto de natureza termorrígida quanto termoplástica e um material de reforço caracterizado por possuir dimensões nanométricas e elevada área superficial. Estes sistemas vêm atraindo grande atenção da comunidade científica devido aos substanciais benefícios que esta classe de material poderá trazer, principalmente considerando as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas de componentes processados com estes materiais (TAI, YEH, PENG, 2008; YIP, WU, 2007; YEH, HWA, LIU, 2006).

A matriz de um compósito tem o papel de manter sua integridade estrutural a partir da ligação com a fase dispersa em virtude de suas características coesivas e adesivas, além de ser a responsável por transferir o carregamento para a fase dispersa e protegê-la contra o ataque ambiental (MATHUR, CHATTERJEE, SINGH, 2008; YE, GONG, LU, LINAG, 2008).

Quando a matriz é termorrígida, o entendimento do mecanismo e o conhecimento da taxa de cura da mesma são necessários, para que seja compreendida a relação existente entre o processamento, a morfologia, as propriedades e a durabilidade do termorrígido puro e, por consequência, do compósito final obtido (YOONESSI et al, 2008; AMANUEL, MALHOTRA, 2006). Desta forma, a pré-impregnação dos nanotubos de carbono (CNT) em matrizes termorrígidas, deve ser realizada com cautela e precisão, para que se garanta um compósito suficientemente resistente e com boas propriedades elétricas e físico-químicas.

O termo pré-impregnado é aplicado a todo produto intermediário, pronto para moldagem, e pode ser definido como sendo uma composição de material de reforço com um determinado polímero, seja este termorrígido ou termoplástico, em uma particular fração em massa. Esses materiais oferecem uma combinação de consistência e processabilidade do produto, devido à quantidade controlada de resina (YOONESSI et al, 2008; AMANUEL, MALHOTRA, 2006).

A estrutura e natureza da interface reforço-matriz desempenham um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos, pois é através desta

interface que ocorre a transferência de carga da matriz para o reforço. Para aperfeiçoar a interface, muitos métodos físicos e químicos, com diferentes eficiências, costumam ser utilizados, com o principal objetivo de intensificar a adesão entre o reforço e a matriz (MATHUR, 2010; YEH, TAI, LIN, 2008). A melhoria das propriedades do produto final também pode ser conseguida a partir da incorporação do reforço tratado superficialmente com agentes de acoplamento, tendo este tratamento a finalidade de aumentar a adesão interfacial entre reforço e matriz (YEH, TAI, LIN, 2008).

Como dito anteriormente, dentre as principais matrizes termorrígidas que vêm sendo utilizadas em aplicações aeroespaciais, se encontram as resinas fenólicas. Dentre as principais vantagens na utilização desta resina, destacam-se: estabilidades dimensional e térmica; resistência química a temperaturas elevadas e baixo custo quando comparada às demais resinas termorrígidas disponíveis no mercado (HWANG, JUNG, CHO, JANG, 2010). Entretanto, a elevada densidade de ligações cruzadas, após a cura, resulta em baixa resistência à fratura, tornando as resinas fenólicas muito frágeis quando comparadas a muitos outros materiais poliméricos, impedindo sua aplicação em determinados casos. Assim, para melhorar a resistência ao impacto, por exemplo, desta matriz, torna-se necessário a utilização de materiais de reforço.

As resinas fenólicas derivam da reação de policondensação de fenóis (C_6H_5OH) e aldeídos, tais como o formaldeído ($HCHO$), e possuem sua estrutura formada de cadeias com grupamentos fenólicos intercalados por radicais metilênicos. Nessa reação de condensação ocorre a eliminação de água e, dependendo da quantidade de formaldeído presente, pode ocorrer a formação de ligações cruzadas de grupamentos metilênicos entre as cadeias. O grupo metilênico pode reagir nas posições orto ou para do anel aromático, que pode apresentar-se com diferentes funcionalidades químicas, conforme pode ser observado na Figura 2.1. Estes diferentes tipos de reações, ocasionados pela variedade de possíveis posições dos radicais metilênicos, explicam os vários tipos de resinas fenólicas existentes no mercado. Além disso, estas diferentes posições podem ocasionar produtos com diferentes graus de ligações cruzadas (OISHI, 2008).

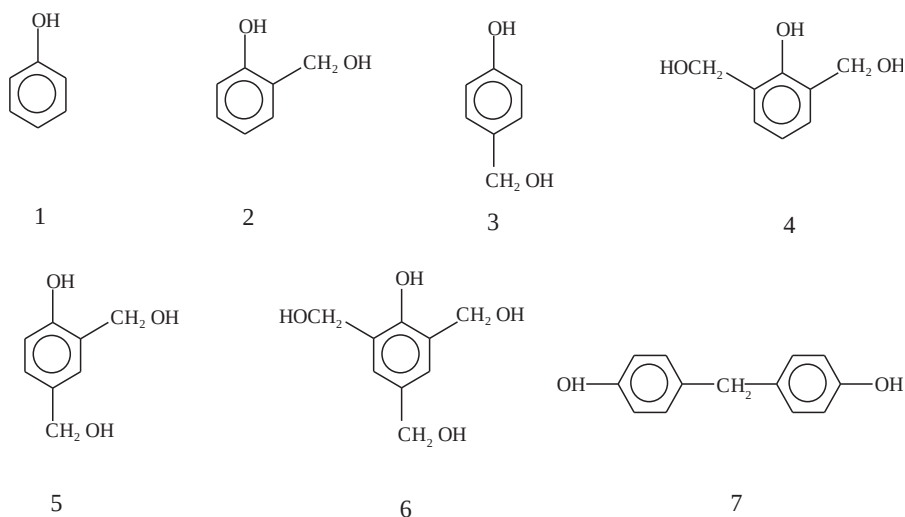


Figura 2.1. Possíveis precursores aromáticos de reação com grupos metilênicos na formação de resinas fenólicas (OISHI, 2008).

Resinas fenólicas podem ser produzidas por processos de um ou dois estágios. No processo em um estágio, o fenol reage com formaldeído em excesso, até que a razão fenol-formaldeído (P/F) seja menor que um. A mistura é aquecida na presença de catalisadores alcalinos, como hidróxido de sódio ou amônia (OISHI, 2008). No processo de dois estágios, a reação é interrompida logo no início, de tal forma que o grau de policondensação ocorra até que a resina alcance os estágios A ou B, como apresentado na Figura 2.2 (OISHI, 2008).

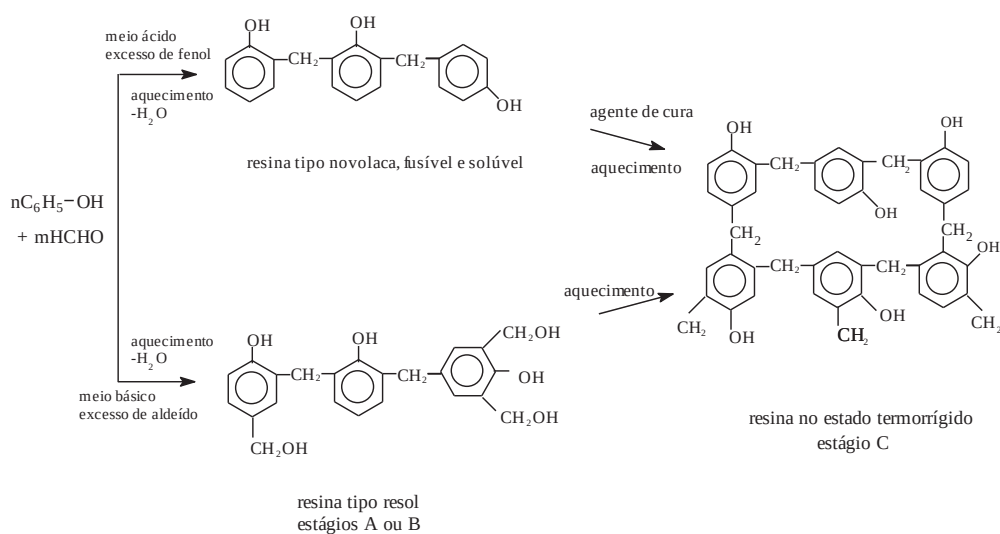


Figura 2.2. Estágios de formação da resina fenólica (OISHI, 2008).

A resina de estágio A é um polímero de baixo peso molecular, completamente solúvel em solução alcalina. A resina de estágio B é um polímero preferencialmente de maior peso molecular, com um pequeno número de ligações cruzadas entre as cadeias. Os dois estágios podem ocorrer tanto em resinas do tipo resol quanto nas do tipo novolaca, porém, para resinas do tipo resol estes estágios são geralmente denominados como “resitol” (OISHI, 2008). Quando resfriadas, as resinas tornam-se duras e quebradiças.

Um aumento excessivo das ligações cruzadas pode surgir se aquecidas a temperaturas mais elevadas (~180 °C) formando um sólido rígido, infusível e insolúvel, atingindo o estágio final de polimerização (cura), chamado estágio C. O estudo cinético da reação para a formação de resinas fenólicas é complexo devido à necessidade de um controle da temperatura de reação, do tipo e quantidade do catalisador a ser utilizado e da razão molar entre o fenol e o formaldeído (OISHI, 2008). Quando nanoreforços são adicionados a estas resinas, este estudo torna-se ainda mais complexo.

Para a resina fenólica do tipo resol não há a necessidade da utilização de catalisadores químicos para polimerização completa, pois o aquecimento é suficiente para finalizar a reação de cura desta resina. Porém, para as do tipo novolaca, além do aquecimento há a necessidade da utilização de aproximadamente 9,5% (p/p) de hexametilenotetramina (HMTA) como agente de cura, fornecendo as pontes metilênicas necessárias à polimerização (OISHI, 2008). A natureza química do fenol e formaldeído utilizados, o tipo e a quantidade de catalisador, tempo e temperatura de reação representam um papel importante na definição das características da resina fenólica. Este controle determina a moldabilidade do produto durante o processamento e a confiabilidade de que após seu processamento este tenha se convertido em um material duro, não reversível e durável (OISHI, 2008).

A utilização de nanotubos de carbono com resina fenólica vem sendo cada dia mais pesquisada, devido ao grande potencial que poderá ser gerado a partir deste novo compósito. Um dos estudos que vem sendo realizado visando à aplicabilidade da resina fenólica reforçada com CNT consiste na utilização de nanotubos em estruturas aeroespaciais, uma vez que quando adicionados a outros materiais, os CNT contribuem para a melhoria das condições térmicas, elétricas e de blindagem eletromagnética do compósito (PAOLA, 2007).

Vários estudos relatam ganhos significativos no desempenho mecânico da resina fenólica curada quando é adicionado CNT (MONTAZERI, JAVADPOU, TCHARKHTCHI, MOHAJERI, 2010; MA, MO, TANG, KIM, 2010; MUTLU, ELDOGAN, FINDIK, 2006). Nestes estudos, foi verificado um aumento de até 62,6% na tensão à ruptura e 26,5% no módulo de elasticidade quando teores de até 1% em massa de CNT são adicionados a esta resina. Entretanto, outros estudos mostram que a melhora do desempenho mecânico proveniente da adição de nanotubos de carbono em matrizes termorrígidas não é significativa (CHEN, XU, YU, 2006; CHEN et al, 2007; YI et al, 2006). O mesmo tipo de comportamento vem sendo observado quanto ao desempenho tribológico de resinas fenólicas reforçadas com nanotubos de carbono (LIANG et al, 2009). Desta forma, um estudo sistemático quanto à melhoria do desempenho mecânico, assim como dos desempenhos térmicos e elétricos para este tipo de resina reforçada com nanotubos de carbono se faz necessário.

2.3. Nanotubos de Carbono

Os CNT foram observados pela primeira vez, por Sumio Iijima em 1991, durante os estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados num equipamento de descarga elétrica para a síntese de fulerenos. Inicialmente, foram denominados como “buckytubes”. Atualmente, a denominação mais utilizada é nanotubos de carbono (KOTSILKOVA, 2010; VALENTINIA, BIAGIOTTIA, KENNYA, SANTUCCIB, 2003; ASHRAFI, HUBERT, VENGALLATORE, 2006; ESAWI, SALEM, HUSSEIN, RAMADAN, 2009).

Os CNT apresentam propriedades únicas, devido à sua combinação de dimensões, estrutura e topologia. Sua constituição básica ocorre como no grafite, ou seja, há a presença de ligações covalentes entre carbonos sp^2 . Espera-se que para nanotubos livres de defeitos a resistência à tração seja superior a 300 GPa, ou seja, entre 10 a 100 vezes maior que os valores encontrados para o aço, mas com 1/6 de seu peso. Os CNT destacam-se também como excelentes condutores de calor, portanto, apresentam ótimas propriedades térmicas. Outro aspecto interessante é que os nanotubos possuem formato similar ao de agulhas e, como todos os objetos pontiagudos, emitem elétrons com facilidade (ESAWI,

SALEM, HUSSEIN, RAMADAN, 2009; PAUL, ROBESON, 2008; BAC et al, 2001; MORANT, 2006).

Os nanotubos de carbono são definidos por átomos de carbono dispostos em camadas planas, semelhantes a lâminas, sobrepostas umas às outras. Sua estrutura assemelha-se a “tela de um galinheiro”, ou seja, uma rede formada por inúmeros hexágonos em cujos vértices se encontram os átomos de carbono (MORANT, 2006). Pode-se ainda definir um nanotubo de carbono como um cilindro muito longo formado por uma folha de grafite enrolada, ou seja, uma rede de átomos de carbono sp^2 , na forma hexagonal com diâmetros na ordem de nanômetros e comprimentos na ordem de micrometros, como pode ser observado na Figura 2.3 (GE et al, 2008; SCHNITZLER, ZARBIN, 2008; ODOM, HUANG, KIM, LIEBER, 2000; COX, HILL, 2008).

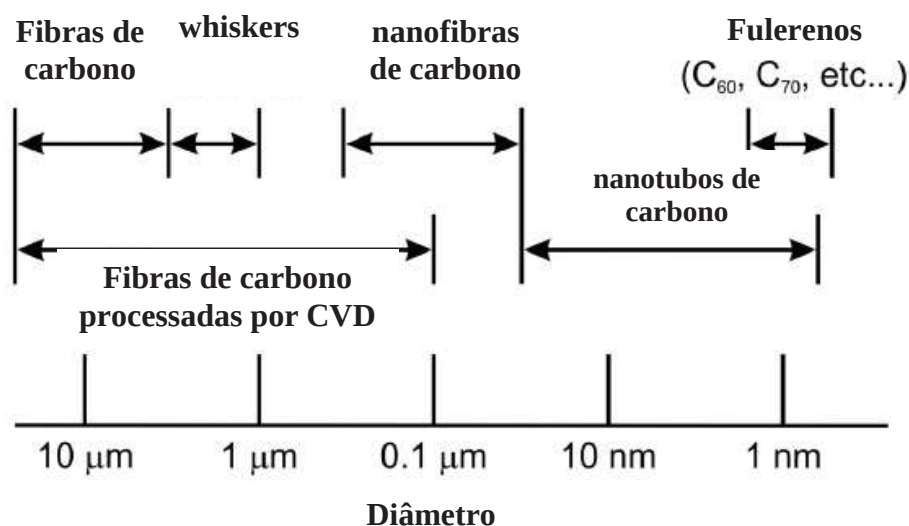


Figura 2.3. Diâmetros comparativos entre diversos materiais carbonosos fibrosos (ODOM, HUANG, KIM, LIEBER, 2000).

Do ponto de vista estrutural, há dois tipos de CNT que podem apresentar elevada perfeição: os SWCNT, que podem ser considerados como uma única folha de grafite enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico (Figura 2.4a) e os MWCNT que consistem em folhas de grafite enroladas, constituindo vários cilindros concêntricos (Figura 2.4b), espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro. Os cilindros de carbono podem ser

encontrados com pontas fechadas ou abertas (LILLEHEI, PARK, ROUSE, SIOCHI, 2002; OLEK et al, 2004; VISWANATHAN et al, 2003).

Devido ao avanço tecnológico e ao consequente aperfeiçoamento dos processos de produção, atualmente já é possível controlar o número de camadas ou paredes provenientes do processo de obtenção dos CNT, sendo possível o desenvolvimento de nanotubos de paredes duplas (*DWCNT*) e de paredes triplas (*TWCNT*). Tal fato é de grande relevância, pois as propriedades das nanoestruturas podem mudar, de acordo com a quantidade de camadas existentes neste nanoreforço (LILLEHEI, PARK, ROUSE, SIOCHI, 2002; OLEK et al, 2004; VISWANATHAN et al, 2003).

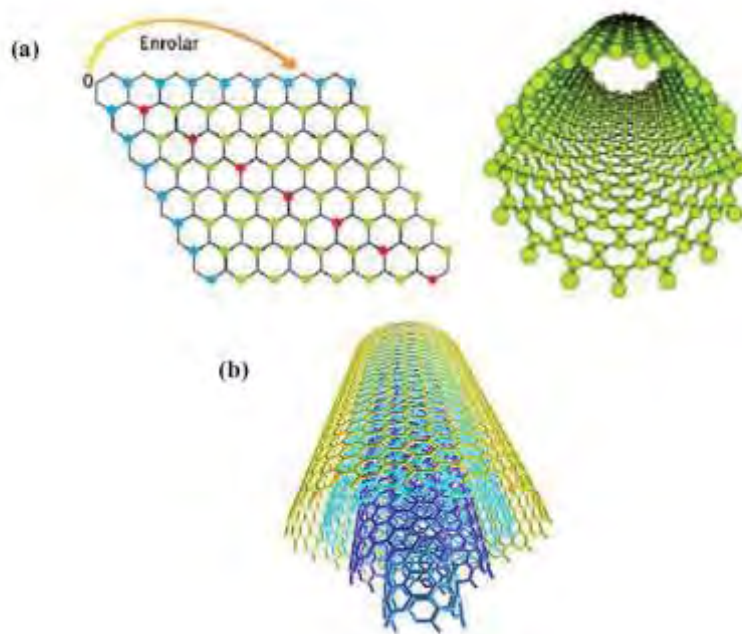


Figura 2.4. Estruturas provenientes de nanotubos de carbono: (a) SWCNT; (b) MWCNT (MORANT, 2006).

Um SWCNT pode ser considerado uma simples folha de grafite enrolada, formando um cilindro, sendo este constituído por átomos de carbono formando uma rede hexagonal com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. No grafite, as ligações entre as camadas são do tipo van der Waals, sendo a distância entre elas da ordem de 0,34 nm. Tais nanoestruturas podem ser fechadas em seus extremos com hemisférios de fulerenos e apresentam características físicas de

sólidos e, portanto, podem ser consideradas como cristais e não como espécies moleculares. Observações experimentais indicam que os diâmetros dos SWCNT variam entre 0,8 nm e 2 nm, e seus comprimentos atingem alguns micrômetros (MORANT, 2006).

Para a obtenção de um nanotubo, o processo de dobrar uma folha de grafite, pode ser realizado ao longo de diversas direções, podendo originar estruturas com diferentes diâmetros e simetrias. Desta forma, tais nanoestruturas são definidas por um vetor e ângulo quiral. O vetor quiral pode ser expresso em termos dos vetores a_1 e a_2 como também apresentado por (HU, RUCKENSTEIN, 2004):

$$C_h = na_1 + ma_2. \quad (\text{eq. 2.1})$$

Onde: n e m são números inteiros (índices de Hamada).

O ângulo quiral θ pode ser definido como o ângulo entre os vetores C_h e a_1 (Figura 2.5), podendo seu valor variar entre 0° e 30° . Logo, tem-se 3 situações para o valor de θ (Figura 2.6):

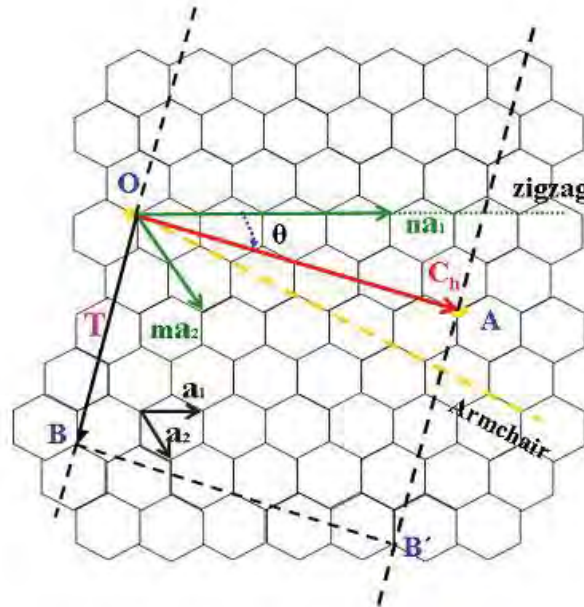


Figura 2.5. Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite, determinando o vetor quiral C_h (MORANT, 2006).

- a) Para $\theta = 0$, $m = 0$. Logo, tem-se um nanotubo $(n, 0)$, os quais são conhecidos *por zig-zag*;
- b) Para $\theta = 30^\circ$, $m = n$. Logo, tem-se um nanotubo (n, n) , os quais são conhecidos *por armchair*.
- c) Para $0 < \theta < 30^\circ$, $n \neq m \neq 0$. Logo, tem-se um nanotubo (n, m) , os quais são conhecidos como *quirais*.

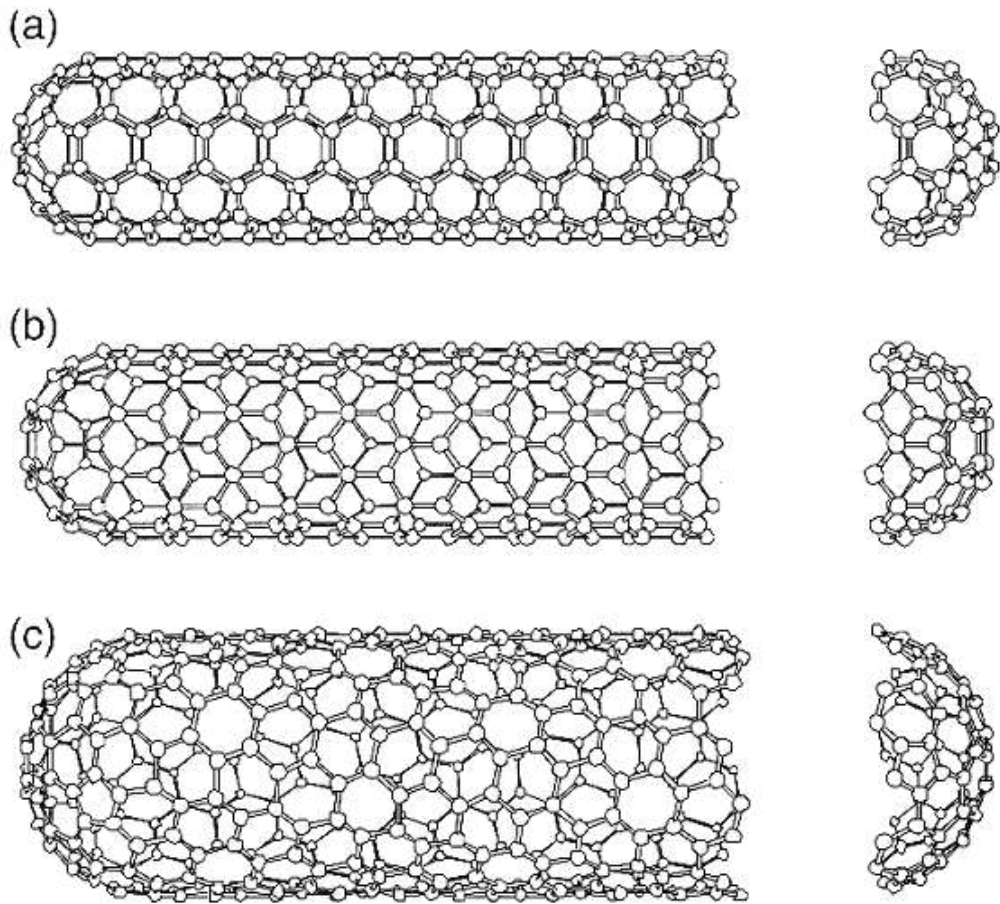


Figura 2.6. Geometria para os SWCNT: (a) *armchair*; (b) *zig-zag* e (c) *quiral* (MORANT, 2006; HU, RUCKENSTEIN, 2004).

Uma vez conhecidos os números inteiros (n, m) , o diâmetro dos tubos d e o ângulo quiral θ podem ser determinados a partir das equações 2.2 e 2.3, respectivamente (MORANT, 2006; HU, RUCKENSTEIN, 2004).

$$d = C_h / \pi = [(3a_{C-C})^{1/2} (n^2 + nm + m^2)^{1/2}] / \pi. \quad (\text{eq. 2.2})$$

$$\theta = \text{tg}^{-1} [(3m)^{1/2} / (m + 2n)]. \quad (\text{eq. 2.3})$$

Onde a_{C-C} é a distância entre 2 átomos de carbono, sendo esta de 1,421 Å.

Além do vetor quiral, é necessário o conhecimento do vetor translação T_t , cuja direção é paralela ao eixo do tubo e normal a C_h . O vetor T_t define a célula unitária de um nanotubo unidimensional, que pode ser definido pela Equação 2.4 (MORANT, 2006):

$$T_t = [(2m + n) a_1 - (2n + m) a_2] / d_R \quad (\text{eq. 2.4})$$

Onde seu módulo é dado pela Equação 2.5:

$$T_t = (3C_h)^{1/2} / d_R \quad (\text{eq. 2.5})$$

Como o comprimento do vetor quiral C_h é obtido a partir da equação 2.6, o d_R pode ser definido pela seguinte relação (MORANT, 2006; HU, RUCKENSTEIN, 2004):

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } n-m \text{ não é múltiplo de } 3d. \\ 3d, & \text{se } n-m \text{ é múltiplo de } 3d. \end{cases} \quad (\text{eq. 2.6})$$

Onde d_R é o máximo comum divisor de n e m .

Logo, o número de hexágonos N , por célula unitária de um nanotubo quiral definido pelos vetores ortogonais T_t e C_h , resulta em (MORANT, 2006; HU, RUCKENSTEIN, 2004):

$$N = 2(n^2 + nm + m^2) / d_R \quad (\text{eq. 2.7})$$

Os nanotubos de carbono, especialmente os SWCNT, apresentam excelentes propriedades eletrônicas que são influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, pois a forma com que a folha de grafeno é enrolada influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas. Em termos dos índices (n, m) , um nanotubo é metálico quando $n-m$ é múltiplo de 3, caso contrário é semicondutor. Todos os nanotubos *armchair* são metálicos, enquanto que os zig-zag e quiral podem ser metálicos ou semicondutores (MORANT, 2006; HU, RUCKENSTEIN, 2004).

Nos MWCNT, a distância de separação entre suas camadas geralmente é da ordem de 0,34 nm, sendo 3-5% maior que o espaçamento entre as camadas de grafite, ou seja, de aproximadamente 0,339 nm. Tal diferença é atribuída às forças de van der Waals entre as camadas de grafite e a curvatura dos tubos. Os MWCNT apresentam diâmetros externos que podem variar de 2 – 100 nm, diâmetros internos da ordem de 1 a 10 nm e comprimentos que podem chegar a vários micrometros. Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais com elevada razão de aspecto (MORANT, 2006; HU, RUCKENSTEIN, 2004).

A partir de dados experimentais disponíveis em literatura, foi demonstrado que os MWCNT podem suportar uma densidade de corrente elétrica cerca de 1000 vezes maior quando comparada às densidades suportadas pelo cobre. Outra propriedade que merece destaque consiste em sua elevada condutividade térmica ao longo do eixo longitudinal do nanotubo. Neste caso, estima-se que possam ser alcançados valores da ordem de 6000 W/mK, ou seja, muito superiores aos valores encontrados para o cobre, sendo este em média de 385 W/mK. Quando adicionados a matrizes poliméricas, pode ser observado um aumento da condutividade térmica em até 125% (MORANT, 2006; HU, RUCKENSTEIN, 2004).

2.4. Técnicas de dispersão de CNT em matrizes poliméricas

Devido à presença de interações de van der Waals, naturalmente os CNT apresentam a tendência de se aglomerarem em uma estrutura, na maioria das vezes, hexagonal (HU, RUCKENSTEIN, 2004; JUNRONG, GROSSIORD, KONIG, LOOS, 2007; HAM, CHOI,

CHUNG, 2005; ZHAO, BULDUM, HAN, LU, 2002). A estrutura gráfica cilíndrica, quando não se encontra funcionalizada, fornece fatores adicionais que dificultam a dispersão dos CNT tanto em soluções quanto em matrizes poliméricas (HU, RUCKENSTEIN, 2004; JUNRONG, GROSSIORD, KONIG, LOOS, 2007; HAM, CHOI, CHUNG, 2005; ZHAO, BULDUM, HAN, LU, 2002). Na maioria dos casos, as propriedades resultantes de compósitos formados por aglomerações de nanotubos de carbono são inferiores às encontradas para compósitos processados com nanotubos de carbono bem dispersos, onde pode ser detectada a presença de nanotubos individuais. Por exemplo, a “percolação” elétrica de um determinado compósito nanoestruturado decresce com o aumento de aglomerações e/ou diminuição da dispersão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica (XIE et al, 2005; XIE, MAI, ZHOU, 2005; VAISMAN, MAROM, WAGNER, 2006; VAISMAN, MAROM, WAGNER, 2006b; SHEN et al, 2005). Este mesmo resultado vem sendo reportado pela literatura no que diz respeito ao desempenho mecânico de compósitos nanoestruturados (MOVIA, CANTO, GIORDANI, 2009; MATARREDONA et al, 2003).

Nestes últimos anos, diversas técnicas de dispersão vêm sendo desenvolvidas envolvendo desde a utilização de modificados químicos até simples processos de mistura mecânica; (BATTISTI, SKORDOS, 2009; MATARREDONA et al, 2003). Este trabalho utilizou duas técnicas de dispersão sendo elas: ultrasonificação e dispersão mecânica por calandragem, sendo estas apresentadas a seguir.

2.4.1. Dispersão por ultrasonificação

A dispersão por ultrasonificação consiste em um dos processos mais utilizados atualmente para dispersar nanotubos de carbono em matrizes poliméricas, principalmente em se tratando de matrizes termorrígidas. Este processo consiste na utilização de uma ponteira ultrassônica posicionada no interior do material a ser disperso. Este processo pode ser realizado diretamente na amostra polimérica no estado líquido tendo em seu interior os nanotubos de carbono ou previamente em uma solução contendo um solvente apropriado ou solução aquosa com os nanotubos de carbono (MIGLIETTA, RAMETTA, DI FRANCA, 2006; CHEN et al, 2007; DAI, MAU, 2000).

Como vantagens deste processo podem ser citadas: quando utilizada uma frequência apropriada, o processo pode ser realizado em poucos minutos; de fácil execução; baixo custo e em muitos casos, permite uma boa dispersão de CNT mesmo quando a amostra é deixada em repouso por vários meses (MIGLIETTA, RAMETTA, DI FRANCIA, 2006; MOORE et al, 2003; SU et al; 2009). Entretanto, este processo apresenta como desvantagens: elevadas potências podem mudar a estrutura e as características iniciais do polímero, quando este é utilizado diretamente na ponteira ultrassônica pode resultar em superaquecimento da matriz polimérica e/ou solventes orgânicos e elevadas potências associadas a tempos prolongados de permanência no ultrassom pode resultar na quebra dos CNT ou na desordem de sua estrutura gráfica, gerando carbono amorfo (MIGLIETTA, RAMETTA, DI FRANCIA, 2006; SU et al; 2009).

Com o intuito de facilitar o processo de ultrasonificação e torná-lo menos insalubre, a dispersão de nanotubos vem sendo realizada, primeiramente, em solução aquosa, envolvendo a utilização de surfactantes tanto aniônicos quanto catiônicos.

Trabalhos recentes disponíveis em literatura (MIGLIETTA, RAMETTA, DI FRANCIA, 2006; SU et al, 2009; NEPAL, GECKELER, 2006) mostram que, quando utilizado dispersão em meio aquoso, dependendo da natureza e da quantidade de surfactante utilizado, do tempo e da potência aplicada pela ponteira de ultrassom, do pH do meio, etc, este processo pode resultar no sucesso da dispersão ou na deterioração da estrutura dos nanotubos de carbono. Entretanto, quando esta dispersão é realizada de forma adequada, na maioria das vezes ocorre o mecanismo de esfoliação mecânica individual dos nanotubos, com a geração de nanotubos individuais (Figura 2.7). Com este objetivo, o papel do processo de ultrasonificação é promover uma elevada tensão de cisalhamento local, particularmente nas regiões periféricas dos aglomerados de CNT (Figura 2.7b). Nos espaços formados nos terminais dos aglomerados dos CNT, ocorre gradativamente a propagação da absorção do surfactante enquanto a energia ultrassônica é aplicada (Figura 2.7c), promovendo a separação de nanotubos individuais dos aglomerados (Figura 2.7d) (MIGLIETTA, RAMETTA, DI FRANCIA, 2006; MOORE et al, 2003; SU et al, 2009; NEPAL, GECKELER, 2006). O mesmo processo de esfoliação ocorre quando a matriz polimérica é utilizada diretamente no sistema de ultrasonificação (MIGLIETTA,

RAMETTA, DI FRANCIA, 2006; NEPAL, GECKELER, 2006; DOUROUMIS et al, 2007).

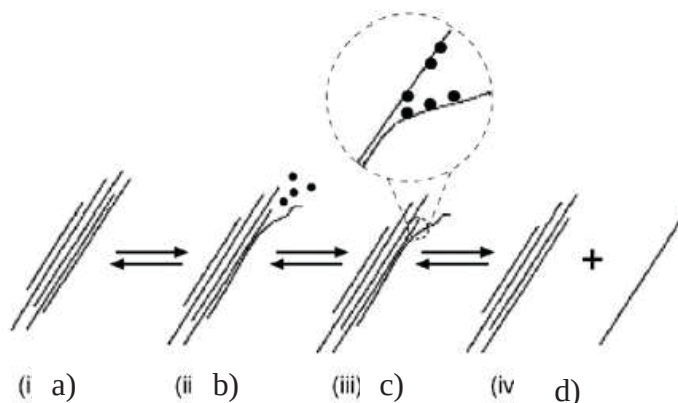


Figura 2.7. Ilustração do processo de esfoliação mecânica em nanotubos de carbono durante o processo de ultrasonificação (NEPAL, GECKELER, 2006).

Como dito anteriormente, os CNT podem ser dispersos quando da utilização de surfactantes, entretanto, é necessário que esta dispersão seja realizada com um equilíbrio elevado de HLB (balanço hidrofílico-lifofílico). Este método não covalente vem sendo utilizado tanto quando da aplicação de partículas orgânicas quanto inorgânicas em solução aquosa (NEPAL, GECKELER, 2006).

O conhecimento da carga superficial dos nanotubos de carbono é essencial para se entender seu mecanismo de interação entre (absorção) com surfactantes iônicos e, conseqüentemente, prever sobre a estabilidade coloidal da solução de CNT. Com esta finalidade, medidas de potencial zeta são comumente utilizadas, permitindo, desta forma, verificar o quanto negativamente ou positivamente estão carregados os CNT e as mudanças de cargas e pHs na solução aquosa promovidas por diferentes quantidades de surfactante (Figura 2.8).

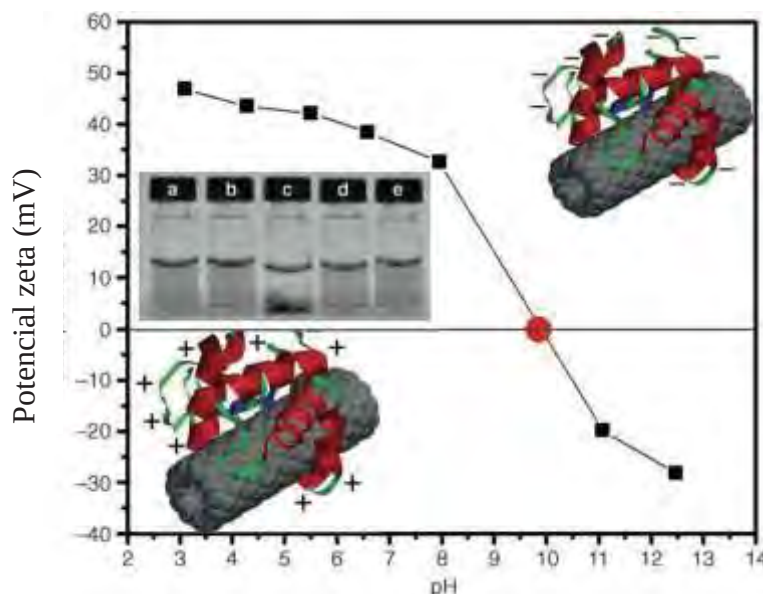


Figura 2.8. Potencial zeta para a solução aquosa contendo CNT em diferentes pHs (GRADY, 2010).

Dentro deste conceito, diversos trabalhos vêm sendo investigados e publicados (NEPAL, GECKELER, 2006; VAISMAN, WAGNER, MAROM, 2010) apresentando o efeito da carga elétrica em sistemas baseados em CNT, revelando que, até o momento, não existe uma conclusão clara de qual sistema de surfactante (catiônico ou aniônico) é o mais indicado para a dispersão dos CNT. De acordo com os resultados encontrados nestes trabalhos, aparentemente o mecanismo de absorção de ambos os sistemas iônicos promovem uma interação eletrostática com a superfície do CNT, sendo este influenciado consideravelmente pelo processo de purificação e funcionalização das paredes do CNT.

Um estudo utilizando SDS (dodecil sulfato de sódio) como surfactante, mostrou a ocorrência de uma estrutura hemicilíndrica do surfactante na superfície gráfica do CNT mostrando, ainda, a formação de um alinhamento do eixo de simetria gráfico do nanotubo (Figura 2.9) (VAISMAN, WAGNER, MAROM, 2010). Em analogia ao modelo de absorção epitaxial do grafite, um mecanismo de absorção nas paredes do CNT (grafeno) foi sugerido como um processo de auto-reorganização específica das moléculas do surfactante. Enquanto que trabalhos anteriores sugerem a formação de micelas cilíndricas de SDS ao redor do CNT (Figura 2.9a) (SU et al, 2009; NEPAL, GECKELER, 2006), hélices ou dupla hélices (Figura 2.9b) (DOUROUMIS et al, 2007), assim como absorção hemimicelar do surfactante (GRADY, 2010), um estudo recente sugere uma absorção mais

randômica na estrutura sem a existência de um arranjo preferencial (grupos cabeça ou calda) sendo este o responsável pela estabilização da dispersão (Figura 2.10c) (VAISMAN, WAGNER, MAROM, 2006).

Dentre os surfactantes iônicos disponíveis, o SDS e o dodecil-benzeno- sulfonato de sódio (NaDDBS) são os mais utilizados pela literatura com o objetivo de diminuir a tendência a agregação dos CNT em água. Esta escolha encontra-se baseada no efeito gerado pela presença de anéis benzênicos ao longo da estrutura destes surfactantes sendo este eficiente para a dispersão dos CNT (VAISMAM, WAGNER, MAROM, 2006).

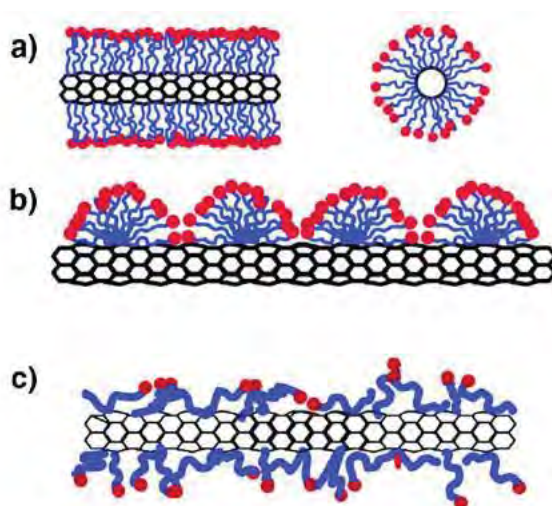


Figura 2.9. Ilustração dos atuais modelos que explicam a interação do surfactante SDS com CNT: a) micelas cilíndricas; b) hélices ou dupla hélices; c) randômica (VAISMAN, WAGNER, MAROM, 2006).

As interações dos anéis benzênicos existentes nestes surfactantes com a superfície do CNT aumentam a razão de absorção dos surfactantes. Entretanto, foi verificado que não somente a estrutura benzênica, mas também estruturas naftalênicas (anéis saturados) podem promover esta melhora de afinidade entre o surfactante e o CNT (VAISMAN, WAGNER, MAROM, 2006).

Nanotubos de carbono também podem ser dispersos em soluções orgânicas contendo surfactantes, entretanto, limitados trabalhos de pesquisa vem sendo realizados nesta área. O principal motivo para isso encontra-se no fato da imersão dos nanotubos de carbono em solventes como a dimetilformamida ou dimetilacetamida (solventes mais apropriados

devido a promoverem maior interação com os CNT), resultarem em danos à sua estrutura granítica (VAISMAN, WAGNER, MAROM, 2006).

Entretanto, em algumas condições controladas, é possível a realização deste tipo de dispersão. Para a produção de compósitos nanoestruturados de resina epóxi com CNT utilizando esta metodologia, por exemplo, foi constatada uma apropriada dispersão utilizando acetona com a adição de um surfactante não-iônico de lauril-polyoxietileno-8 (VAISMAN, WAGNER, MAROM, 2006). Este procedimento gerou um compósito nanoestruturado com melhores propriedades termo-mecânicas quando comparados a resina pura.

2.4.2. Dispersão mecânica

Assim como ocorre com a dispersão ultrassônica, a dispersão mecânica também vem sendo muito utilizada nestes últimos anos. Este processo consiste na mistura e dispersão mecânica dos CNT diretamente na matriz polimérica (CARBALLEIRA, 2010; NEPAL, GECKELER, 2006; VAISMAN, WAGNER, MAROM, 2006). Com esta finalidade, vários tipos de misturadores especiais vêm sendo projetados, visando realizar uma mistura homogênea de forma a ocasionar a esfoleação e dispersão dos CNT sem danificá-los.

Durante este processo, tanto a temperatura quanto a presença de vácuo podem ser controlados. Uma vez que as forças de cisalhamento resultantes do movimento do disco do misturador é a responsável pela dispersão, mas também pela possível quebra dos CNT, a velocidade, assim como o tempo de permanência do material, deve ser devidamente controlada (Figura 2.10).

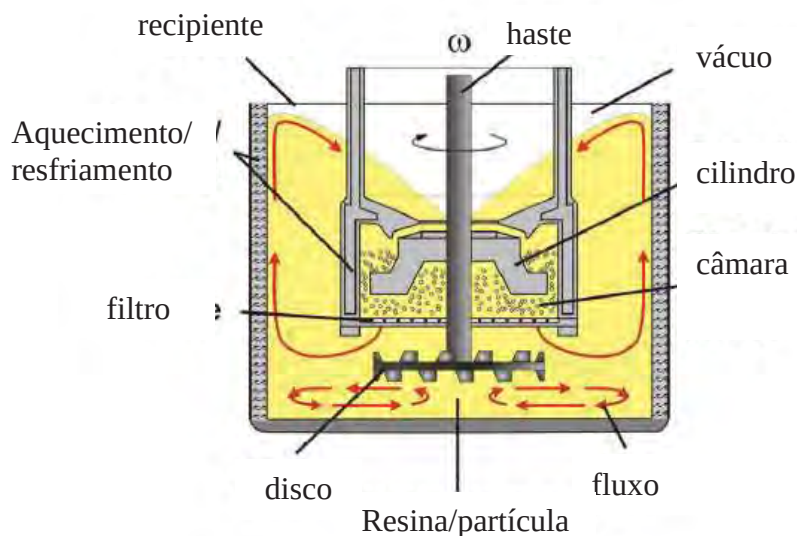


Figura 2.10. Sistema misturador utilizado para a dispersão de nanopartículas (CARBALLEIRA, 2010).

Um sistema de calandragem envolvendo 3 rolos (TRC) foi desenvolvido em 1830 por Edwin Chaffe e Charles Goodyear nos Estados Unidos com o intuito de melhorar a mistura de aditivos na borracha. Nestes últimos anos, este sistema vem sendo modificado e aprimorado de forma a permitir trabalhos envolvendo distâncias nanométricas entre os rolos do sistema.

A Figura 2.11 apresenta uma ilustração de como este sistema funciona. Como pode ser observado, devido às pequenas distâncias entre os rolos associado a baixas velocidades de trabalho, é possível a realização de uma mistura homogênea, com um perfil reológico adequado para favorecer uma boa dispersão de partículas nanométricas no interior de resinas termorrígidas.

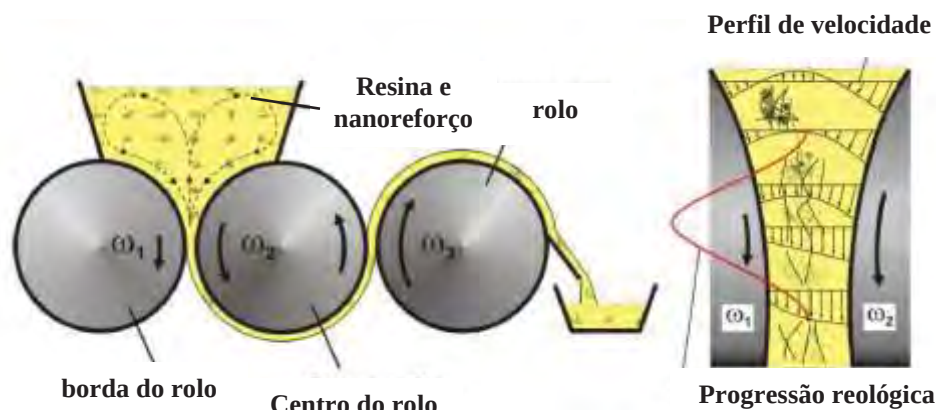


Figura 2.11. Sistema de calandragem, diagrama esquemático e princípio de trabalho (CARBALLEIRA, 2010).

O sistema TRC é constituído de três cilindros paralelos fabricados em material cerâmico com superfícies perfeitamente polidas, onde as distâncias entre eles, assim como a velocidade de trabalho, podem ser independentemente definidas em cada caso. A mínima distância que pode ser ajustada com precisão entre estes cilindros é de 5 μm .

A mistura a ser dispersa é inicialmente colocada no sistema de alimentação localizado entre os dois primeiros cilindros e, posteriormente, a velocidade de trabalho é ajustada de forma gradativa, de forma a produzir um aumento também gradativo nas forças de cisalhamento, permitindo a separação dos nanotubos com sua posterior dispersão. Tanto a distância entre os cilindros quanto a velocidade de rotação a ser utilizada são dependentes da natureza reológica da mistura, da temperatura de processamento e da quantidade de nanotubos adicionada à resina.

Após passar pelo último cilindro, o material disperso é transferido para um recipiente, como ilustrado na Figura 2.11.

2.5. Propriedades Térmicas e Reológicas

A polimerização ou a cura da resina é um processo bastante complexo e pode ser definida como uma mudança nas propriedades de uma determinada formulação resina/endurecedor, irreversivelmente, por intermédio de reação química, usualmente acompanhada pela ação de calor e sob condições variadas de pressão e vácuo (VAISMAN,

WAGNER, MAROM, 2006; HUANG, AHIR, TERENCEV, 2006; WU, CHUNG, 2004; SANDLER et al, 2003; XIE et al, 2005). A gelificação e a vitrificação são os dois fenômenos macroscópicos mais importantes que ocorrem durante a cura de sistemas termorrígidos (HUANG, AHIR, TERENCEV, 2006; LEBRUN, DENAULT, 2010; KIM et al, 2006).

A gelificação corresponde à formação incipiente de uma rede de peso molecular infinita, onde a viscosidade à taxa de cisalhamento igual a zero também torna-se infinita, dando origem ao comportamento viscoelástico do fluido. O sistema passa de um líquido viscoso a um gel elástico (HUANG, AHIR, TERENCEV, 2006). O aumento na viscosidade da formulação delimita seu processamento, fazendo com que a morfologia seja congelada. Após a gelificação, o processo de cura continua lentamente, porque a mobilidade do sistema fica bastante restrita devido ao aumento de ligações cruzadas. Esse aumento ocasiona um incremento na temperatura de transição vítrea e nas propriedades mecânicas do material (HUANG, AHIR, TERENCEV, 2006).

A vitrificação é a formação de um sólido vítreo a partir de um monômero, ou seja, consiste de um processo pelo qual a reação química é resfriada durante o ciclo de cura, sendo que a resina não atinge o estado de cura total (HUANG, AHIR, TERENCEV, 2006).

O entendimento do mecanismo e da taxa (cinética de cura) associado ao comportamento reológico é necessário para que seja compreendida a relação existente entre o processamento, a morfologia, as propriedades e a durabilidade do termorrígido puro e, por consequência, do compósito final (WU, CHUNG, 2004).

A técnica mais utilizada no estudo do comportamento cinético de resinas termorrígidas é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Por meio desta técnica podem-se observar perfis de cura de sistemas reagentes, temperatura de transição vítrea e a determinação das melhores condições de preparação de amostras.

Durante o decorrer da reação de cura a resina altera o seu comportamento reológico. No caso de termorrígidos, o comportamento cinético da reação de cura ocorre concomitantemente às alterações na sua reologia, sendo comum denominar o fenômeno de comportamento reocinético (HUANG, AHIR, TERENCEV, 2006). Inicialmente, esse comportamento é caracterizado pelo predomínio de uma queda na viscosidade, devido ao

aumento da temperatura interna da formulação, causado pelo caráter exotérmico da reação. Ao mesmo tempo tem início o aumento do seu peso molecular, provocando um aumento na viscosidade, pois a reticulação começa a ocorrer. Esta reticulação pode ainda ser influenciada pela presença de nanopartículas, entretanto, este comportamento ainda não é bem compreendido pela literatura científica. A curva então se inverte, pois começa a predominar o aumento da viscosidade devido ao aumento do peso molecular (HUANG, AHIR, TARENTJEV, 2006). Portanto, o conhecimento do comportamento reocinético é de suma importância no estabelecimento de ciclos de cura destinados ao processamento de compósitos, pois a partir dele é que se determinará em quais etapas do processo de polimerização se aplicará pressão e aumento de temperatura (HUANG, AHIR, TARENTJEV, 2006). Nas curvas de DSC a taxa de geração de calor exibe um máximo ou um mínimo, dependendo de como os termopares foram colocados no aparelho, quando plotada em função do tempo, e a taxa de reação, que é proporcional à taxa de geração de calor, também passa por um máximo ou um mínimo, e decresce com o tempo. Deve-se considerar, então, que o fluxo de calor relativo à linha base do instrumento é proporcional à taxa de reação ou à conversão $d\alpha/dt$ (WU, CHUNG, 2004).

Todo estudo cinético inicia-se com a equação básica que relaciona a taxa de conversão $d\alpha/dt$ à temperatura constante, com a concentração de algum reagente $f(\alpha)$ por meio da constante de velocidade k do sistema, como descrito pela equação 2.8 (WU, CHUNG, 2004):

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = k \cdot f(\alpha) \quad (\text{eq. 2.8})$$

De acordo com o mecanismo que a reação de cura de termorrígidos obedece, pode-se dividi-la em duas categorias gerais: ordem n ou *autocatalítica*. Deve-se mencionar que a cura não é limitada necessariamente apenas por uma única reação química. Assim, a cinética química pode obedecer a uma ou a ambas as ordens de reação simultaneamente, dependendo da região de estudo escolhida no gráfico isotérmico (WU, CHUNG, 2004).

Para sistemas termorrígidos que seguem a cinética de ordem n , a taxa de conversão é função da concentração do reagente que é consumido no decorrer da reação (2.9):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (\text{eq. 2.9})$$

onde α é a concentração fracionária dos reagentes consumidos depois do tempo t (α é também o grau de conversão) e n é a ordem da reação.

As reações de cura de termorrígidos, que são autocatalíticas, são caracterizadas por apresentarem um máximo na taxa de reação entre 30 a 40% da reação total de cura e a taxa depende das concentrações de moléculas formadas a partir da reação, apresentada na equação 2.10, que a aceleram agindo, portanto, como autocatalisadores (WU, CHUNG, 2004). Nesse caso:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (\text{eq. 2.10})$$

onde m também é ordem da reação e $(m + n)$ é a ordem total da reação.

Como a força motriz da reação de cura da maioria das resinas termorrígidas é a temperatura, pode-se considerar que ela ocorre segundo a equação de Arrhenius (eq. 2.11) (WU, CHUNG, 2004):

$$k = Ae^{(-E/RT)} \quad (\text{eq. 2.11}),$$

onde:

k = constante de velocidade da reação na temperatura T (s^{-1});

E = energia de ativação (J/mol);

R = constante dos gases (8,314 J/K.mol);

T = temperatura absoluta (K), e

A = fator pré-exponencial ou de frequência (s^{-1}).

Portanto, a velocidade da reação aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura. Na prática, o curso das reações de cura da maioria dos sistemas termorrígidos pode ser adequadamente descrito em termos desses modelos cinéticos simples. Assim,

pode-se concluir que as reações químicas de cura são basicamente controladas pela taxa de cura (WU, CHUNG, 2004).

Provavelmente, o sistema termorrígido mais estudado por técnicas termoanalíticas é a reação entre os grupos epóxi e amina, e os reagentes considerados como sistema referência para descrever tal reação são: diglicidil éter do bisfenol-A e o m-fenilenodiamina (mPDA). Um aspecto peculiar da reação epóxi-amina é que esta não possui uma ordem de reação determinada, ou seja, esta pode tanto seguir a cinética de ordem n como a autocatalítica (WU, CHUNG, 2004).

Considerando-se o exposto, na área de compósitos estruturais, a técnica de DSC tem sido muito utilizada para a determinação de transições vítreas, ponto de fusão, etc., bem como no estudo da cinética de polimerização da matriz impregnante das fibras de reforço. Este ponto é fundamental no processamento de pré-impregnados, pois é a cinética de cura que vai delinear o ciclo de cura a ser utilizado, ou seja, quais são as rampas de temperatura isotérmicas e pressão que devem ser atingidas na fabricação do compósito.

Existem dois métodos de análise térmica por DSC que permitem o estudo da cinética de cura: os métodos dinâmicos e os métodos isotérmicos (WU, CHUNG, 2004). Estes dois métodos podem ser divididos segundo o diagrama mostrado na Figura 2.12.

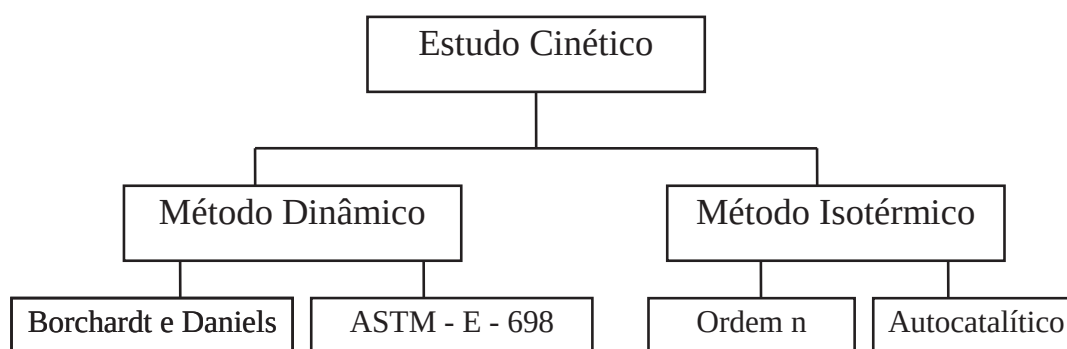


Figura 2.12: Diagrama dos métodos utilizados no estudo cinético de cura.

Métodos Dinâmicos

O método dinâmico oferece um rápido e aproximado estudo da cinética de cura da reação e, como foi visto no diagrama da Figura 2.12, divide-se em dois: o método de Borchardt e Daniels e o método ASTM-E-698 (WU, CHUNG, 2004).

Método de Borchardt e Daniels

O método de Borchardt e Daniels permite calcular a energia de ativação, E , o fator pré-exponencial, A , o calor de reação, ΔH , a ordem de reação, n , e a constante de velocidade de reação, k , de uma única varredura dinâmica de DSC (WU, CHUNG, 2004).

Esta técnica foi originalmente descrita por Borchardt e Daniels para soluções e foi subsequentelemente refinada por outros pesquisadores como, por exemplo, Barret (WU, CHUNG, 2004). Este método assume que a reação obedece à equação 2.12:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1 - \alpha)^n \quad (\text{eq. 2.12})$$

onde: $d\alpha/dt$ é a taxa de reação (s^{-1});

α é a taxa de conversão (adimensional);

$k(T)$ é a constante de velocidade da reação na temperatura T (s^{-1}); e

n é a ordem da reação (adimensional).

Portanto, o método assume que a reação obedece à cinética de ordem n e que a constante de velocidade $k(T)$, depende da temperatura seguindo a equação de Arrhenius.

A curva de DSC, apresentada na Figura 2.13, é usada para medir os parâmetros básicos $d\alpha/dt$ e α requeridos para resolver a equação. O método assume que o calor envolvido em um intervalo de tempo de segundos é diretamente proporcional ao número de moles reagidos durante aquele intervalo de tempo (WU, CHUNG, 2004). A taxa de reação é obtida pela divisão do termo dH/dT (calor de reação), a uma temperatura T , pela entalpia total ΔH_0 (equação 2.13):

$$\frac{d\alpha}{dt} = (dH/dt) / \Delta H_0 \quad (\text{eq. 2.13})$$

onde ΔH_0 é a entalpia experimental correspondente a área total do pico ou a entalpia teórica encontrada na literatura.

2. a constante de velocidade de reação depende da temperatura e obedece à equação de Arrhenius; e
3. a reação é de primeira ordem.

O método ASTM é baseado nos cálculos de Ozawa (WU, CHUNG, 2004) e a reação segue a equação 2.15:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) A e^{-E/RT} \quad (\text{eq. 2.15})$$

A integração desta equação gera a equação 2.16:

$$\int_0^{\alpha_p} d\alpha / f(\alpha) = (AE / \beta R) P(E / RT_p) \quad (\text{eq. 2.16})$$

onde: α é a taxa de reação:

T_p é a temperatura de pico máximo ou mínimo;

β é a taxa de aquecimento; e

$P(E/RT)$ é a função P definida por Doyle (WU, CHUNG, 2004).

Método Isotérmico

Utilizando-se o método isotérmico é possível avaliar dois tipos de reações: de ordem n ou de ordem autocatalítica (WU, CHUNG, 2004). Como a constante de velocidade da reação é função da temperatura, os cálculos dos parâmetros cinéticos necessitam de no mínimo três isotermas a temperaturas diferentes. Uma varredura dinâmica deve ser feita para se verificar quais as temperaturas mais adequadas para se fazer as isotermas, além de fornecer o valor do calor de reação total, ΔH_0 necessário aos cálculos. O ensaio deve ser realizado a taxas de aquecimento entre 5 e 10°C/min. As temperaturas das isotermas são selecionadas com intervalos de 10 a 20°C próximas da temperatura inicial de polimerização e da temperatura correspondente ao pico máximo ou mínimo (WU, CHUNG, 2004).

Como já foi dito anteriormente, neste caso consideram-se dois tipos de reações: a de ordem n e a autocatalítica (WU, CHUNG, 2004). O modelo de ordem n assume que a reação segue a equação 2.17:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n, \quad (\text{eq. 2.17})$$

Linearizando a equação, utilizando-se logaritmos, obtém-se a equação 2.18:

$$\log \frac{d\alpha}{dt} = \log k + n \log(1 - \alpha) \quad (\text{eq. 2.18})$$

Portanto, o coeficiente angular da reta será n e o coeficiente linear o $\log k$.

O modelo autocatalítico considera ordens de reação independentes: m e n , como mostrado pela equação 2.19:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (\text{eq. 2.19})$$

Os dois parâmetros $d\alpha/dt$ e α necessários para os cálculos são obtidos das isotermas de DSC. A taxa de reação é obtida pela divisão de dH/dt , em um tempo t , pela entalpia total, ΔH_0 , que é obtido da varredura dinâmica da amostra, obedecendo, portanto, à equação apresentada anteriormente (WU, CHUNG, 2004).

O valor de α é determinado pela medida do calor de reação parcial no tempo t , ΔH_p , dividido pelo calor total da reação isotérmica, ΔH_{iso} , conforme mostra a Figura 2.14 e a equação 2.18.

$$\alpha = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_{iso}} \quad (\text{eq. 2.18})$$

Finalmente, com um mínimo de três isotermas obtêm-se os parâmetros cinéticos E e A de um gráfico de Arrhenius.

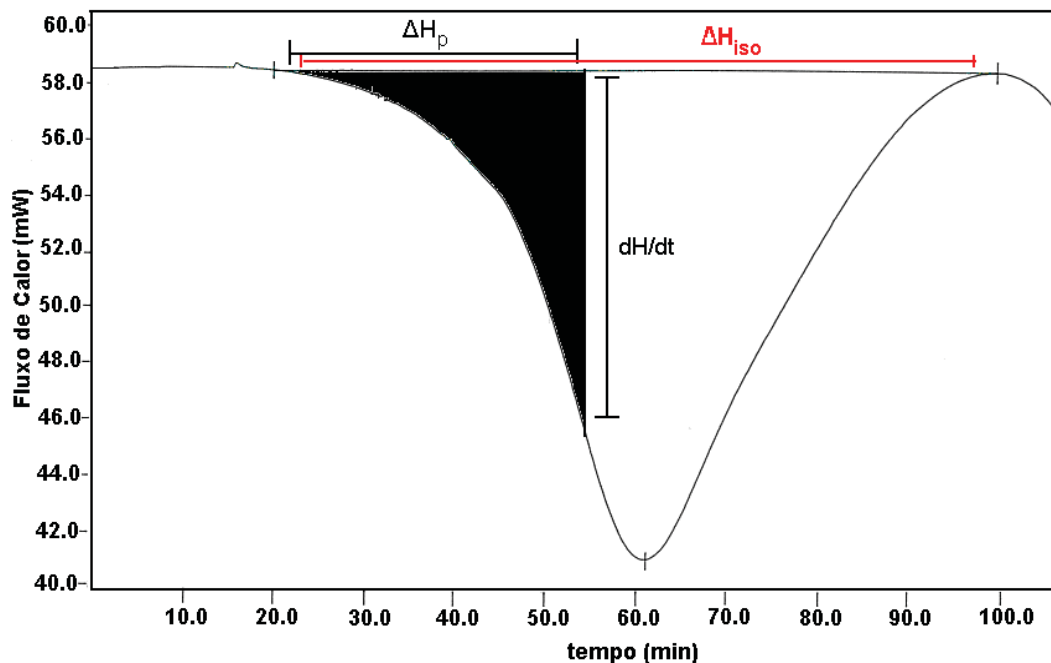


Figura 2.14: Isotherma utilizada para obter os parâmetros cinéticos através do método isotérmico (WU, CHUNG, 2004).

Diferentes metodologias têm sido propostas na literatura para avaliar os parâmetros cinéticos da resina fenólica. Em geral, as expressões cinéticas podem ser fenomenológicas ou mecanísticas. Os modelos fenomenológicos estão relacionados com as características principais da cinética de reação e não levam em consideração as reações individuais, por outro lado, os modelos mecanísticos são obtidos a partir do balanço entre as espécies envolvidas na reação (WU, CHUNG, 2004). Infelizmente, uma completa caracterização das reações químicas dos termorrígidos para a descrição do modelo cinético mecanístico é frequentemente muito difícil de realizar e, conseqüentemente, o modelo fenomenológico é quase sempre preferido. A função $f(\alpha)$ representa os diversos mecanismos de reações descritos na literatura. A Tabela 2.1 apresenta alguns dos principais modelos usados para descrever as reações sendo: modelos de reação homogêneas; de reações autocatalíticas; de reações interfaciais; nucleação e crescimento. A aplicabilidade do modelo pode ser testada tanto na forma diferencial como na forma integral (WU, CHUNG, 2004).

Tabela 2.1. Modelos de avaliação cinética (WU, CHUNG, 2004).

Modelo	F(α)
Modelo de reação homogênea	
Primeira ordem	$(1 - \alpha)$
Ordem n	$(1 - \alpha)^n$
Ordem autocatalítica	$\alpha^m(1 - \alpha)^n$
Modelos de reações interfaciais	
Difusão em uma dimensão ($n = 1/4, 1/3, 1/2, 2$)	$\frac{1}{\alpha} \cdot \alpha^{(1-n)}$
Difusão bidimensional	$\frac{-1}{\ln(1 - \alpha)}$
Cinética de Ginstling-Brounshtein (difusão tridimensional)	$\frac{3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{2[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]}$
Cinética de Jander (difusão tridimensional)	$\left(\frac{3}{2}\right) [(1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1]$
Contração geométrica ($n = 2, 3$)	$n(1 - \alpha)^{\frac{(n-1)}{n}}$
Modelos de nucleação e crescimento	
Nucleação randômica	α
Cinética de Avrami-Erofeev ($n = 1; 1,5; 2; 3; 4$)	$n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}}$

Dos mais diversos modelos existentes o mais simples é o modelo de reações homogêneas, que assume que a reação está ocorrendo simultaneamente em nível molecular através de toda a amostra. Isto pode ser considerado como uma função simplista devido à complexidade das reações de cura. Entretanto, este modelo permite estabelecer uma referência para uma comparação entre análises e, em se tratando de matrizes reforçadas com nanotubos de carbono, a interpretação destes modelos muitas vezes torna-se complexo. Também está incluída na categoria de mecanismos de reação homogênea as reações do tipo autocatalíticas, onde o produto da reação inicial catalisa o processo de reação, acelerando a taxa de reação.

2.6. Propriedades Mecânicas

Como discutido anteriormente, a adição de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas pode ocasionar um efeito benéfico nas propriedades mecânicas do material. Vários grupos de pesquisas vêm provando experimentalmente este argumento (SANDLER et al, 2003; XIE et al, 2005; TAO et al, 2005), de forma que este nanoreforço geralmente ocasiona um aumento no módulo de elasticidade sem acarretar perda na resistência e na tenacidade à fratura destes compósitos nanoestruturados.

As nanopartículas apresentam, em geral, uma elevada área superficial levando a interações interfaciais entre o reforço e a matriz. Esta elevada área superficial, entretanto, pode resultar em interações também entre as nanopartículas por meio de atrações eletrostáticas de forças de van der Waals, formando aglomerados com dimensões micrométricas (LIANG et al, 2009; YE et al, 2007; YE, GONG, LU, LIANG, 2008).

Para se extrair o máximo de benefícios quanto ao desempenho mecânico de compósitos nanoestruturados, as nanopartículas precisam estar homogeneamente dispersas na matriz polimérica, de maneira a aumentar o efeito promovido pelas interações interfaciais permitindo, assim, uma boa transferência das cargas aplicadas da matriz para o nanoreforço. Uma boa dispersão dos nanotubos de carbono também resulta em uma maior uniformidade na distribuição de tensões ao longo de todo o compósito, minimizando a concentração de tensões localizadas (LIANG et al, 2009; YE et al, 2007).

Esta analogia também pode ser realizada para o comportamento quanto à deformação uma vez que, dependendo do nível de interação entre a matriz e os nanotubos de carbono, é esperado que ocorra uma diferença entre os mecanismos de deformação com o estado de dispersão desta nanopartícula. Desta forma, as nanopartículas poderão promover um maior número de falhas e microtrincas na matriz polimérica (YE et al, 2007).

Entretanto, o entendimento dos mecanismos que envolvem o comportamento mecânico de compósitos nanoestruturados não é ainda bem explicado pela literatura científica, uma vez que estes envolvem principalmente deformações plásticas inelásticas, muitas vezes promovendo um ganho na tenacidade à fratura destes materiais. Neste processo, toda a cadeia polimérica ou segmentos desta cadeia é cisalhada uma sobre a outra, promovendo, em parte, o rompimento de algumas cadeias de forma que parte da

energia de deformação aplicada no compósito acaba sendo absorvida. O movimento da cadeia polimérica é ainda influenciado pela densidade das ligações cruzadas, ou seja, pela ductibilidade da matriz.

Na maioria dos casos, regiões preferenciais de cisalhamento são criadas em localizações da amostra onde existe algum tipo de restrição da deformação da matriz. Estas regiões, muitas vezes, são os elos mais fracos do compósito, gerando uma superfície de fratura quando a amostra é submetida a carregamentos de tração, compressão ou cisalhamento. Qualquer mudança na estrutura e mobilidade das moléculas do polímero não só afetam as tensões envolvidas, mas também os módulos, temperatura de transição vítrea e tenacidade à fratura (YE et al, 2007)

As primeiras teorias envolvendo a influência de nanotubos no desempenho mecânico de matrizes poliméricas foram propostas por Lange e colaboradores (YE et al, 2007) e aprimoradas por Evans e Green (CARBALLEIRA, 2010). Nestas teorias, os autores descrevem a interação das frentes de propagação da matriz polimérica com os obstáculos promovidos pela presença dos nanotubos de carbono levando em consideração: o formato, a distribuição e as dimensões desta nanopartícula (CARBALLEIRA, 2010), resultando em materiais com melhor tenacidade à fratura. Neste estudo, foi observado que as frentes de trinca se propagam contornando os obstáculos, aumentando o tamanho da trinca, entretanto, dificultando sua propagação em uma única direção, retardando o rompimento do material e diminuindo a deformação do compósito (YE et al, 2007).

Em paralelo, pode ocorrer uma segunda frente de trinca, gerando uma nova superfície de fratura. Esta segunda frente nunca ocorre no mesmo plano da primeira frente, entretanto, em alguns casos, a segunda frente pode encontrar a primeira em um determinado momento, causando a fratura catastrófica do compósito. Este encontro pode ser ainda observado visualmente, resultando em uma superfície de fratura (YE et al, 2007).

Uma vez que tanto a tensão como o módulo elástico podem ser diretamente afetados pela força adesiva entre o nanoreforço e a matriz polimérica, muitas vezes torna-se importante a utilização de técnicas com o intuito de promover uma maior interação química entre a matriz e o reforço. Desta forma, atualmente, diversos trabalhos vêm sendo realizados com o intuito de funcionalizar os nanotubos de carbono, permitindo uma maior interação entre estes e a matriz polimérica (CARBALLEIRA, 2010). Tais modificações,

entretanto, podem resultar na introdução de defeitos na superfície dos nanotubos e também em alterações da propensão de dispersão dos nanotubos na matriz, sendo que ambos os efeitos podem também influenciar negativamente no desempenho mecânico do compósito final (YE et al, 2007). Portanto, atualmente é muito difícil precisar os reais efeitos da funcionalização do CNT na transferência de carga da matriz para o CNT.

Apesar de existirem muitos trabalhos na literatura confirmando o efeito benéfico da adição de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas, este ganho de propriedades vem sendo questionado, uma vez que os elevados valores para a produção destes compósitos não justificam os baixos ganhos de propriedades mecânicas, quando comparados com compósitos laminados utilizando reforços contínuos (fibras de vidro, aramida, carbono, etc). Entretanto, a grande maioria dos trabalhos científicos está convergindo para o fato de que, com a adição de nanotubos de carbono, além dos ganhos de propriedades térmicas e elétricas, este nanoreforço agrega ganhos significativos quando à tenacidade a fratura e desempenho tribológico aos compósitos nanoestruturados e muitas vezes, os ensaios mecânicos podem ser utilizados com o intuito de avaliar o grau de dispersão dos CNT na matriz polimérica.

2.7. Propriedades Elétricas

Dependendo de seu grau de condutividade, os materiais geralmente são divididos em três categorias sendo estas: isolantes, semicondutores ou condutores, como pode ser visto na Figura 2.15 (CARBALLEIRA, 2010; ASHRAFI, HUBERT, VENGALLATORE, 2006; COLUCI, GALVÃO, JORIO, 2006).

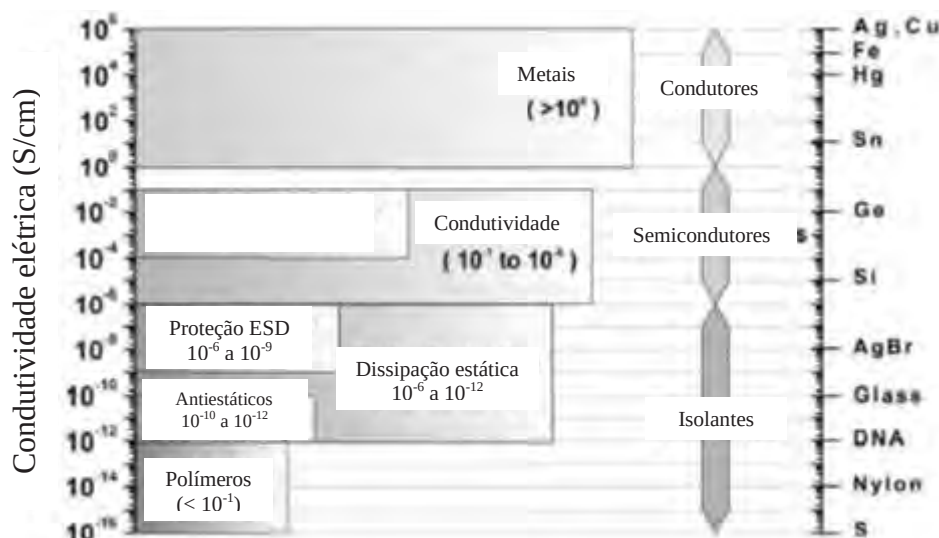


Figura 2.15. Classificação dos materiais em função do grau de condutividade elétrica (CARBALLEIRA, 2010).

Como pode ser observado por intermédio desta figura, os materiais poliméricos são classificados eletricamente como materiais isolantes, tendo seus valores de condutividade abaixo de 10^{-12} S/cm. Entretanto, a partir da adição de reforços como a grafite ou nanotubos de carbono, a condutividade elétrica da matriz pode ser elevada em muitas ordens de magnitude, tornando estes compósitos passíveis de serem aplicados na área elétrica como materiais de dissipação antiestática, proteção EDS (descarga eletrostática).

Aplicações em ESD é um dos tópicos que vem recebendo muita atenção da literatura científica nestes últimos anos. Geralmente, EDS ocorre de forma rápida, onde a transferência espontânea da carga eletrostática ocorre na presença de um elevado campo eletrostático. Entretanto, quando não bem controlado, o EDS pode resultar em sérios problemas a diversos mecanismos, uma vez que este pode causar falhas catastróficas principalmente a dispositivos sensíveis.

Com o intuito de contribuir nesta importante área de atuação, os polímeros, quando reforçados com nanotubos de carbono, são considerados como uma boa opção, uma vez que sua formulação pode resultar em materiais com diferentes níveis de condutividade elétrica, dando maior flexibilidade para o processamento de dispositivos eletrônicos com propriedades específicas.

Outra importante propriedade que sempre deve ser analisada em paralelo com a condutividade elétrica, consiste na resistividade elétrica. Materiais poliméricos possuem, em geral, elevados valores de resistividade elétrica, podendo, desta forma, reter as cargas elétricas por longos períodos, as vezes, por muitos anos (CARBALLEIRA, 2010; ASHRAFI, HUBERT, VENGALLATORE, 2006; COLUCI, GALVÃO, JORIO, 2006; HAGGENMUELLER, 2006). Entretanto, em certas condições, estas cargas elétricas podem ficar armazenadas no interior dos materiais poliméricos, deixando este material vulnerável ao efeito das cargas. Quando da presença de nanopartículas, estas cargas podem ser transferidas ao longo do material, começando este processo pela transferência de carga na interface entre o reforço e a matriz (CARBALLEIRA, 2010; ASHRAFI, HUBERT, VENGALLATORE, 2006; COLUCI, GALVÃO, JORIO, 2006). A compreensão deste mecanismo de transferência de cargas ainda não está muito bem compreendida pela literatura científica, podendo depender: da natureza da matriz polimérica e do reforço; da dispersão do reforço; da presença de grupos funcionais no reforço; da distribuição do reforço, etc.

Para que um determinado material possa ser considerado para aplicações de proteção contra ESD, é importante que este tenha como característica principal dissipar naturalmente as cargas elétricas em curtos períodos de tempo. Entretanto, materiais metálicos muitas vezes são indesejáveis por serem muito condutores e apresentarem elevadas massas específicas. Para estas aplicações, a faixa mais adequada de condutividade elétrica encontra-se entre 10^{-9} e 10^{-6} S/cm (CARBALLEIRA, 2010; ASHRAFI, HUBERT, VENGALLATORE, 2006; COLUCI, GALVÃO, JORIO, 2006). Atualmente, existem duas técnicas que vem sendo muito utilizadas visando tornarem os materiais poliméricos condutores, sendo estas: utilizar pinturas especiais promovendo uma condutividade superficial e a utilização de polímeros reforçados com nanopartículas condutoras. Devido a promover um aumento da condutividade volumétrica e não superficial, o segundo método vem sendo preferido e mais estudado na atualidade (CARBALLEIRA, 2010).

Nestes últimos anos, os compósitos poliméricos nanoestruturados tem sido amplamente estudados pela academia e pela indústria, pois estes vêm se mostrando como uma tendência para a elaboração de circuitos elétricos mais sofisticados. Dentre os aspectos que devem ser levados em consideração durante sua formulação, vem sendo

avaliada a influência da razão de aspectos destas nanopartículas no desempenho elétrico destes compósitos, assim como sua distribuição e dispersão em diferentes tipos de matrizes poliméricas (CARBALLEIRA, 2010; ASHRAFI, HUBERT, VENGALLATORE, 2006; COLUCI, GALVÃO, JORIO, 2006).

Se a carga condutiva apresentar dimensões micro ou nanométricas, ambos estes sistemas serão caracterizados por uma mistura condutora onde as cargas poderão estar armazenadas no interior da estrutura polimérica. Com respeito aos mecanismos de condutividade de tais misturas, geralmente são consideradas duas circunstâncias: a primeira com relação à formação de uma estrutura dos CNT em três dimensões no interior da matriz polimérica sendo esta dependente do estado de dispersão e distribuição deste nanoreforço; a segunda com relação ao movimento da carga elétrica ao longo desta estrutura, considerando-se os contatos entre os nanotubos de carbono. Ambos os mecanismos encontram-se intimamente relacionados com a concentração do nanoreforço no interior da matriz polimérica, geralmente atribuído ao fenômeno de percolação. Quando este valor alcança um nível crítico, a condutividade elétrica do polímero rapidamente aumenta. Após este aumento abrupto na condutividade elétrica, esta encontra um patamar com aumentos modestos. Em sistemas percolativos, os resultados podem ser obtidos a partir de gráficos que relacionam a condutividade elétrica em função da quantidade do reforço, como apresentado na Figura 2.16.

Vários trabalhos disponíveis em literatura provaram, experimentalmente, que a percolação depende da estrutura, da condutividade específica, da geometria, distribuição e interface gerada entre os materiais constituintes do compósito nanoestruturado em análise (CARBALLEIRA, 2010; ASHRAFI, HUBERT, VENGALLATORE, 2006; COLUCI, GALVÃO, JORIO, 2006). Outros fatores que podem afetar esta propriedade incluem o comportamento térmico e reológico destes compósitos, uma vez que as interações termodinâmicas são afetadas durante esta transição.

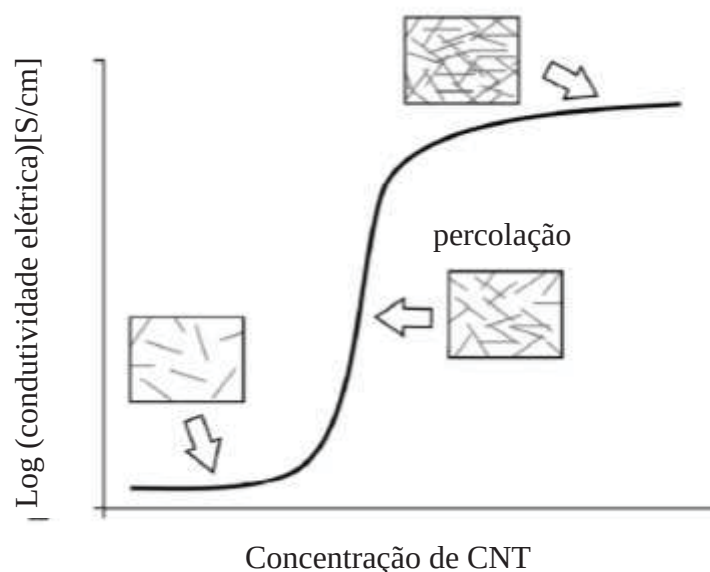


Figura 2.16. Modelo de percolação elétrica para compósitos poliméricos nanoestruturados (CARBALLEIRA, 2010).

A construção de uma rede condutiva dentro de uma matriz polimérica quando utilizadas baixas concentrações de CNT não necessariamente depende de uma boa distribuição do nanoreforço (CARBALLEIRA, 2010). Entretanto, é necessária a ocorrência de uma boa dispersão das nanofibras/nanopartículas. A Figura 2.17 mostra a habilidade de percolação de CNT quando estes são analisados nos planos 1D e 2D, considerando diferentes cenários de dispersão e distribuição. A partir deste exemplo, os diagramas (a) e (b) mostram que uma má dispersão das nanopartículas impede a formação de uma rede adequada para promover o processo de percolação. Neste caso, somente o exemplo apresentado no diagrama (c) promove uma rede condutiva 2D (CARBALLEIRA, 2010).

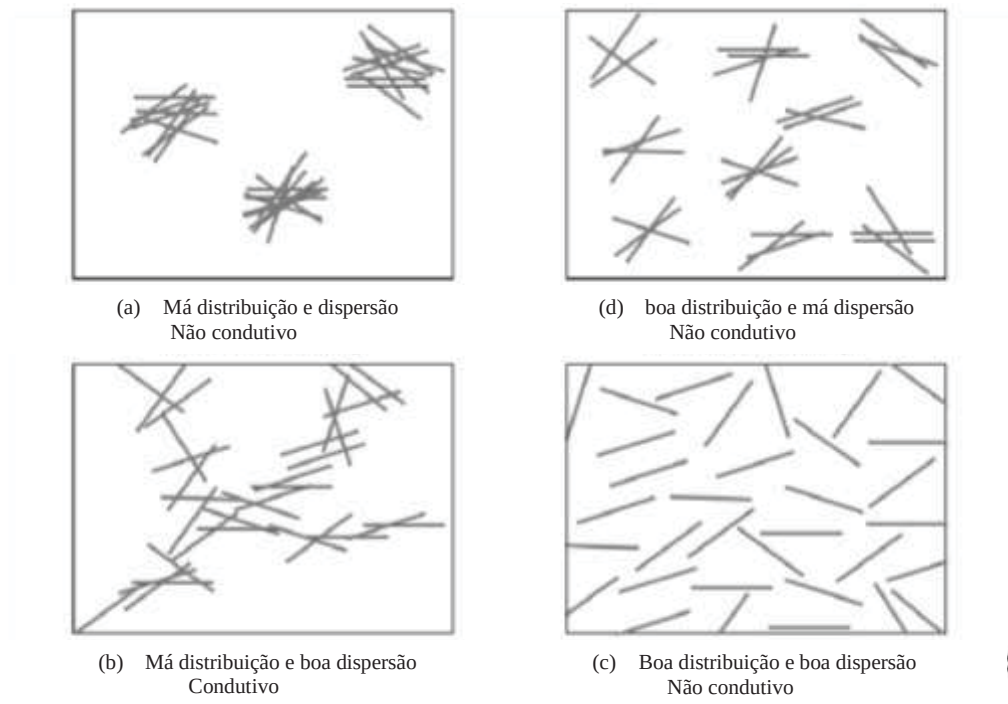


Figura 2.17. Cenários possíveis envolvendo condutividade, distribuição e dispersão dos CNT em uma matriz polimérica (CARBALLEIRA, 2010).

Muitos pesquisadores vêm tentando prever a concentração crítica de nanoreforços e os efeitos desta concentração no desempenho elétrico e reológico de compósitos nanoestruturados (CARBALLEIRA, 2010; ASHRAFI, HUBERT, VENGALLATORE, 2006; COLUCI, GALVÃO, JORIO, 2006). Vários modelos podem ser encontrados atualmente, em literatura científica para esta finalidade podendo estes serem divididos em: estatísticos; termodinâmicos, geométricos e de orientação estrutural.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano (Isaac Newton)”

3.1. Materiais Utilizados

3.1.1. Matrizes Termorrígidas: Resina Fenólica

Apesar do aparecimento de novas classes de polímeros termorrígidos de alto desempenho e vários outros materiais de nova geração, as resinas fenólicas continuam retendo os interesses industrial e comercial há mais de um século, desde a sua introdução no mercado. As resinas fenólicas são preferidas em uma vasta área de aplicações, abrangendo desde materiais de consumo convencionais e artefatos de construção civil até componentes para a indústria aeroespacial de alta tecnologia. Para esta tese foi utilizado uma resina fenólica do tipo resol, fornecida pela empresa Hexion Specialty Chemicals, que vem sendo comercializada sob o nome EponolTM Resin 2485. As principais características desta resina encontram-se apresentadas na Tabela 3.1. Esta consiste em uma resina que apresenta muitas características desejáveis para aplicações aeroespaciais, tais como, resistência mecânica superior, resistência ao calor e estabilidade dimensional, assim como, boa resistência a vários solventes, ácidos e água, quando comparada com outras resinas fenólicas disponíveis no mercado. Esta resina também apresenta como característica: resistência à chama e emissão de pouca fumaça quando incinerada.

Tabela 3.1. Principais propriedades da resina fenólica utilizada neste trabalho.

Propriedade	Método	Valor
Densidade	ISO 1183	1,2 g/cm ³
pH	ISO 8975	8,2
Módulo de tração	ISO 527-1, -2	2,05 GPa
Deformação	ISO 527-1, -2	0,35%
Resistência ao Impacto (Charpy – 23°C)	ISO 179	2,1 KJ/m ²
Ponto de gel a 130°C	-----	18±3 min
Temperatura de transição vítrea	-----	90°C
Viscosidade dinâmica	ISO 9371	2500 – 3500 mPa

Para esta resina fenólica do tipo resol não há a necessidade da utilização de catalisadores químicos para sua polimerização completa, pois o aquecimento é suficiente para finalizar sua reação de cura.

3.1.2. Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT do tipo *armchair*) utilizados neste trabalho, foram produzidos pela técnica de CVD e fornecidos pela empresa Bayer, codificado como Baytubes C 150 P (Figura 3.1). Trata-se de nanotubos de carbono na forma aglomerada que vem sendo utilizado para diversas aplicações. Estes são caracterizados por apresentarem um diâmetro externo médio de suas paredes entre 13 – 16 nm, número de paredes entre 3 -15 e densidade entre 140 – 160 Kg/m³. Os fornecedores indicam ainda que o conteúdo de impurezas para estes nanotubos é menor que 5%. Estas dimensões e propriedades dão aos tubos uma elevada razão de aspecto, sendo esta importante para o aumento dos desempenhos mecânico, térmico, elétrico e reológico de compósitos nanoestruturados. As principais propriedades dos nanotubos utilizados neste trabalho encontram-se apresentadas na Tabela 3.2.

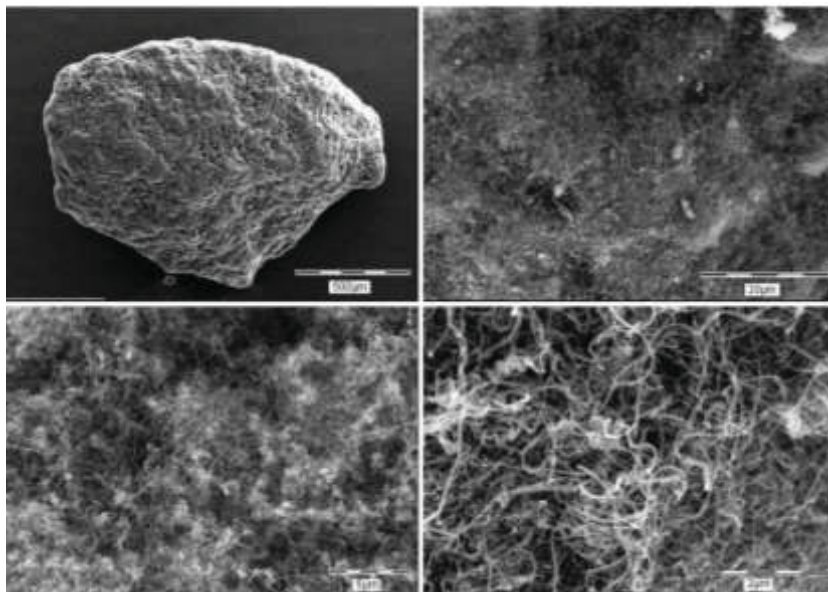


Figura 3.1. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos Baytubes utilizados neste trabalho (Carballeira, 2010).

Tabela 3.2. Principais propriedades dos CNT utilizados neste trabalho.

Propriedade	Método	Valor
Densidade	EN ISO 60	120 – 170 Kg/m ³
Pureza	Ashing (queima)	95% em massa
Cor	Visual	Preto
Tamanho de aglomeração	Medido por DLS	0,1 – 1,0 mm
Tamanho médio de paredes	Medido por DLS	13 – 16 nm
Módulo de elasticidade (teórico)	Calculado	340 GPa
Tensão a ruptura (teórico)	Calculado	2,7 GPa
Comprimento	Medido por DLS	50 – 100 µm
Área superficial	Calculado por BET	178,4 m ² /g

Os Baytubes adquiridos da Bayer foram comparados com os nanotubos produzidos no INPE (codificados como NTC-INPE), sendo estes MWCNT produzidos a partir da pirólise de 86% de cânfora (C₁₀H₁₆O) e 16% de ferroceno Fe(C₁₀H₁₀); esse último sendo utilizado como precursor catalítico, em um forno convencional com tubo de quartzo de comprimento de 1,5m e diâmetro interno de 10mm. O forno foi aquecido lentamente até a temperatura de 850⁰C sob fluxo contínuo de 2200 sccm de N₂ para limpeza do tubo por 1h. Após a limpeza, o fluxo de N₂ foi diminuído para 230 sccm e direcionado para um recipiente externo no qual havia uma mistura de cânfora e ferroceno aquecidos à temperatura de 200⁰C. A mistura foi conduzida para o interior do tubo de

quartzo e o crescimento dos CNT se deu a uma taxa de 5g/h. Após a produção destes CNT, estes foram purificados e funcionalizados.

3.1.3. Surfactantes

Para prover um meio de transporte das nanopartículas facilitando a dispersão de CNT na resina fenólica, inicialmente os CNT (Baytubes) foram desaglomerados em uma solução aquosa contendo diferentes tipos de surfactantes.

Com o objetivo de garantir a dispersão adequada dos MWCNT em água, dois diferentes tipos de surfactantes, ambos fornecidos pela Sigma-Aldrich, foram utilizados neste trabalho sendo estes: o poli 4-estireno sulfato de sódio (PSSS) e o dodecil sulfato de sódio (SDS), sendo ambos surfactantes aniônicos, capazes de diminuir a tendência de aglomeração dos nanotubos de carbono em água. A Tabela 3.3 e a Figura 3.2 apresentam as principais propriedades e estruturas químicas dos surfactantes utilizados neste trabalho de pesquisa.

Tabela 3.3. Principais propriedades dos surfactantes utilizados neste trabalho de pesquisa.

Propriedade	PSSS-1	PSSS-2	SDS
Fórmula Química	$C_8H_9NaO_3S$	$C_8H_9NaO_3S$	$C_{12}H_{25}O_4S.Na$
Aparência	Líquido branco	Líquido branco	Pó branco
Massa Molar	256.328	1.000.000	288.384 g/mol
Densidade	1,16 g/cm ³	1,28 g/cm ³	0,37 g/cm ³
pH	7,4	7,3	7,2
Solubilidade	Água	Água	Água
Insolubilidade	solv. Orgânicos	solv. Orgânicos	solv. Orgânicos
Índice de refração	1,395	1,378	-----
Temperatura de fusão/ebulição	100°C	100°C	204 – 207 °C

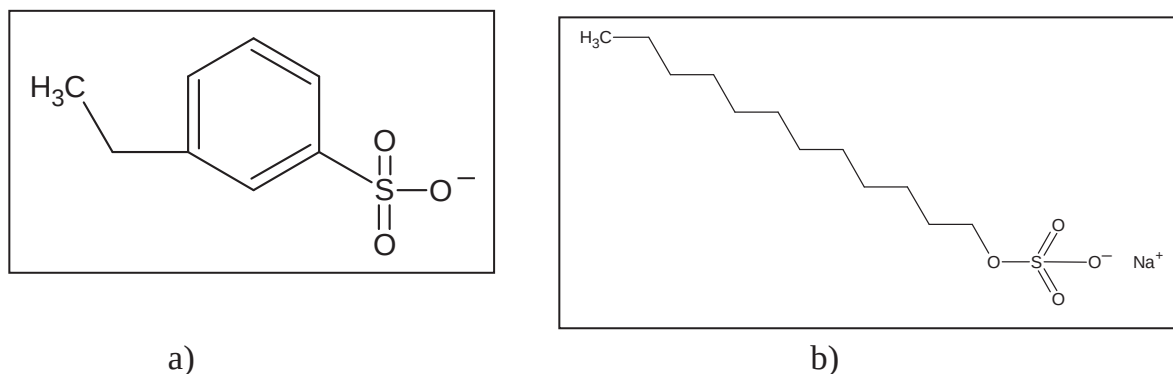


Figura 3.2. Estruturas químicas dos surfactantes utilizados neste trabalho: a) PSSS; b) SDS.

3.2. Caracterização da Matéria-Prima

Antes de serem utilizados no processamento dos compósitos termorrígidos nanoestruturados, a resina fenólica e os CNT foram caracterizados como recebidos. A seguir, encontram-se apresentadas as principais técnicas de caracterização utilizadas visando esta análise inicial.

3.2.1. Resina Fenólica

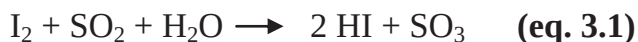
A resina fenólica foi caracterizada como recebida a partir das seguintes técnicas: viscosimetria Brookfield; teor de carbono fixo; teor de umidade e densidade.

A determinação da viscosidade dinâmica das amostras de resinas foi realizada à temperatura ambiente, utilizando-se um viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro, adaptado com o fuso SC4-27 e com o tubo de alumínio, acoplado a um sistema de aquecimento com temperatura programável para até 300°C. Para esta análise, o volume de resina utilizado foi de, aproximadamente, 10 mL.

O teor de umidade das resinas foi determinado por meio de um titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab. Para este procedimento, utilizou-se um reagente Karl Fischer sem piridina (5 mg H₂O/mL) e álcool metílico anidro.

A reação de Karl Fischer se baseia na oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água (equação 3.1). Trata-se da mesma reação utilizada para titular dióxido

de enxofre com iodo, mas no presente caso, o determinante do ponto final não é o SO₂ e sim a água.



Esta reação pode ser usada para a determinação de água se o dióxido de enxofre estiver presente em excesso e os ácidos produzidos forem neutralizados por uma base. No início, a piridina foi utilizada como base, mas devido à sua toxicidade, esta tem sido substituída pelo imidazol (C₃H₄N₂). A reação é realizada em meio anidro (geralmente em metanol) e para que a reação se complete é necessário deslocar o equilíbrio para a direita (equação 1), neutralizando o ácido formado.

O excesso de metanol favorece a formação do radical sulfato de metil alcalino segundo a equação 3.2:



A falta de metanol no meio reacional pode levar a uma reação paralela (equação 3.3), gerando um consumo de água e, conseqüentemente, introduzindo erros na análise.



Com o intuito de se avaliar os valores de carbono fixo das amostras de resina fenólica, esta determinação foi realizada via ensaio gravimétrico, de acordo com a norma ASTM D3172-07a. Esta determinação é realizada subtraindo-se do valor de 100, as porcentagens de umidade, materiais voláteis (MV) e cinzas, previamente determinadas, conforme a equação 3.4.

$$C_{\text{fixo}} = 100 - \text{cinzas} - \text{MV} - \% \text{H}_2\text{O}, \quad (\text{eq. 3.4})$$

onde: C_{fixo} – teor de carbono fixo em %

cinzas – teor de cinzas em %

MV – teor de materiais voláteis, em %

$\%H_2O$ – teor de umidade em %

O método para a determinação do teor de cinzas foi baseado na norma ASTM D3174-04. Este método consiste na carbonização gradativa de, aproximadamente, 5,0 g de resina em um forno mufla a $300 \pm 10^\circ\text{C}$, para liberação de materiais voláteis e posterior redução em cinzas a temperaturas de, aproximadamente, $750 \pm 10^\circ\text{C}$, durante um período de 6 horas. O resíduo é, então, pesado e o teor de cinzas calculado a partir da equação 3.5.

$$\% \text{ cinzas} = \frac{Pr \times 100}{Pa}, \quad (\text{eq. 3.5})$$

onde: Pr = massa do resíduo (g)

Pa = massa da amostra (g)

A determinação do teor de materiais voláteis foi baseada na norma ASTM D3175-07. Este método consiste na queima de, aproximadamente, 1,0 g da amostra, em um forno mufla a $950 \pm 20^\circ\text{C}$, durante sete minutos, utilizando-se um cadinho de 10 mL com tampa de encaixe e furo central de 1,0 mm. O material é resfriado, pesado e a perda por combustão é corrigida por uma segunda queima nas mesmas condições anteriores. O teor de materiais voláteis é, então, calculado pela equação 3.6.

$$MV = \left(\frac{A - B}{C} \right) \times 100, \quad (\text{eq. 3.6})$$

onde: MV = porcentagem de materiais voláteis

A = massa do resíduo da 1ª queima (g)

B = massa do resíduo da 2ª queima (g)

C = massa inicial da amostra (g)

Os ensaios de densidade foram realizados via ensaio gravimétrico, de acordo com a norma EN ISO 60.

3.2.2. Caracterização dos Nanotubos de Carbono

Neste trabalho, os nanotubos de carbono foram caracterizados como recebidos a partir das técnicas de difração de raios X (XDR), espectroscopia RAMAN, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de fotoelétrons (XPS). Os ensaios de XDR, RAMAN e XPS foram realizados no Leibniz Institute of Polymer Research Dresden (Alemanha), entretanto, as análises de TEM foram realizadas no departamento de materiais da UFSCAR.

Os ensaios de difração de raios X (XDR) foram realizados utilizando-se um equipamento da Philips PW-1840.

As análises por espectroscopia RAMAN foram realizadas em um espectrofotômetro HoloProbe 785 (Kaiser Optical Systems), com excitação em laser de 785 nm.

As análises de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) foram realizadas utilizando-se de um analisador hemisférico CLAM4 MCD de VG Microtech, modelo XR 705, visando a avaliação da existência de grupos funcionais na superfície dos CNT.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um equipamento da Philips modelo CM 120, operando a 200 KV e equipado com um sistema de microanálise de raios-X. Inicialmente, foi necessário a realização de uma série de etapas envolvendo alinhamento do feixe de elétrons com o objetivo de otimizar as condições do equipamento. As etapas vão desde alinhamentos mecânicos básicos, como centralização de aberturas até alinhamentos que necessitam maior atenção e experiência como astigmatismos das lentes. Após estas etapas de alinhamento, pode-se começar a obtenção das imagens. Para este trabalho, todas as imagens foram obtidas em campo claro, utilizando contraste de fase para a obtenção de imagens em alta resolução.

3.3. Dispersão dos CNT por diferentes métodos

A dispersão dos CNT na resina fenólica foi realizada utilizando-se dois processos: o primeiro foi a partir da utilização de dispersão aquosa acompanhada do uso de uma ponteira ultrassônica; o segundo, utilizando um processo de calandragem. A seguir, estes dois processos são detalhados.

3.3.1. Dispersão em solução aquosa

Neste procedimento, os CNT foram inicialmente dispersos utilizando-se uma solução aquosa contendo surfactantes em água destilada, com posterior utilização de uma ponteira ultrassônica.

Com esta finalidade, um estudo preliminar foi realizado visando estabelecer o surfactante mais adequado a ser utilizado, assim como as condições de pH, concentração do surfactante e tempo e potência a serem utilizados na ponteira ultrassônica.

Os três surfactantes (Tabela 3.3) anteriormente descritos foram utilizados para este estudo, respeitando as relações de 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 1 (surfactante/CNT). A escolha desta relação foi baseada em trabalhos anteriormente realizados e disponíveis em literatura (Krause et al, 2009), associados aos resultados obtidos após uma criteriosa caracterização destas condições de estudo.

Para este trabalho, foi utilizada uma ponteira ultrasônica Branson PG (Alemanha) (Figura 3.3). Durante os processamentos, foram selecionados como variáveis: tempos entre 1 a 40 minutos e potências de 10 Khz e 20 Khz. Durante a dispersão dos nanotubos em solução aquosa, a temperatura foi monitorada com o intuito de verificar possíveis superaquecimentos das amostras, nunca passando esta de 60°C.



Figura 3.3. Ponteira ultrasônica utilizada

Para a produção dos compósitos termorrígidos, a solução aquosa foi primeiramente misturada na resina fenólica com a utilização de um misturador mecânico, utilizando velocidade de até 2000 rpm, a temperatura ambiente, sob vácuo, por um período de 30 minutos. Durante esta homogeneização, a temperatura da amostra foi monitorada, sendo esta nunca superior a 40°C. Para esta homogeneização foi utilizado um sistema misturador da marca Kreis-Dissolver[®] da empresa, Wilhelm Niemann GmbH & Co., Alemanha. Após esta etapa, a resina contendo diferentes porcentagens de nanotubos de carbono (0,05; 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0% em massa) foi destilada a 65°C sob vácuo com o intuito de se retirar o excesso de umidade presente no material mediante a adição de água. Este processo foi monitorado por análises de Karl Fisher como anteriormente apresentado. Após esta etapa, a resina com os CNT foi curada em autoclave.

3.3.2. Dispersão utilizando calandragem e posterior misturador mecânico

Neste trabalho, o sistema TRC foi também utilizado para dispersar os nanotubos em resina fenólica. Para esta finalidade, primeiramente os nanotubos foram adicionados manualmente em resina e, posteriormente, foram homogeneizados com a utilização de um agitador mecânico acoplado a um sistema de vácuo e aquecimento. Com esta finalidade, as amostras de resina/CNT foram homogeneizadas utilizando velocidade de até 2000 rpm, a temperatura ambiente, sob vácuo, por um período de 30 minutos. Durante esta homogeneização, a temperatura da amostra foi monitorada, sendo esta nunca superior a 40°C. Para esta homogeneização foi utilizado um sistema misturador da marca Kreis-Dissolver[®] da empresa, Wilhelm Niemann GmbH & Co., Alemanha.

Após esta etapa do trabalho, o sistema previamente homogeneizado foi transferido para o equipamento de TRC, da marca Exakt, modelo Exakt 80E, proveniente da empresa Alemã EXAKT Vertriebs GmbH & Co. A dispersão neste equipamento ocorreu em 3 passos, aos quais as amostras eram sempre re-submetidas ao processo, passo a passo: utilizando distâncias entre os rolos de 150 µm, 50 µm e 10 µm, respectivamente. Esta progressiva redução da distância entre os rolos foi realizada baseada em trabalhos anteriores (Carballeira, 2010). A velocidade de rotação dos rolos foi a mesma em todos os casos, sendo esta de 100 r.p.m (10.471 rad/s). Esta velocidade mostrou-se como a mais adequada considerando-se: tempo de processamento, viscosidade da amostra e qualidade da dispersão.

Utilizando-se deste procedimento, amostras de resina fenólica contendo 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0% em massa de CNT foram preparadas.

3.3.3. Caracterização da Dispersão de CNT em solução aquosa

Medidas da distribuição do tamanho de partículas por espectroscopia de espalhamento de luz (light scattering – DLS) foram realizadas com o objetivo de se avaliar a eficiência da ponteira ultrassônica utilizada, assim como para definir os parâmetros mais adequados para se realizar esta dispersão. Com este objetivo, foi

utilizado um equipamento LB-550-dynamic light scattering nano-analyzer (HORIBA Instruments, Inc., USA).

Com este equipamento, é possível determinar a distribuição de partículas em sistemas líquidos em uma faixa de 500 nm até 6 µm, por meio da utilização de espalhamento dinâmico de luz (DLS). As medidas de DLS utilizam movimentos Brownianos associados ao tamanho da partícula em análise, sendo este proveniente de um movimento randômico das partículas devido ao bombardeamento das moléculas de solvente de sua vizinhança. Quanto maior for o tamanho da partícula, menor será o efeito Browniano, pois a energia cinética transferida do solvente para as partículas será maior quanto menor for o tamanho da partícula e, conseqüentemente, a partícula se moverá mais rapidamente na suspensão. Desta forma, a velocidade do movimento Browniano é definida como o coeficiente da difusão translacional associado a este movimento. Portanto, o tamanho da partícula é calculado a partir deste coeficiente de difusão translacional, utilizando a equação de Stokes-Einstein, como se segue:

$$d_h = \frac{k_B T_s}{3\pi\eta D} \quad (\text{eq. 3.7})$$

Onde:

d_h = diâmetro hidrodinâmico;

D = coeficiente de difusão translacional;

k_B = constante de Boltzmann;

T_s = temperatura absoluta da suspensão;

η = viscosidade do solvente.

É importante notar que o diâmetro calculado a partir das medidas de DLS é um valor que se refere a como a partícula se difunde dentro do líquido, entretanto, este estudo encontra-se relacionado com o diâmetro hidrodinâmico. O coeficiente de difusão translacional encontra-se também relacionado com a estrutura superficial assim como com a concentração das partículas utilizadas na dispersão.

Objetivando complementar as análises de DLS realizadas neste trabalho, as amostras de CNT dispersas em solução aquosa foram também avaliadas por espectroscopia por radiação ultravioleta visível (UV-vis). Com esta finalidade, foi utilizado um espectrofotômetro UV da Hewlett-Packard, modelo 8453, operando na faixa de 200 a 800 nm. Amostras foram analisadas regularmente durante o processo de dispersão aquosa em ultrassom. Para estas análises, alíquotas das amostras após serem submetidas à ponteira ultrassônica foram diluídas em um fator de 100, resultando em amostras detectáveis pela radiação UV-vis. Uma solução aquosa contendo apenas surfactante foi utilizada como material de referência durante as análises realizadas.

Com o intuito de se avaliar a qualidade e a estabilidade da dispersão dos nanotubos em solução aquosa, amostras de CNT dispersas em água-surfactante foram centrifugadas, sendo analisadas após este processo, alíquotas de diferentes regiões do material centrifugado, também a partir das técnicas de espectroscopias de espalhamento de luz e UV-vis. Com esta finalidade, foi utilizada para o preparo das amostras, uma centrífuga trabalhando a 3.000 r.p.m durante 60 min, a temperatura ambiente.

Para complementar os estudos da estabilização de CNT nas soluções aquosas, estes sistemas também foram mantidos a diferentes pHs. Neste estudo, os pHs das soluções foram ajustados a 2, 4, 8 e 10, mediante a utilização de HCl (0,1 M) e KOH (0,1 M). A dispersão original apresentou um pH = 8,5.

Neste trabalho, também foi realizado um estudo sistemático quanto à evolução da viscosidade durante os diversos processos de dispersão e quanto ao conteúdo de umidade nas diversas etapas experimentais. Com esta finalidade, as mesmas técnicas apresentadas anteriormente de viscosimetria dinâmica e análise por Karl Fisher foram utilizadas.

Uma criteriosa avaliação da dispersão de CNT na resina fenólica foi também realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura em amostras curadas, como será posteriormente apresentado.

3.3.4. Processamento dos Compósitos Termorrígidos Nanoestruturados

Os compósitos termorrígidos nanoestruturados obtidos a partir de resina fenólica foram processados em uma autoclave (Figura 3.4) disponível no Institut für

Verbundwerkstoffe GmbH (Composites Institute - Kaiserslautern) da marca Scholz, modelo 39304, com dimensões de 2 m x 0,68 m, volume de 2450 l, temperatura máxima de trabalho de 500°C e pressão máxima de trabalho de 25 bar, modificada para trabalhar também com compósitos termoplásticos. Durante o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, a cura no interior deste equipamento foi monitorada utilizando-se de um programa específico para esta finalidade.



Figura 3.4. Ilustração da autoclave utilizada para a cura dos compósitos nanoestruturados de resina fenólica/CNT.

Inicialmente, a resina fenólica reforçada com diferentes conteúdos de CNT foi curada no interior da autoclave apenas utilizando-se de um molde metálico aberto, entretanto, devido ao elevado conteúdo de umidade presente na resina fenólica e também ao conteúdo de umidade gerado durante o processo de cura desta resina, foram ocasionados problemas no interior da autoclave. Desta forma, uma modificação no molde utilizado para a cura foi necessária. Esta modificação foi realizada de forma a fechar o molde utilizando-se de uma placa de alumínio contendo uma válvula especial que permitisse a pressurização interna do molde com a resina e a despressurização deste molde após a finalização do processo de cura.

As etapas executadas no processo de fabricação dos compósitos termorrígidos nanoestruturados são apresentadas a seguir, atendendo aos procedimentos hoje utilizados na Alemanha. Essas etapas se resumem em:

- Limpar o molde metálico de dimensões 220 x 220 x 12 mm, assim como o

recobrimento metálico (tampa) contendo a válvula de pressão controlada com um pano embebido com solvente ecológico da marca Rodasolv E-23 (Rhodia) e aplicar antiaderente com um spray, tipo release ALL n. 75 (Airtech);

- Posicionar um filme especial de PTFE (politerefluoroetileno) poroso, com 0,055 mm de espessura, tipo 1,234 TFP, fabricado pela Airtech, na base e nas paredes interiores do molde metálico para garantir o processo de desmoldagem do material curado;

- Posicionar uma fita selante (modelo GS 213, Airtech) contornando a região interna da válvula de pressão controlada, impedindo acúmulo de resina e/ou umidade no interior desta, que poderia ocasionar a explosão do sistema;

- Remover o material constituído de resina fenólica com CNT da geladeira (material previamente processado: 1 - via ponteira ultrassônica de solução aquosa e CNT com posterior mistura mecânica com a resina fenólica e 2 – via TRC);

- Adicionar uma camada de aproximadamente 8 mm do sistema resina fenólica/CNT no interior do molde metálico;

- Fechar o molde metálico com a tampa constituída de uma placa metálica com a válvula de pressão controlada. Para garantir a pressão interna do molde, esta tampa foi lacrada no molde metálico utilizando-se de 16 parafusos;

- Pressurização do molde metálico lacrado antes deste ser posicionado no interior da autoclave. Para esta finalidade, foi utilizada uma bomba de pressurização desenvolvida no Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (Composites Institute - Kaiserslautern). Esta bomba foi conectada na válvula do molde, sendo a área interna do molde pressurizado a 5 atm. Esta etapa do processo foi desenvolvida para este trabalho de pesquisa com o propósito de ser otimizado, possibilitando uma futura utilização em fornos convencionais para a cura deste material, não sendo necessária a utilização de autoclaves, no futuro.

Finalizada a montagem deste sistema, o molde é transferido para a autoclave e é realizada a cura da resina fenólica contendo os CNT, atendendo ao ciclo de cura apresentado na Figura 3.5, sendo este obtido a partir das etapas a seguir descritas:

- Aplicar a pressão de 7 atm durante todo o ciclo de cura;

- Aquecer até a temperatura de $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$ à razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantendo nesta temperatura por 60 minutos;
- Aumentar a temperatura para $90 \pm 1^{\circ}\text{C}$ à razão de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantendo nesta temperatura por 30 minutos;
- Aumentar a temperatura para $100 \pm 1^{\circ}\text{C}$ à razão de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantendo nesta temperatura por 30 minutos;
- Aumentar a temperatura para $120 \pm 1^{\circ}\text{C}$ à razão de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantendo nesta temperatura por 30 minutos;
- Aumentar a temperatura para $140 \pm 1^{\circ}\text{C}$ à razão de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantendo nesta temperatura por 30 minutos;
- Aumentar a temperatura para $160 \pm 1^{\circ}\text{C}$ à razão de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantendo nesta temperatura por 30 minutos;
- Aumentar a temperatura para $200 \pm 1^{\circ}\text{C}$ à razão de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantendo nesta temperatura por 30 minutos;
- Resfriar até a temperatura de 30°C , sob pressão, à razão de resfriamento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, no máximo.
- Remover o molde da autoclave e desmoldar o material.

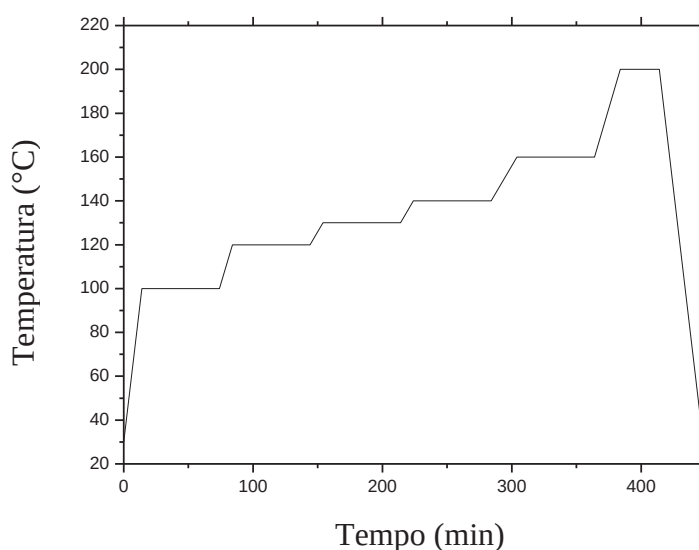


Figura 3.5 - Ciclo de cura utilizado no processamento dos compósitos nanoestruturados de resina fenólica com CNT.

O ciclo de cura utilizado neste trabalho foi baseado em trabalhos disponíveis em literatura sobre esta resina fenólica (Stamatin et al, 2007; Provenzano, Holtz, 1995), de estudos preliminares de análises térmicas envolvendo DSC e TGA e também curas sucessivas realizadas em fornos convencionais.

Utilizando-se desta metodologia, os compósitos de resina fenólica com CNT, preparados tanto pelo método de ponteira ultrassônica quanto TRC foram processados tendo como concentrações de 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0% em massa de CNT.

3.4. Caracterização dos Compósitos Nanoestruturados

Neste trabalho de pesquisa, várias técnicas de caracterização foram utilizadas com o intuito de se conhecer as condições mais adequadas para o processamento dos compósitos termorrígidos (resina fenólica) processados, assim como para avaliar o potencial de aplicação destinado a estes materiais, sendo estas: reologia (avaliação viscosimétrica, percolação reológica, natureza viscoelástica, etc); análises térmicas por DSC, TGA, DMA e TMA (cinéticas de cura e degradação, temperatura de transição vítrea, natureza viscoelástica, coeficiente de expansão térmica, etc); mecânica (ensaios de tração, flexão, impacto e tribológicos); elétrica (condutividade volumétrica, percolação elétrica, etc) e morfológica (microscopia eletrônica de varredura). A seguir, a metodologia utilizada para cada ensaio é descrita em detalhes.

3.4.1. Caracterização por análises térmicas

3.4.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Durante o desenvolvimento deste trabalho, análises termogravimétricas foram realizadas em dois equipamentos: um disponível nos laboratórios do DMT/FEG/UNESP (Brasil), sendo este um TGA modelo 6200 marca SII Nanotechnology com acessório de troca de gases automático e outro disponível no Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (Composites Institute - Kaiserslautern), objetivando avaliar a repetitibilidade das análises

realizadas. Ambos os equipamentos foram calibrados de forma idêntica, segundo as normas ASTM E2040 e ASTM E1868.

Amostras de resina fenólica/CNT com massas de aproximadamente 10 mg foram submetidas a aquecimento da temperatura ambiente até 1000°C, tanto em ar atmosférico quanto em nitrogênio, visando conhecer a estabilidade térmica do material.

3.4.1.2. Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

Para a realização das análises de DSC, foram utilizados dois analisadores térmicos sendo um Seiko, modelo 6200 - SII Nanotechnology (Brasil) e outro da Perkin Elmer, modelo Pires 1 (Alemanha), ambos previamente calibrados, sob fluxo de nitrogênio constante (20 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C / min.

Os materiais utilizados para calibração dos equipamentos de DSC foram: índio metálico com pureza de 99,99%; estanho metálico com pureza, 99,96%; chumbo metálico com pureza de 99, 98% e zinco metálico com pureza de 99,99%. A Tabela 3.4 mostra as temperaturas de fusão bem como as entalpias associadas para cada padrão metálico utilizado no presente trabalho.

Os mesmos padrões metálicos citados anteriormente foram usados para o estudo da linearidade e simetria dos fornos de DSC. Alguns polímeros convencionais como o PP e a resina fenólica foram utilizados para se obter informações a respeito da T_f e entalpia relacionada; e a T de cura e entalpia relacionada. Com estes dados foi possível estudar a cinética de cura para a resina fenólica.

Tabela 3.4. Transições térmicas de alguns padrões metálicos.

Símbolo	Padrão metálico	T _m (°C)	ΔH (J/g)
In	Índio	156,60	28,40
Sn	Estanho	231,88	60,46
Pb	Chumbo	327,47	23,01
Zn	Zinco	419,47	108,37

Em ambos os equipamentos, o peso das amostras, adicionadas em panelinhas de alumínio seladas, foi ajustado de modo a não provocar vazamento das mesmas e possibilitar a obtenção de dados reprodutivos e repetitivos variando, assim, de 10 a 15 mg.

Com o intuito de se conhecer a história térmica das amostras, estas foram avaliadas a partir de ensaios dinâmicos e, posteriormente, amostras de resinas fenólicas com CNT foram submetidas a ensaios com 5mg a 10°C/min; 15°C/min e 20°C/min, em porta-amostra de alumínio de alta pressão. Um programa computacional existente no módulo central do equipamento, “Isothermal Kinetics”, permitiu a determinação de variáveis relacionadas com a cinética de cura de cada formulação de resina fenólica/CNT. Este programa computacional também possibilita ao usuário observar que ordem de reação que melhor se adapta ao sistema em estudo.

3.4.1.3. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Com o auxílio de técnicas dinâmico mecânicas, tais como DMA, pode-se estudar o efeito da temperatura sobre um material polimérico. A capacidade de “prever” os efeitos da temperatura sobre as propriedades mecânicas tem-se tornado cada vez mais importante na área de polímeros e compósitos poliméricos, principalmente devido ao grande crescimento na substituição dos metais por essa classe de materiais. Dessa forma, as vantagens da utilização destas técnicas de monitoramento residem no conhecimento do

comportamento polimérico desses materiais, apoiando o controle do processamento a ser utilizado que, por sua vez, influencia nas propriedades mecânicas e nas características morfológicas do produto final.

Para que os compósitos poliméricos atendam aos requisitos de serviço do setor aeronáutico, além das elevadas propriedades mecânicas (tração, compressão, cisalhamento, etc), é importante que seja verificada a sua temperatura máxima de serviço, baseando-se no conhecimento da temperatura de transição vítrea (T_g), que pode ser determinada por análise térmica dinâmico mecânica. Em geral, a temperatura de transição vítrea encontra-se relacionada à região de transição vítrea para uma ampla variedade de polímeros termoplásticos e termorrígidos.

A análise térmica dinâmico mecânica é capaz de fornecer importantes informações a respeito do comportamento viscoelástico dos materiais, desmembrando o módulo em dois componentes, ou seja, um componente elástico (relacionado ao módulo de armazenamento, E') e outro viscoso (relacionado à dissipação de energia, E'').

Neste trabalho foi utilizado um DMTA EplexorTM 150N (GABO Qualimeter, Ahlden – Alemanha), disponível no Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (Composites Institute - Kaiserslautern), operando em modo de varredura por flexão, faixa de temperatura de 20 até 250°C, com razão de aquecimento de 3°C/min e amplitude de oscilação de 10 μ m, em atmosfera de nitrogênio. As amostras foram cortadas nas dimensões de, aproximadamente, 55 mm x 10 mm x 4 mm.

3.4.1.4. Análises Termo Mecânicas

Com o propósito de avaliar a influência dos CNT nos valores de coeficiente de expansão térmica dos compósitos poliméricos nanoestruturados, foram realizadas análises de TMA. Com este objetivo, estas análises foram realizadas em um analisador térmico da TA Instruments, TMA 2940, disponível no Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (Composites Institute - Kaiserslautern). Durante a realização deste ensaio, as amostras foram aquecidas de 30 a 150°C, a uma taxa de aquecimento de 1°C/min. As análises foram realizadas em atmosfera inerte.

3.4.2. Caracterização Reológica

Um importante parâmetro que sempre deve ser considerado na manufatura de compósitos, tanto termoplásticos quanto termorrígidos, consiste em seu comportamento reológico. Baixas viscosidades durante o processamento são benéficas para os processos de degaseificação, mistura e homogeneidade. Por outro lado, para a realização de uma boa dispersão, elevadas forças de cisalhamento são necessárias, resultando em misturas de elevada viscosidade.

Neste trabalho, as medidas reológicas foram realizadas com o intuito de avaliar as condições mais adequadas de processamento dos compósitos termorrígidos nanoestruturados e também para se compreender como os nanotubos de carbono influenciam no comportamento reológico de compósitos de resina fenólica reforçados com este material. Para esta finalidade, foi utilizado um reômetro da Rheometric Scientific ARES, com pratos paralelos e com torque do transdutor de 0,0004 a 100 g.cm. Para todas as análises foram utilizados pratos paralelos separados por distâncias de 1 mm durante os ensaios. Uma tensão oscilatória ($\gamma(t)$) foi utilizada na forma:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{eq. 3.8})$$

Sendo γ_0 a amplitude utilizada e ω a frequência angular aplicada nas amostras. A resultante tempo-dependente da tensão linear de cisalhamento ($\sigma(t)$) pode ser interpretada como:

$$\sigma(t) = \gamma_0 (G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)) \quad (\text{eq. 3.9})$$

Onde G' e G'' são os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente. Todas as medidas realizadas neste estudo foram realizadas em regiões lineares.

3.4.3. Caracterização Mecânica

3.4.3.1. Resistência à Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados a temperatura ambiente, utilizando uma máquina universal de ensaios mecânicos (Zwick 1474, Zwick Roell AG, Alemanha).

Para todas as amostras, os ensaios foram realizados de acordo com a norma EM ISO 527-2. Para esta finalidade, amostras de resina fenólica/CNT com o formato “dog-bone” foram produzidas a partir de barras de dimensões de 50 x 10 x 4 mm, utilizando-se de uma máquina robotizada de corte, disponível no Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (Composites Institute - Kaiserslautern).

Os ensaios de resistência à tração foram realizados a velocidade de 1 mm/min. A partir do diagrama tensão-deformação, o módulo de tensão à ruptura foi determinado com a utilização de sistemas de extensimetria, considerando a inclinação da curva entre 0,05 a 0,25% da deformação resultante dos ensaios.

Os ensaios de resistência à tração foram realizados no laboratório de ensaios mecânicos do Leibniz Institute of Polymer Research, Dresden, Alemanha.

3.4.3.2. Resistência à flexão

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos (Zwick 1474, Zwick Roell AG, Alemanha) disponível no Leibniz Institute of Polymer Research, Dresden, Alemanha.

Os ensaios foram realizados em 10 amostras, de acordo com a norma ASTM D 790, a uma taxa de 2 mm/min, tendo as dimensões de 200 x 20 x 4 mm.

Durante este ensaio, a tensão e a deformação máximas ocorrem no centro da superfície do corpo de prova e estes são calculados pelas seguintes equações:

$$\sigma_F = \frac{3 FL}{2 bd^2} \quad (\text{eq. 3.10})$$

e

$$\varepsilon_F = \frac{6Dd}{L^2} \quad (\text{eq. 3.11})$$

onde: σ_F é a tensão no centro da superfície do corpo de prova, F é a carga, L é a distância entre os apoios, b é a largura do corpo de prova, d_1 é a espessura do corpo de prova, ε_F é a deformação e D_1 é a deflexão no centro do corpo de prova.

O módulo de elasticidade foi determinado por intermédio da secante da curva tensão em função da deformação na região de tensão entre 0 e 60 MPa para que todas as curvas representassem uma região de deformação linear elástica.

3.4.3.3. Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto charpy foram realizados a temperatura ambiente, utilizando uma máquina de pêndulo instrumentada CEAST, USA, de acordo com a norma DIN-ISO 179/1eU. Todos os testes foram realizados a uma velocidade de 2,9 m/s, utilizando-se pêndulos com energias nominais de 2,7 e 4 J. As dimensões das amostras utilizadas foram 80 x 10 x 4 mm e a distância entre os suportes foi de 62 mm.

Devido à natureza frágil dos compósitos termorrígidos, durante o teste de impacto Charpy estes podem exibir uma baixa resistência ao impacto e propagação de trincas. Desta forma, para garantir a precisão dos resultados, em todas as amostras foi induzido um entalhe, conforme especificado na norma DIN-ISO 179/1eU, objetivando a concentração da tensão em regiões específicas.

3.4.3.4. Propriedades Tribológicas

Ensaio de desgastes foram realizados nas amostras dos compósitos termorrígidos nanoestruturados, com o intuito de avaliar a contribuição dos nanotubos de carbono nesta propriedade. Estes testes foram conduzidos de acordo com a norma ISO 7148-2,

utilizando um sistema de eixo com anéis metálicos. Este sistema foi projetado e montado nas instalações do Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (Composites Institute – Kaiserslautern).

Para este ensaio, primeiramente foram preparadas amostras com dimensões de 15 x 4 x 4 mm, tomando-se o cuidado de tornar a superfície compreendida pelas dimensões 4 x 4 mm o mais plana possível (superfície de contato durante o teste). Após este preparo, as amostras foram secas em uma estufa a vácuo a 70°C, por 24 horas. Estas amostras foram medidas, pesadas e sua densidade foi avaliada pelo método de Arquimedes.

Após este preparo inicial, as amostras foram ensaiadas quanto ao desgaste, utilizando velocidades de 0,5 e 1 m/s. O desgaste foi calculado utilizando-se a equação 3.12, onde Δm = variação de massa durante o ensaios; ρ = densidade; F_n = força aplicada e A = área de contato.

$$W_{\text{rate}} = (\Delta m / \rho) \times F_N \times A \quad (\text{eq. 3.12})$$

3.4.4. Caracterização Elétrica

Durante o desenvolvimento deste trabalho, medidas elétricas de condutividade volumétrica foram realizadas com o intuito de avaliar a ocorrência de percolação elétrica entre a matriz polimérica e os nanoreforços. Com este objetivo, medidas elétricas foram realizadas de acordo com a norma ASTM D-257, a temperatura ambiente em um equipamento montado no Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Alemanha, com faixa de medida entre 10^1 e $10^{14} \Omega/\text{cm}$. Para estas medidas, foram utilizadas amostras com área de 30 x 10 cm² e espessura de 4 mm. A superfície foi polida e limpa com isopropanol, objetivando melhorar a qualidade entre o contato da amostra e do eletrodo.

3.4.5. Caracterização Microestrutural

As análises morfológicas das superfícies das amostras termorrígidas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss West Germany, modelo DSM 950. Uma observação visual de toda a superfície da amostra foi inicialmente realizada e uma região representativa da textura foi escolhida para análise. As amostras foram primeiramente recobertas com um filme de ouro com o intuito de tornar as amostras mais condutoras, viabilizando a realização das análises. Estas análises foram realizadas no Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Alemanha.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

“O que move os homens geniais não são as novas idéias, mas a sua obsessão pela idéia de que o que já foi dito ainda não é suficiente (Eugène Delacroix)”

4.1. Caracterização da Matéria-Prima

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos a partir das análises preliminares realizadas na resina fenólica como recebida. Foram considerados como análises preliminares: teor de cinzas, medidas de pH, teor de umidade, carbono fixo, determinação da massa específica, determinação da temperatura de gel e viscosidade Brookfield a 25 °C.

A determinação da massa específica e da viscosidade Brookfield são de grande interesse para a otimização do processamento de compósitos poliméricos nanoestruturados uma vez que estas variáveis de processo podem alterar as características finais destes materiais, como propriedades mecânicas e características morfológicas do produto desejado.

Quanto ao teor de umidade, para esta resina foi encontrado o valor de 3,4% em volume. Para a obtenção de compósitos, quanto menor for o teor de umidade, melhor será a impregnação e, portanto, o produto final obtido. Entretanto, durante o processo de incorporação dos nanotubos de carbono via solução aquosa, é de se esperar que este teor aumente significativamente, devendo esta umidade adicional ser retirada após a adição dos CNT, para não ocasionar o aumento das tensões térmicas residuais. Além disso, a importância da redução do teor de umidade na resina fenólica também é devido à necessidade da diminuição da liberação de materiais voláteis durante o processo de cura em autoclave, reduzindo, conseqüentemente, a presença de poros e defeitos do compósito obtido.

A resina fenólica utilizada neste trabalho apresentou, ainda, um baixo valor de viscosidade dinâmica, sendo este de aproximadamente 3.300 mPa.s e um pH próximo a 8. Também foi constatado que a temperatura de gel, ou seja, a temperatura para que ocorra um aumento significativo na densidade de ligações cruzadas, ocorre em, aproximadamente, 136°C.

Tabela 4.1. Principais resultados encontrados após a caracterização da resina fenólica, como recebida.

Propriedade	Unidade	Valor
Viscosidade	mPa.s	3.300
Teor de umidade	%	3,4
Carbono fixo	%	46,2
Densidade	g/cm ³	1,23
pH	---	8,0
Temperatura de gel	°C	136

Como dito anteriormente, os CNT utilizados neste trabalho também foram caracterizados como recebidos e comparados com os valores de CNT comerciais, dos produzidos no INPE e com os dados disponíveis em literatura. O intuito desta análise inicial é demonstrar que, independentemente do nanotubo utilizado, todos os CNT considerados para este trabalho de pesquisa apresentam características estruturais equivalentes.

A Figura 4.1 apresenta a deconvolução proveniente dos resultados de XPS da região C_{1s} do CNT utilizado neste trabalho (Baytubes), comparando os resultados encontrados com os obtidos da análise de outros dois CNT comerciais (Aldrich e Nanocyl). Como pode ser observado, os comportamentos da deconvolução das três amostras mostram que não existe diferença significativa entre estes.

A Tabela 4.2 apresenta as energias de ligação e a porcentagem de área, ambas referentes à deconvolução do XPS da banda C_{1s}, provenientes dos gráficos obtidos e apresentados na Figura 4.1, evidenciando que não existem diferenças significativas entre eles.

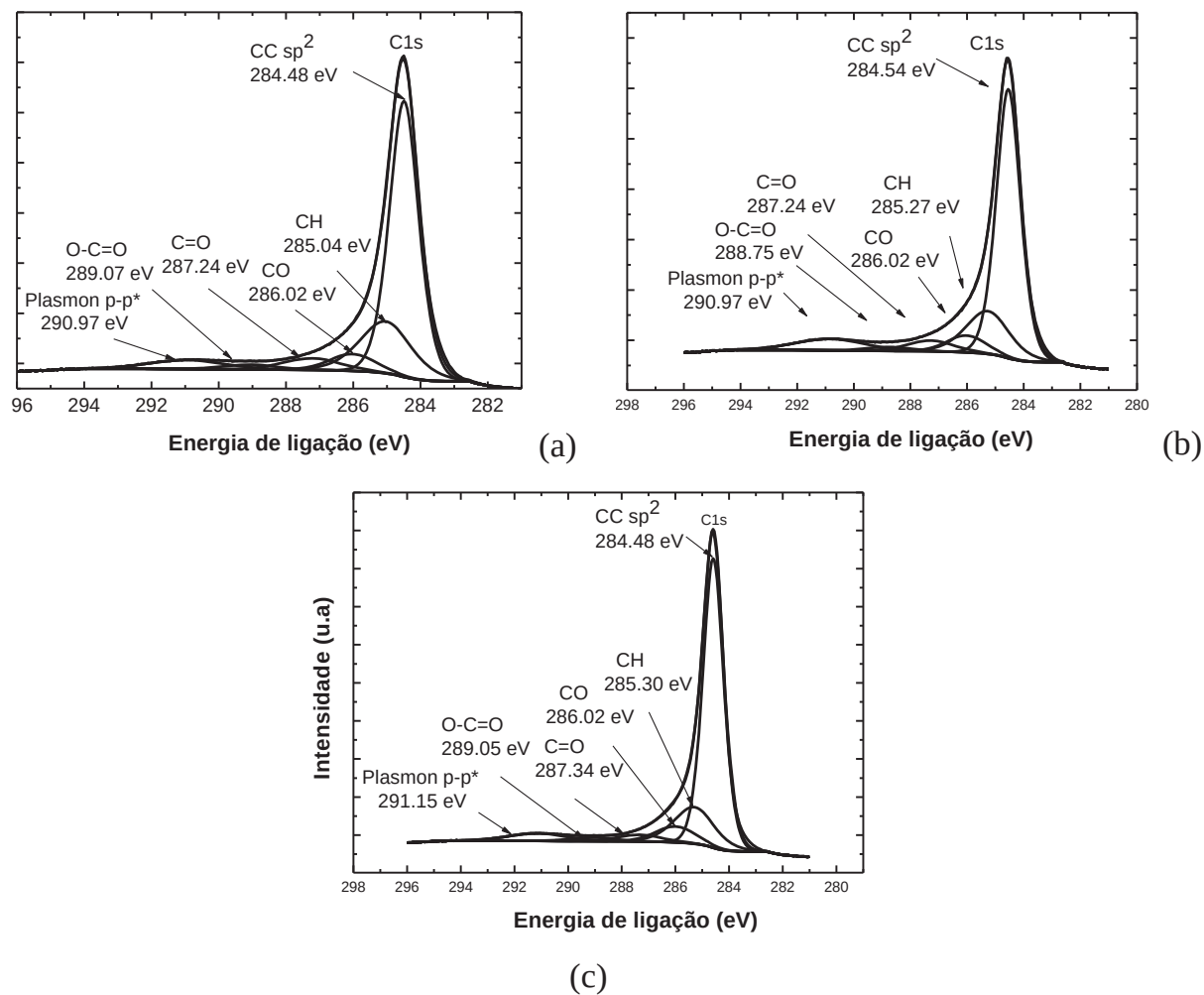


Figura 4.1 - Deconvolução de XPS para a borda C_{1s} das amostras de: (a) baytube; (b) CNT-Aldrich e (c) CNT-Nanocyl.

Tabela 4.2. Energia de ligação e porcentagem de área, ambas referentes à deconvolução do XPS da banda C_{1s} na superfície dos CNT comerciais.

	Baytube	Nanocyl	Aldrich
CC sp ²	284,52 eV	284,54 eV	284,59 eV
	63,54%	62,24%	67,00%
CH	285,19 eV	285,27 eV	284,30 eV
	18,37%	17,82%	16,50%
CO	285,87 eV	285,02 eV	286,00 eV
	6,12%	6,16%	6,95%
C=O	287,26 eV	287,29 eV	287,34 eV
	4,79%	4,67%	3,19%
O-C=O	288,43 eV	288,75 eV	287,34 eV
	1,78%	1,66%	1,66%
plasmon p-p*	290,95 eV	290,86 eV	291,15 eV
	5,40%	7,44%	4,60%

Neste trabalho também foram realizadas análises por Raman nos CNT utilizados para a obtenção dos compósitos nanoestruturados, sendo os resultados comparados com os obtidos para outros CNT disponíveis em literatura. A técnica Raman é muito sensível à variação de desordem estrutural, sendo apropriada para análises de várias formas de carbono amorfo. Nos espectros Raman dos CNT surgem duas bandas na região em torno de 1500 cm⁻¹, sendo a primeira chamada de banda D (Desordem) que se caracteriza como fonte de desordem cristalina; e a segunda como banda G (Grafítica) que se caracteriza por apresentar um ordenamento próximo ao grafite pirolítico altamente orientado – *Highly Oriented Pyrolytic Graphite* (HOPG). A largura da banda D aumenta à medida que a presença de impurezas aumenta; particularmente os heteroátomos. Na banda G a largura à meia altura encontra-se associada ao nível de grafitação do material. Na Banda D a largura diminui à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico sendo, portanto, mais estreita no material mais ordenado. Para a avaliação de CNT, o espectro Raman é geralmente apresentado no intervalo de 1000 a 3500 cm⁻¹ e assemelha-se à fibra de carbono e grafite. A efetiva remoção de defeitos da estrutura com a

utilização de ácidos é fortemente suportada pela baixa intensidade e estreitamento da banda D. A intensidade da banda D representa a existência de defeitos e outros efeitos induzidos por qualquer tipo de carbono.

A Figura 4.2 apresenta os espectros Raman do CNT utilizado neste trabalho e também para as duas amostras utilizadas como comparação. Como pode ser observado a partir destes resultados, a banda D dos CNT da Aldrich apresenta uma pequena intensidade indicando que estas amostras apresentam um alto grau de ordenamento e, provavelmente, não apresentam impurezas nas paredes dos CNT. Entretanto, as amostras de CNT tanto da Nanocyl quanto da Bayer (Baytubes) apresentaram um aumento na banda D o que é caracterizado por um grau de desordem nas paredes dos CNT. Este comportamento se deve, provavelmente, por estes CNT estarem funcionalizados com a inserção de grupos funcionais, consequentemente, gerando um aumento na desordem das paredes dos CNT. Este comportamento foi confirmado pela avaliação dos resultados provenientes da razão I_D/I_G (intensidade da banda D pela intensidade da banda G), onde o processo de funcionalização gera elevados valores de I_D/I_G .

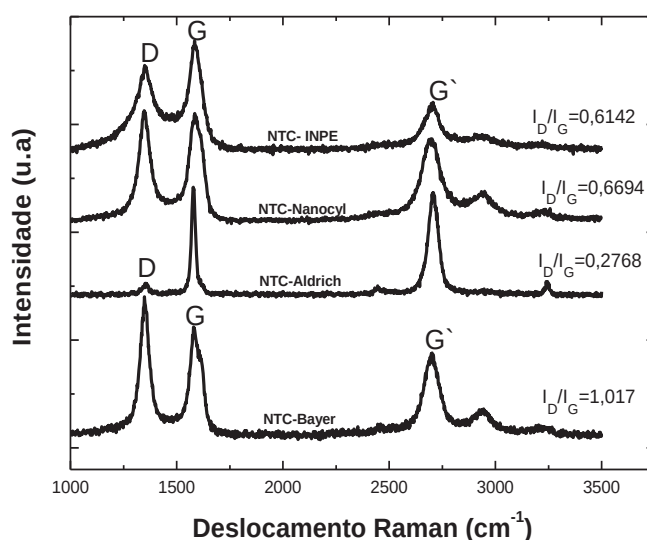


Figura 4.2. Comparação entre os espectros Raman dos CNT utilizados neste trabalho, provenientes do INPE (NTC – INPE) e outros dois CNT comerciais.

A Figura 4.3 apresenta o padrão de difração de raios-X para o CNT (Baytube) utilizado neste trabalho de pesquisa. A partir do resultado apresentado, pode ser

observado a presença de dois picos centrados em $2\theta = 26^\circ$ e 45° , referentes ao plano grafítico C(002) e convolução de C(100), respectivamente.

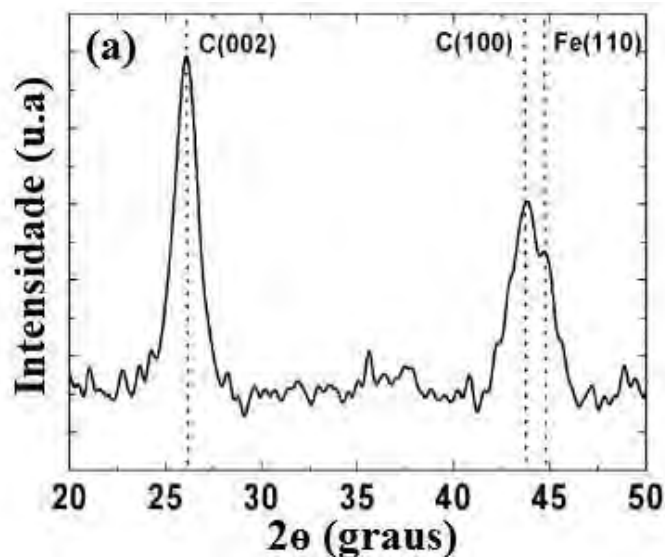


Figura 4.3. Resultados obtidos da difração de raios-X de amostras de CNT utilizadas neste trabalho.

A Figura 4.4 apresenta os resultados obtidos a partir das análises de MET dos nanotubos de carbono como recebidos da Bayer (Baytubes) (Figura 4.4a) e de nanotubos NTC - INPE (sintetizados em meu grupo de pesquisa) (Figura 4.4b). Como pode ser observado, ambos os CNT apresentam um aspecto similar, sendo somente diferenciados pela presença de partículas nos nanotubos NTC – INPE. Em trabalhos anteriores, foi determinado que estas partículas são constituídas de ferro, material utilizado para catalisar o crescimento destes nanotubos durante seu processo de fabricação, e estas podem agir como contaminantes, muitas vezes atuando como concentradores de tensões durante os ensaios mecânicos, resultando em uma diminuição significativa nas propriedades térmicas e mecânicas destes nanoreforços. Uma forma de minimizar a presença destas partículas, que podem estar presentes em concentrações de até 5% em volume, consiste em tratamentos ácidos utilizando HCl diluído (Figura 4.4c), HNO₃ (Figura 4.4d) ou H₂SO₄:HNO₃ (Figura 4.4e). A utilização de HCl diluído é eficiente na limpeza das regiões internas dos nanotubos de carbono, removendo impurezas carbonosas e partículas de Fe₂O₃, entretanto, não se mostra eficaz na eliminação de

partículas de Fe^0 . O mesmo parece ocorrer com a utilização de HNO_3 , uma vez que a utilização deste ácido apenas oxida as partículas de Fe^0 , mas não as elimina. A Figura 4.4e mostra que a partir da utilização de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ as paredes internas dos nanotubos são limpas, sendo eliminados todos os resíduos provenientes de Fe^0 , entretanto, devido à severidade da ação desta composição, durante este processo são gerados defeitos nas paredes dos nanotubos de carbono. Desta forma, uma vez que o processo de obtenção de nanotubos de carbono em meu grupo de pesquisa está em fase de amadurecimento, neste trabalho, optou-se pela utilização dos nanotubos provenientes da Bayer.

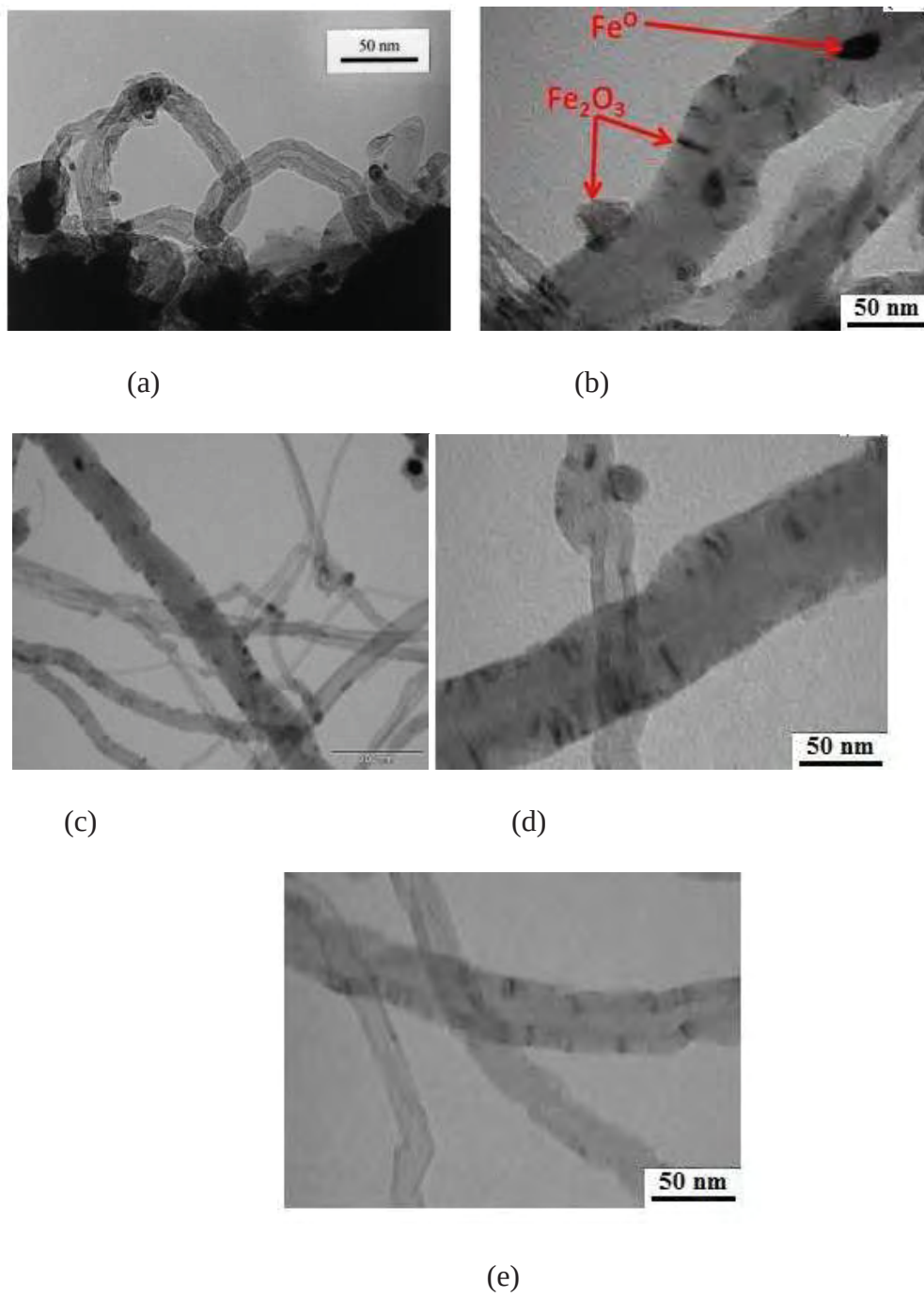


Figura 4.4. Imagens de MET provenientes dos CNT: (a) Baytube; (b) NTC – INPE; (c) tratamento com HCl 5M; (d) tratamento com HNO_3 e (e) tratamento com $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$.

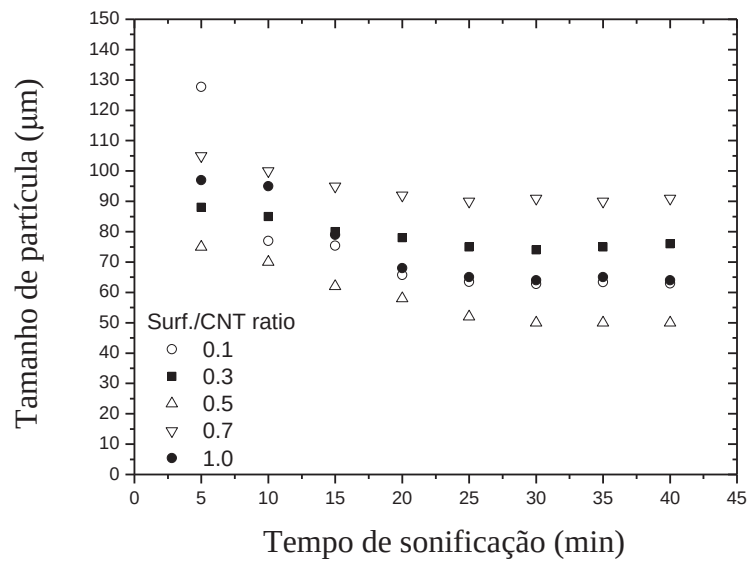
4.2. Avaliação da Dispersão Aquosa

4.2.1. Efeito do tempo e da potência da ponteira ultrassônica na qualidade de dispersão dos nanotubos de carbono

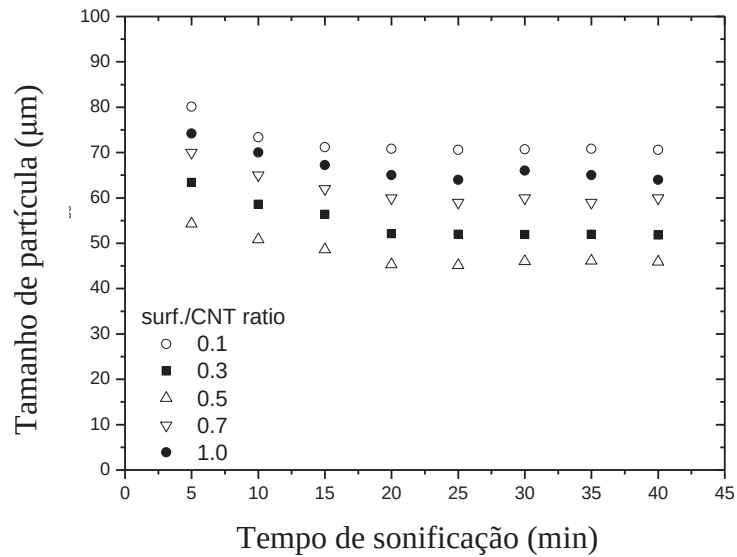
Com o objetivo de se obter as melhores variáveis a serem utilizadas na ponteira ultrassônica, permitindo a adequada dispersão dos CNT em soluções aquosas, amostras de CNT-surfactante-água foram preparadas utilizando diferentes tempos e potências em ultrassom e avaliadas por espectroscopias UV-vis e por espalhamento de luz. Neste estudo, diferentes quantidades de surfactantes também foram utilizadas, sempre mantendo cinco relações de surfactante/CNT sendo estas: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 1. Como dito anteriormente, estas relações foram baseadas em estudos disponíveis em literatura (BATISTI, SKORDOS, PARTRIDGE, 2009; SHEN et al, 2005; MOVIA, CANTO, GIORDANI, 2009). A partir destes ensaios, foi obtido o tamanho médio das partículas resultante das quebras e do processo de esfoliação mecânica, ambos promovidos pela utilização da ponteira ultrassônica.

A Figura 4.5 apresenta os resultados obtidos a partir da análise de espectroscopia por espalhamento de luz obtidos das amostras processadas utilizando 0,1% em massa de CNT, usando todos os surfactantes e as relações surfactante/CNT estudadas, em função do tempo. Como pode ser observado a partir desta figura, o tamanho das partículas, ou seja, dos aglomerados de CNT diminuem com o tempo de exposição à ponteira ultrassônica, apresentando uma estabilização neste valor após 25 minutos de sonificação.

Uma possível explicação para este comportamento é que durante o processo de sonificação, primeiramente as moléculas do surfactante tendem a se reorientarem entre si, formando grupos ou estruturas com caldas hidrofílicas (Figura 4.6), construindo uma ponte de fase aquosa com uma elevada tensão interfacial, estabilizando o sistema nanotubos/surfactante. Este processo é geralmente favorecido quando uma adequada relação tempo/potência é utilizada.



a)



b)

Figura 4.5. Resultados de espectroscopia por espalhamento de luz de soluções aquosas contendo 0,1% em massa de CNT, após a utilização de diferentes tempos de sonificação em: a) SDS e b) PSSS (com diferentes razões surfactante/CNT).

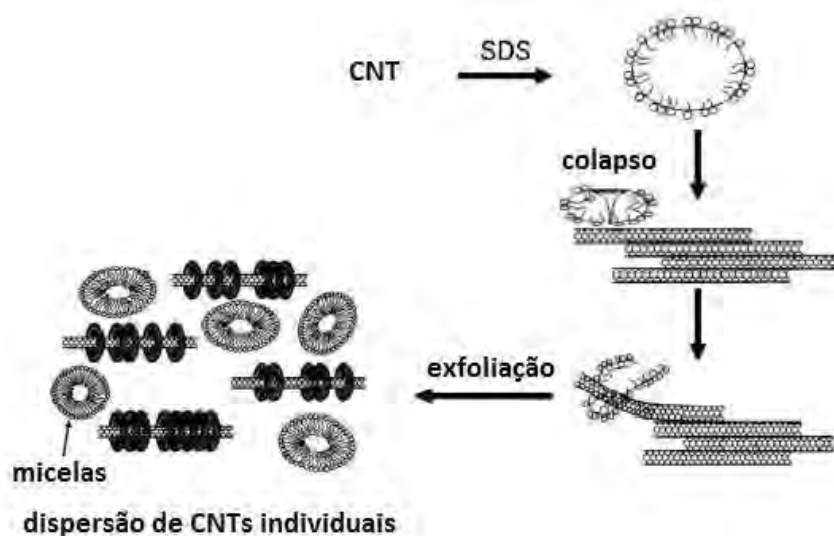


Figura 4.6. Ilustração da interação entre o surfactante e o CNT.

Portanto, o poder de dispersão dos surfactantes irá depender do balanço das interações entre o surfactante e os CNT. Geralmente, as terminações hidrofóbicas dos surfactantes interagem muito bem com a estrutura gráfica dos CNT, devido à célula unitária gráfica apresentar afinidade química com as unidades metilênicas das cadeias carbônicas. Desta forma, a eficiência da adsorção e consequentemente do poder de dispersão do surfactante são fortemente afetados pelo comprimento das terminações assim como pelo tipo de hibridização-sp que os átomos de carbono das moléculas do surfactante apresentam. Associado a este fato, quanto maior o comprimento da cadeia do surfactante, maior será o volume espacial e maior impedimento estérico é observado promovendo, consequentemente, um aumento nas forças de repulsão entre as células individuais de surfactante contendo CNT, aumentando, desta forma, a dispersão deste nanoreforço.

A Figura 4.7 apresenta os resultados obtidos a partir das análises de espectroscopia por espalhamento de luz das amostras processadas utilizando 0,1% em massa de CNT, usando a relação surfactante/CNT igual a 0,5, em função da potência utilizada na ponteira ultrassônica. Assim como ocorreu para a avaliação anterior, estes resultados são representativos dos realizados com os demais teores de CNT. Como pode ser observado a partir desta figura, o tamanho das partículas, ou seja, dos aglomerados de CNT diminui com o aumento da potência utilizada, pois este aumento promove uma energia extra que

ocasiona a intensificação no processo de esfolamento entre as camadas de nanotubos de carbono.

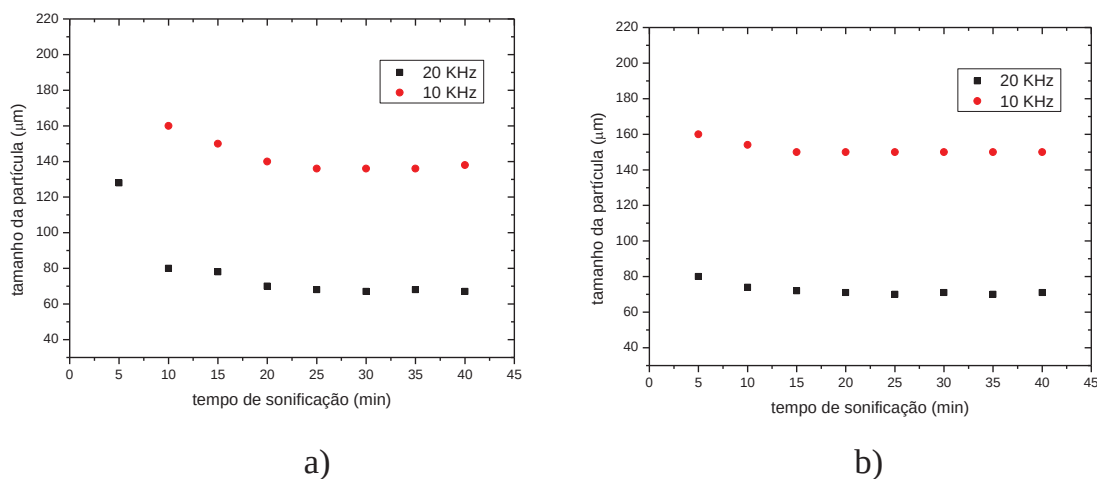


Figura 4.7. Resultados de espectroscopia por espalhamento de luz de soluções aquosas contendo 0,1% em massa de CNT, após a utilização de diferentes potências de sonificação em: a) SDS e b) PSSS (com razão surfactante/CNT= 0,5).

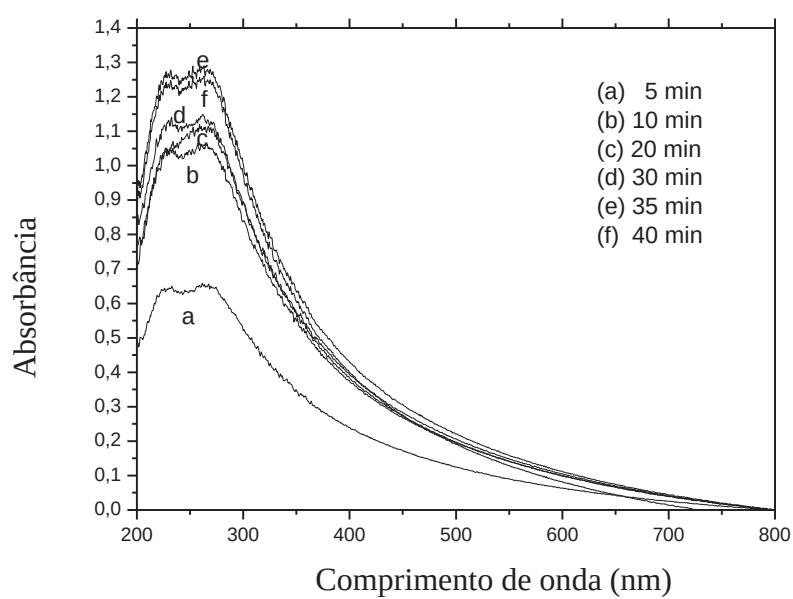
Com o objetivo de confirmar os resultados obtidos por espectroscopia de espalhamento de luz, foi também utilizada a técnica de espectroscopia no UV-vis. A Figura 4.8 apresenta os espectros de UV-vis obtidos a partir das soluções aquosas contendo diferentes tipos de surfactantes, utilizando 0,1% em massa de CNT e mantendo a relação surfactante/CNT igual a 0,5. Os resultados encontrados foram similares aos obtidos quando da utilização das outras quantidades de CNT e surfactante. A partir dos resultados de UV-vis encontrados, é evidente que após o processo de sonificação a solução de CNT apresenta um máximo de absorbância entre 200 e 300 nm, e gradualmente decresce até a região de IR-próximo. Resultados similares são apresentados pela literatura (BATISTI, SKORDOS, PARTRIDGE, 2009; SHEN et al, 2005; MOVIA, CANTO, GIORDANI, 2009).

Durante a análise de UV-vis, CNT são ativados exibindo bandas características. Aglomerados de CNT, entretanto, são dificilmente sensibilizados mesmo quando analisados na região de UV-vis entre 200 e 800 nm, provavelmente devido à transferência de cargas entre os respectivos nanotubos, minimizando os efeitos

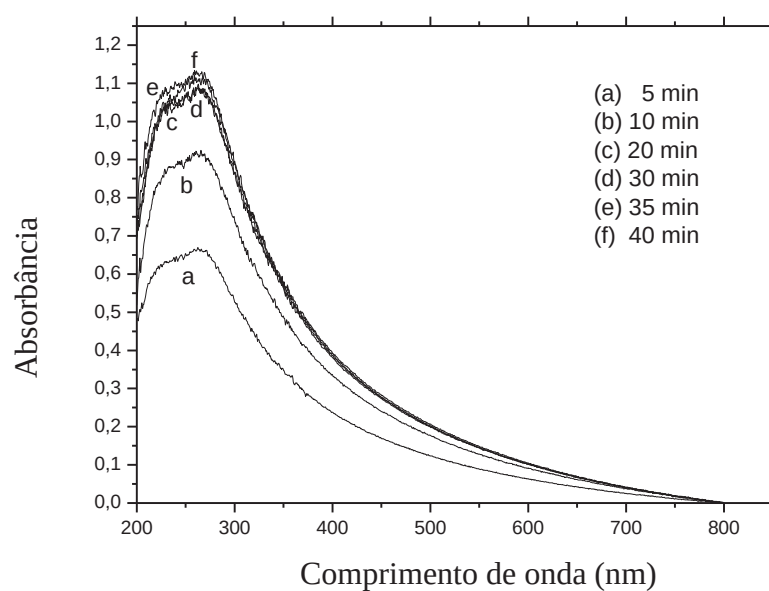
translacionais, rotacionais e vibracionais. Entretanto, é possível estabelecer uma relação entre os nanotubos individualmente dispersos em solução e a intensidade correspondente ao espectro de absorção. Desta forma, a espectroscopia UV-vis pode ser utilizada com o intuito de monitorar a dinâmica do processo de dispersão dos CNT, permitindo determinar as condições otimizadas para a utilização da ponteira ultrassônica.

No início da sonificação, existe uma grande quantidade de CNT fortemente aglomerados, prejudicando a avaliação da solução aquosa de CNT-surfactante por espectroscopia UV. Entretanto, à medida que o tempo passa, o processo de sonificação promove energia suficiente para a ocorrência do processo de esfoliação e desaglomeração, promovendo também a quebra das interações van der Waals, levando, conseqüentemente, a melhora da dispersão. Desta forma, o aumento da quantidade de CNT dispersos resultam no aumento da área e da altura do pico das linhas espectrais referentes à absorbância. A partir dos resultados encontrados neste estudo, após 35 minutos de sonificação, este processo não contribui mais para o aumento do grau de dispersão dos CNT em solução, confirmando os resultados encontrados por espectroscopia por espalhamento de luz.

A Tabela 4.3 apresenta a qualidade do grau de dispersão, avaliado pela técnica de espectroscopia de espalhamento de luz, quando são utilizados dois surfactantes de mesma natureza química (PSSS), entretanto, com diferentes massas molares, em função do tempo de sonificação. Como pode ser observado a partir destes resultados, o surfactante PSSS com elevada massa molar apresenta um aumento na qualidade da dispersão de CNT. Este comportamento pode ser explicado como consequência da elevada atividade superficial originada, devido à elevada concentração de anéis benzênicos ao longo das cadeias dos surfactantes. As interações π dos anéis benzênicos com a estrutura gráfica do CNT provavelmente aumentam a razão de absorção do surfactante. Esta mesma tendência foi também encontrada quando da utilização de outras relações CNT/surfactante.



(a)



(b)

Figura 4.8. Espectro UV-vis para amostras de 0,1% em massa de CNT e 0,05% de surfactante em função do tempo de sonificação: a) PSSS e b) SDS.

Tabela 4.3. Influência da massa molecular do surfactante PSSS no tamanho médio dos aglomerados de nanopartículas (μm), utilizando a razão surfactante/CNT igual a 0,5.

Massa molecular (g/mol)	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	35 min	40 min
~250.000,00	68,3 $\pm$ 3,2	63,8 $\pm$ 4,7	60,1 $\pm$ 3,5	59,4 $\pm$ 3,8	56,6 $\pm$ 3,6	58,7 $\pm$ 3,2	57,8 $\pm$ 1,9	57,9 $\pm$ 2,3
1.000.000,00	55,4 $\pm$ 3,8	50,5 $\pm$ 3,1	49,8 $\pm$ 4,2	48,9 $\pm$ 2,8	46,1 $\pm$ 1,9	45,7 $\pm$ 1,8	47,0 $\pm$ 2,2	46,8 $\pm$ 2,1

4.2.2. Avaliação da estabilidade dos CNT nas dispersões aquosas

Com o intuito de se determinar as condições mais adequadas de processamento, considerando também o tempo de estocagem da solução contendo surfactante e CNT, uma segunda bateria de testes foi realizada, utilizando diferentes quantidades de CNT e os diferentes tipos em diferentes quantidades de surfactante. As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam esta relação considerando concentrações de 0,5% em massa de CNT, sendo estes resultados representativos dos resultados obtidos com outras concentrações. A partir dos diagramas obtidos, pode ser concluído que a estabilidade de todos os sistemas pode ser mantida por várias semanas, independentemente do tempo e da concentração utilizada do surfactante. Durante o processo de sonificação, o surfactante auxilia no processo de separação e dispersão dos CNT individuais e após este processo, as moléculas de surfactante são adsorvidas nas paredes dos CNT, impedindo um novo processo de agregação devido à existência de novas forças de repulsão eletrostática.

Ainda, de acordo com as Figuras 4.9 e 4.10, ficou evidenciado que a melhor relação entre surfactantes e CNT foi 0,5 (0,5 surfactante/1 CNT). Esta relação promove uma melhor separação e dispersão de nanotubos individuais, evidenciado pelo menor tamanho médio dos aglomerados das partículas encontrado durante as análises de espectroscopia por espalhamento de luz. Esta observação pode ser explicada pela maior formação de micelas quando da utilização desta relação em específico, com a ajuda do surfactante. Quando em elevadas concentrações, as moléculas de surfactante formam micelas em solução aquosa. Geralmente, o tamanho destas micelas aumenta com o aumento da concentração de surfactante devido à interação entre grupos de mesma

polaridade. Desta forma, as moléculas de surfactante formam multicamadas na superfície dos nanotubos, aumentando seu poder de dispersão. Como consequência, a superfície do CNT recoberta pelas moléculas do surfactante aumenta gradativamente, se estendendo na fase líquida e começando a interagir com outros CNT presentes nas vizinhanças. Entretanto, quando é utilizada uma relação muito baixa de CNT/surfactante (grandes quantidades de surfactante) não é observada uma boa dispersão dos CNT nesta solução, mesmo quando elevados tempos de sonificação são utilizados. Este comportamento ocorre devido à presença do processo de floculação e precipitação da quantidade adicional de surfactante.

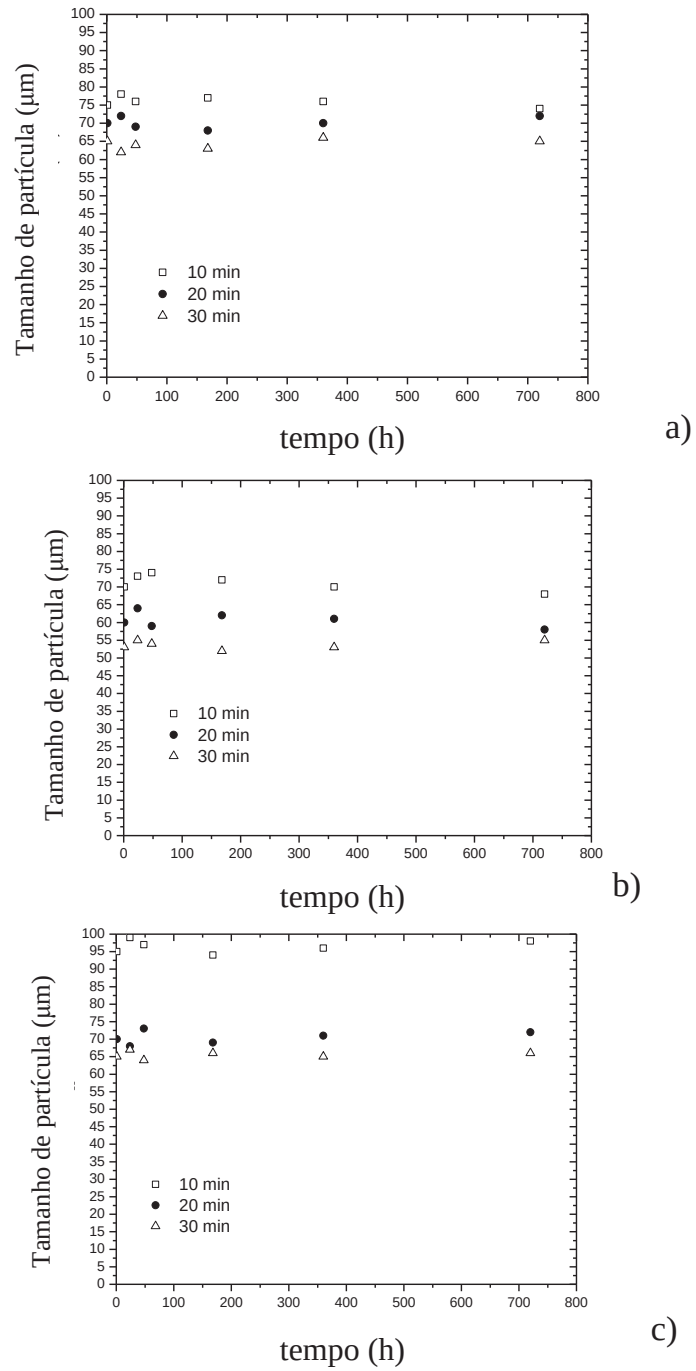


Figura 4.9. Influência do tempo de estocagem sobre o tamanho dos aglomerados de CNT para soluções contendo 0,5% em massa de CNT/SDS: a) 0,05%; b) 0,25% e c) 0,5% de surfactante.

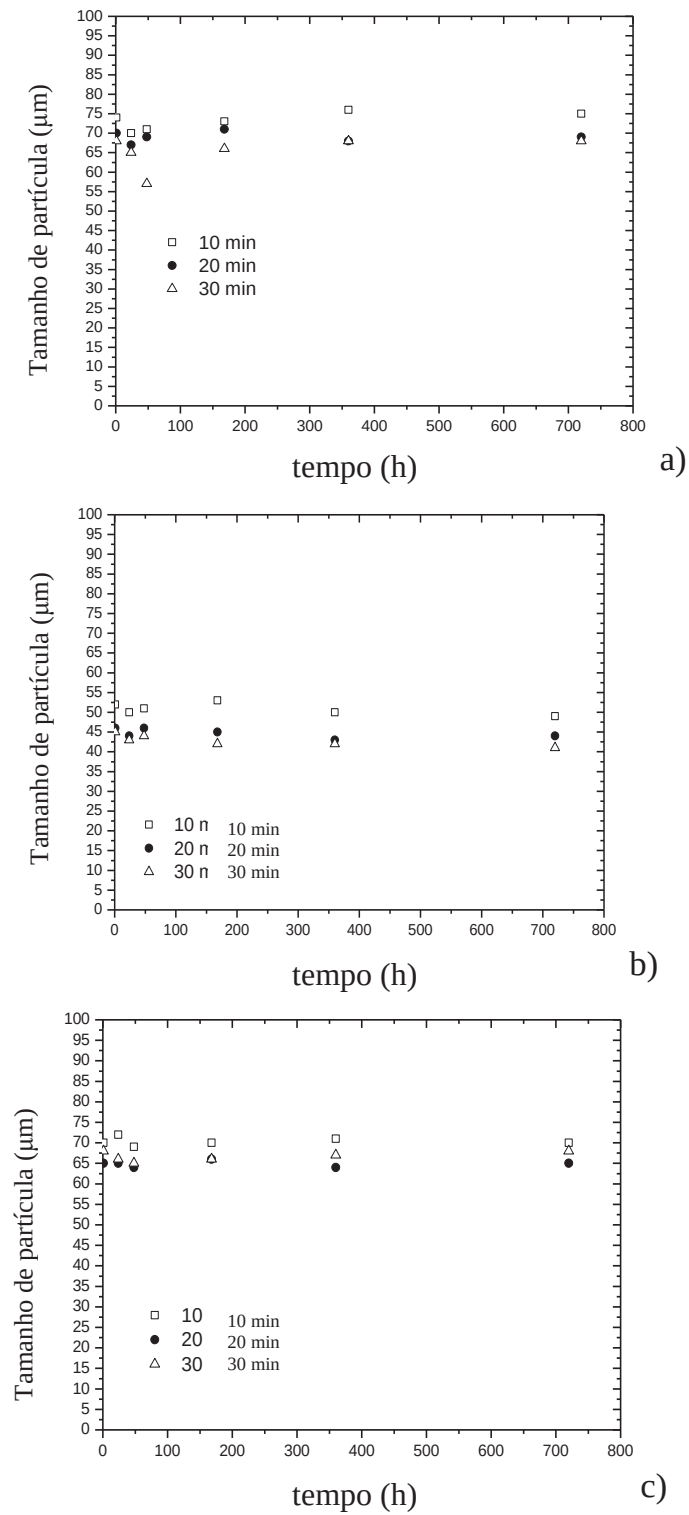


Figura 4.10. Influência do tempo de estocagem sobre o tamanho dos aglomerados de CNT para soluções contendo 0,5% em massa de CNT/PSSS: a) 0,05%; b) 0,25% e c) 0,5% de surfactante.

A Figura 4.11 apresenta a influência da relação entre CNT/surfactante no tempo de estocagem desta amostra utilizando a técnica de espectroscopia UV-vis. Genericamente dizendo, existem diversas teorias que predizem que, dependendo de como os CNT são obtidos, estes podem apresentar uma variedade de absorções quando analisados por espectroscopia UV-vis, os quais podem originar diferentes níveis de energia dependendo de seu estado de densidade, fenômeno este denominado de singularidades de van Hove (formado durante a mudança do estado gráfico 2D para o estado quase-1D, característico da maioria dos CNT).

Como pode ser observado a partir da Figura 4.11, os resultados provenientes da análise por UV-vis mostraram um comportamento similar daquele obtido a partir da análise por espectroscopia de espalhamento de luz, confirmando que a melhor relação surfactante/CNT a ser utilizada é igual a 0,5.

Com o intuito de garantir a qualidade dos resultados, mesmo em condições extremas, outra bateria de ensaios foi realizada, utilizando agora amostras submetidas ao processo de centrifugação. Quando não existe uma adequada dispersão de CNT em fase líquida, é de se esperar que os CNT migrem durante o processo de centrifugação, criando uma solução heterogênea. Neste trabalho, foi observado que quando utilizada baixa concentração de surfactante ($<0,3\%$ em massa), observa-se uma diferença de concentração quando analisadas as regiões inferiores e superiores do centrifugado. Entretanto, soluções processadas com maiores concentrações de surfactante (acima de $0,5\%$ em massa) não resultaram em diferenças detectáveis a partir das análises de espectroscopia por espalhamento de luz.

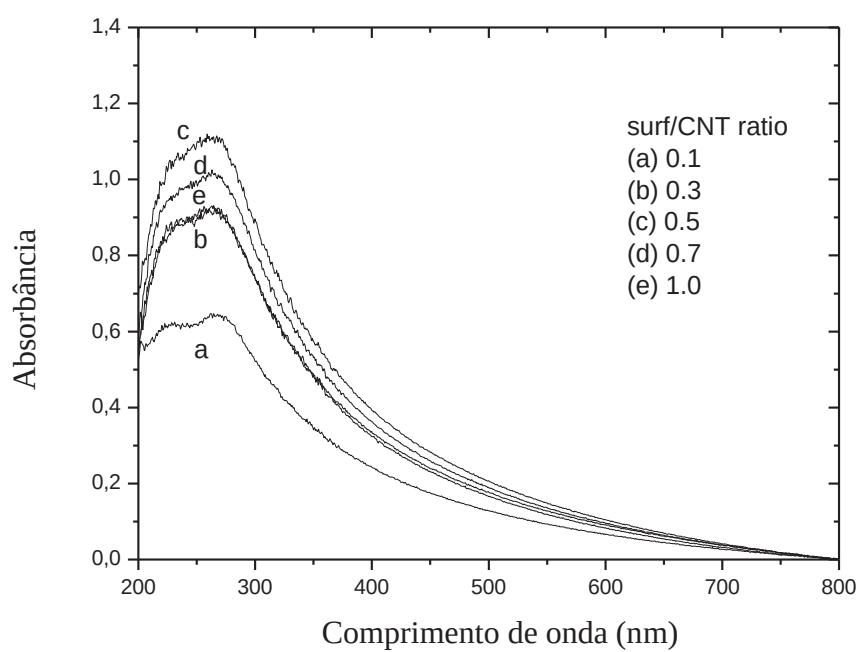
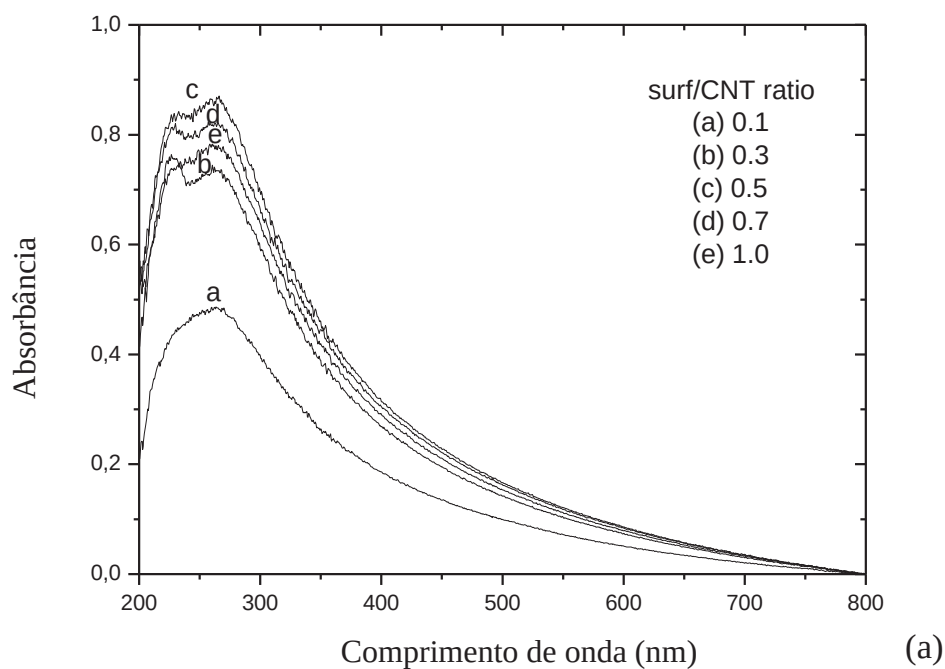


Figura 4.11. Evolução do espectro de UV-vis da solução aquosa de 0,5% em massa da solução CNT-surfactante em função da quantidade de surfactante utilizado: a) SDS e b) PSSS (solução diluída por um fator de 800).

4.2.3. Efeito do Ph na dispersão dos CNT em soluções aquosas

A formação de uma dispersão estável de CNT em solução aquosa é um dos objetivos cruciais para o desenvolvimento de aplicações práticas para este material disponível. A Figura 4.12 apresenta uma foto relacionando dispersões aquosas de CNT utilizando o surfactante PSSS, nos pHs 2, 4, 8 e 10, após duas semanas. A partir desta figura, é evidente que a dispersão aquosa de CNT-surfactante promovida em pH igual a 2 gerou uma aglomeração deste reforço, após algumas semanas de armazenagem.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados de espectroscopia por espalhamento de luz em função do pH e do tempo de armazenagem. A partir dos resultados apresentados por esta tabela, pode ser evidenciado que, quando a dispersão é realizada em pHs baixos ($\text{pH} < 4$), ocorre um aumento no tamanho médio dos aglomerados de CNT, evidenciado pelos maiores valores apresentados na Tabela 4.4. Entretanto, em pHs mais elevados ($\text{pH} > 4$) e baixas concentrações de surfactante ($< 1,0\%$), os anéis benzênicos interagem bem com os CNT a partir de interações π - π . De acordo com a teoria clássica de reorientação de nanopartículas, devido à presença de baixas concentrações do surfactante, estas moléculas são absorvidas pelos CNT em um arranjo cabeça-calda, paralelo a superfície dos CNT.

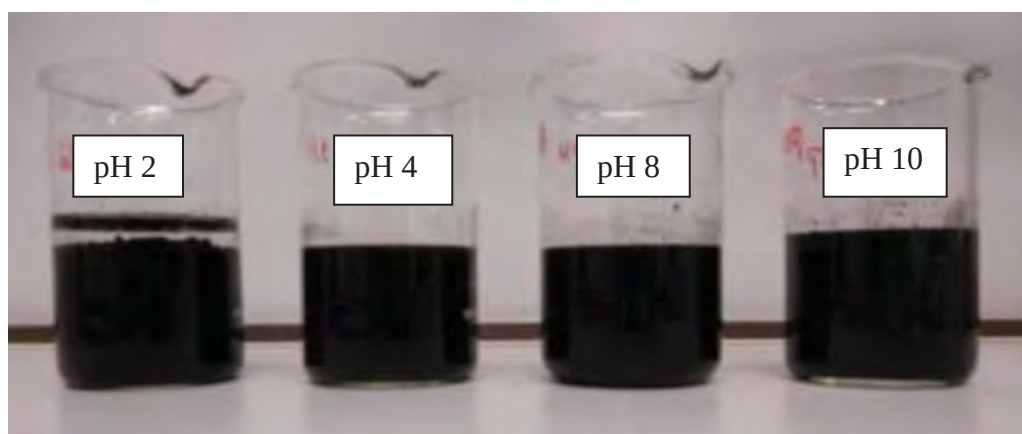


Figura 4.12. Ilustração da dispersão dos CNT em diferentes pHs.

Tabela 4.4. Influência do pH no tamanho médio dos aglomerados de CNT (μm), para soluções de CNT dispersas na razão 0,5 (surfactante/CNT).

pH	Tempo (dias)	Tamanho do aglomerado (μm)	incerteza (μm)
2	7	112,5	14,6
4	7	54,3	4,1
8	7	52,8	3,2
10	7	52,6	2,1
2	14	-----	----
4	14	56,1	3,8
8	14	50,4	1,6
10	14	54,4	2,3

4.2.4. Dispersão dos CNT em função de sua concentração

A Figura 4.13 apresenta o tamanho médio dos aglomerados de CNT em função do conteúdo deste reforço, utilizando amostras com razão de surfactante/CNT igual a 0,5, e um tempo de sonificação de 35 minutos. A partir dos resultados encontrados, pode ser concluído que a estabilidade da dispersão é independente da quantidade de CNT adicionada, considerando-se quantidades de até 1% em massa. Entretanto, um pequeno aumento no tamanho dos aglomerados foi identificado em amostras que utilizam acima de 1% em massa de CNT.

De acordo com a literatura (MATARREDONA et al, 2003; VAISMAN, WAGNER, MAROM, 2006; HUANG, AHIR, TARENTJEV, 2006), quando são utilizadas quantidades acima de 1,5% em massa de CNT, o processo de sonificação não alcança bons resultados de dispersão, mesmo após serem utilizados longos tempos de exposição ou elevados níveis de energia. Este comportamento é devido, provavelmente, à redução de forças de repulsão eletrostática entre os CNT devido à formação de uma elevada quantidade de micelas na solução aquosa. A pressão osmótica das micelas ao redor dos aglomerados de CNT pode criar uma atração efetiva, resultando em agregação induzida dos CNT individuais.

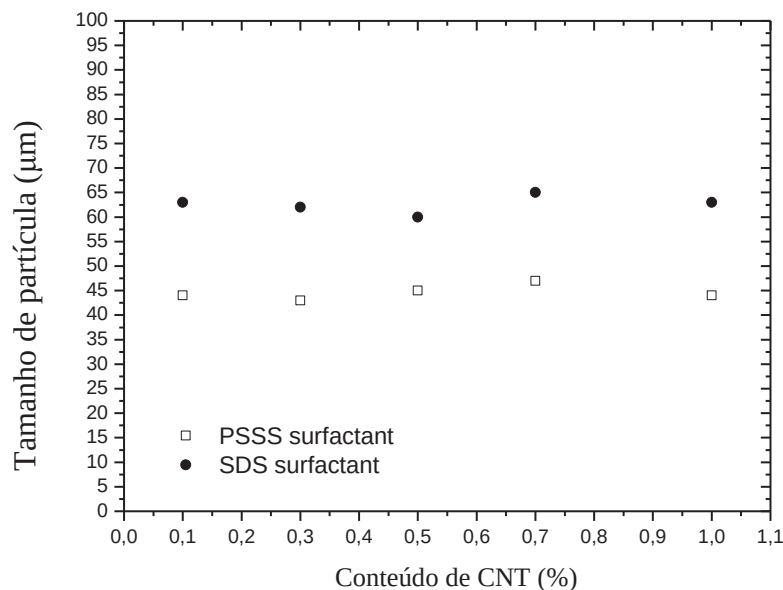


Figura 4.13. Influência da concentração de CNT na aglomeração dos CNT (razão surfactante/CNT=0,5).

4.3. Estudo Reológico

4.3.1. Viscosidade da resina fenólica-CNT em função da dispersão

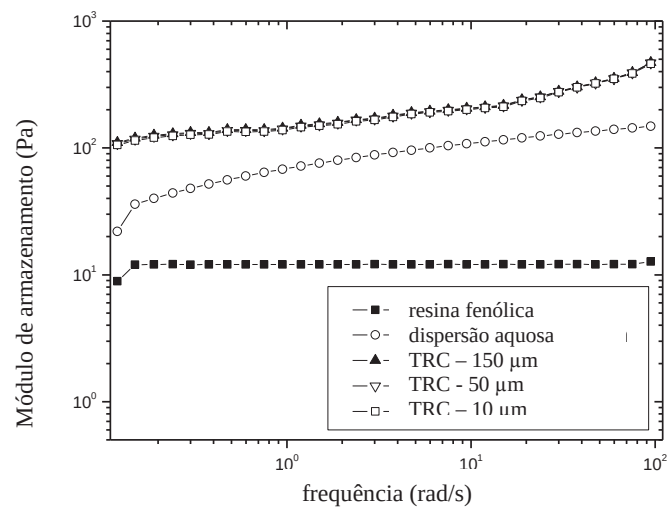
A melhora no comportamento mecânico e elétrico dos polímeros reforçados por nanotubos de carbono podem ser explicados a partir da microestrutura gerada pelo nanoreforço dentro da matriz polimérica. A formação de tal microestrutura pode ser investigada no estado líquido a partir de experimentos reológicos. Propriedades viscoelásticas lineares e não-lineares resultam em importantes informações a respeito da dispersão dos nanotubos, molhabilidade e resultam em relações de estrutura-propriedades. Estas informações podem ainda serem utilizadas com o objetivo de melhorar a processabilidade da resina fenólica reforçada com nanotubos de carbono.

Os módulos de armazenamento e de perda da resina fenólica e de seus compósitos nanoestruturados contendo 0,5% em massa de CNT são apresentados nas Figuras 4.14a e 4.14b, respectivamente. Como pode ser observado e também reportado pela literatura (MATARREDONA et al, 2003; VAISMAN, WAGNER, MAROM, 2006; HUANG, AHIR, TARENTJEV, 2006), o módulo de armazenamento é sensível a adição de CNT,

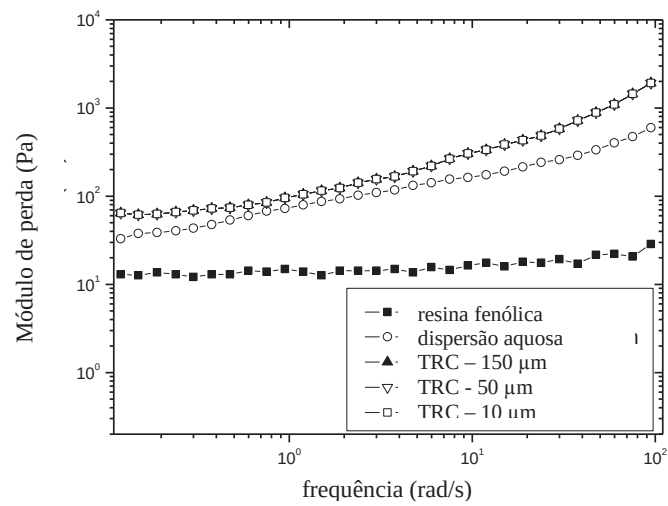
principalmente quando analisado a baixas frequências. O módulo de armazenamento aumenta com a incorporação de nanotubos de carbono na matriz polimérica, sendo este comportamento mais significativo a baixas frequências. Este comportamento ocorre devido ao fato dos CNT tenderem a formar uma estrutura percolada devido à sua elevada razão de aspecto e área superficial. O aumento no módulo após o primeiro passo no TRC (distâncias de 150 μm entre rolos), quando comparado com a mistura dispersa utilizando ponteira ultrassônica também pode ser observada. Este efeito pode ser explicado como uma consequência do aumento da área interfacial entre as partículas e o polímero, resultando no efeito de desaglomeração dos CNT. Quando em baixas concentrações de CNT, o efeito no módulo de armazenamento pode ser atribuído à tenacidade imposta pela presença de partículas sólidas que permite uma eficiente transferência das tensões, as quais podem ser controladas pela interface matriz/CNT.

A partir dos resultados reológicos encontrados, também pode ser observado que o módulo de armazenamento apresenta um comportamento viscoelástico independente quando analisado a baixas frequências, apresentando uma aparência de platô, efeito este que aumenta com a melhora da dispersão de CNT na resina. Este comportamento sugere a existência de uma rede interconectada de CNT no interior da matriz polimérica. Este se encontra em acordo com as explicações teóricas e observações experimentais observadas e relatadas na literatura científica para compósitos nanoreforçados (MATARREDONA et al, 2003; VAISMAN, WAGNER, MAROM, 2006; HUANG, AHIR, TARENTJEV, 2006).

A viscosidade complexa é também um importante parâmetro para caracterizar as propriedades reológicas do material. A parte real da viscosidade complexa consiste na energia de dissipação sendo seu comportamento similar ao encontrado para a viscosidade imaginária, quando resinas de baixa massa molar são avaliadas. A dependência da viscosidade complexa no estado fundido da resina fenólica e da resina com 0,5% em massa de CNT em função da frequência é apresentada na Figura 4.15.



a)



b)

Figura 4.14. Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência da resina fenólica reforçada com 0,1% em massa de CNT: a) módulo de armazenamento e b) módulo de perda.

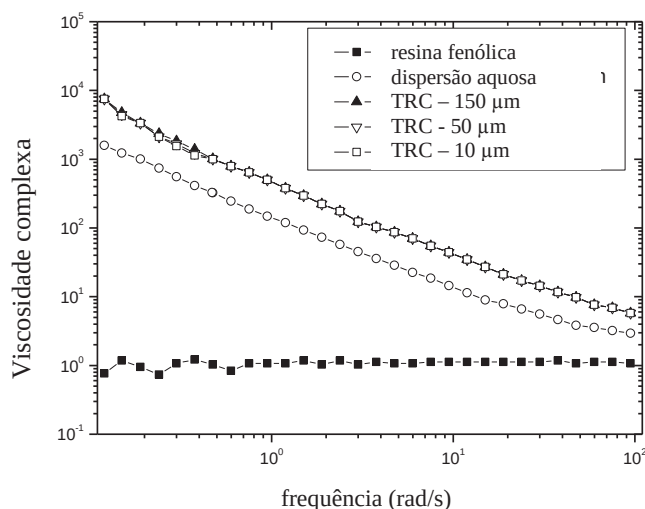


Figura 4.15. Viscosidade complexa em função da frequência da resina fenólica reforçada com 0,5% em massa de CNT.

Como pode ser observado, a resina fenólica apresenta um comportamento tipicamente Newtoniano onde um relativo baixo valor de viscosidade (aproximadamente 5 Pa) da resina é encontrado como sendo independente da frequência analisada. Por outro lado, os compósitos reforçados com CNT exibem um comportamento pseudo-plástico. Neste caso, a viscosidade aumenta dramaticamente com a presença dos nanotubos de carbono, assim como com a melhora da dispersão ocasionada durante os passos utilizados no processamento por TRC, e diminui com o aumento da frequência analisada, como pode ser observado na Figura 4.15.

Entretanto, amostras processadas com diferentes passos durante o processo de TRC não mostraram diferenças significativas quanto ao efeito da viscosidade complexa. Em matrizes poliméricas reforçadas com CNT, é comum ser encontrado uma perturbação do fluxo normal no polímero e diminuição na mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica, portanto, é esperado que a viscosidade do compósito aumente com o aumento do carregamento de CNT.

A partir dos resultados encontrados pode ainda ser observado que o compósito torna-se mais dependente do cisalhamento a baixas frequências. Este comportamento cisalhante pode ser atribuído à quebra efetiva dos aglomerados de CNT, levando a um

maior grau de interações entre polímero/CNT. Estas interações, por sua vez, requerem elevadas tensões de cisalhamento e longos tempos de relaxação para o fluxo da matriz fundida levando, conseqüentemente, ao aumento da viscosidade.

A Figura 4.16 mostra o comportamento viscoelástico dos compósitos de resina fenólica reforçada com diferentes concentrações de CNT (0,05 a 1,0% em massa de CNT, dispersos por TRC após os 3 passos). Curvas de resposta típica usando um estudo da viscosidade linear foram obtidas após a realização destes testes objetivando avaliar o limite de deformação crítica no regime viscoelástico. De acordo com estas curvas, para todas as concentrações de CNT utilizadas pode ser utilizado 200Pa como valor de deformação.

Um gráfico da dependência do módulo de armazenamento com a frequência é apresentado na Figura 4.16. Neste caso, a magnitude do valor de G' aumenta com o aumento da concentração de CNT, acompanhada por uma linearização e diminuição da inclinação da resposta. O comportamento independente da frequência a baixos valores de frequência é um indicativo do aumento da resposta elástica do sólido. Além disso, o salto da magnitude de G' observado a baixas frequências (entre 0,05 e 0,10% em massa de CNT) é um indicativo da percolação reológica. Este salto é também refletido no módulo de perda quando este é avaliado a baixas frequências (Figura 4.16.b). A viscosidade complexa, neste caso, é apresentada na Figura 4.16.c. Como pode ser observado, a transição do comportamento viscosimétrico é evidenciado em todas as variáveis analisadas.

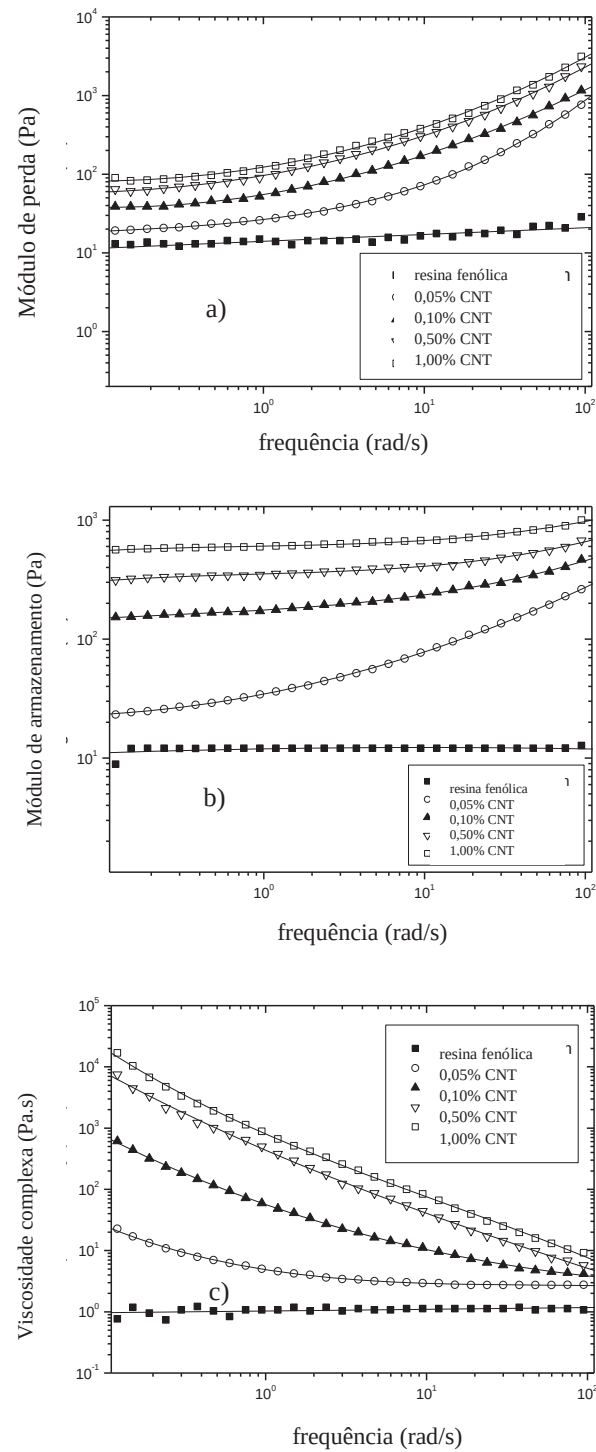


Figura 4.16. Comportamento viscoelástico para a resina fenólica reforçada com CNT: a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda e c) comportamento da viscosidade complexa.

Uma análise quantitativa da concentração crítica (ϕ_c) requerida para a avaliação da percolação de nanotubos de carbono é necessária para otimizar um perfeito balanço entre a concentração de CNT e um melhor desempenho mecânico do compósito nanoestruturado resultante. Desta forma, em concentrações abaixo de ϕ_c existe insuficiente estrutura do fluido para prover consideráveis melhorias nos desempenhos mecânico e elétrico. A descrição prévia do salto descrito para G' e η^* , entre 0,05 e 0,10% em massa, promoveu uma primeira aproximação para ϕ_c . Próximo da região de percolação, a seguinte lei das potências pode ser aplicada:

$$G' \approx (\phi - \phi_c)^n / \phi_c \quad (\text{eq. 4.1})$$

Onde: ϕ é a concentração analisada de CNT e n é a constante exponencial, sendo ambos obtidos a partir da Figura 4.17. A partir dos resultados encontrados por este estudo, quando utilizado $\omega = 0,1$, a lei das potências apresenta um coeficiente de correlação máximo para R^2 , resultando em valores de ϕ_c e n como sendo 0,08% e 3,33, respectivamente. Resultados similares foram obtidos utilizando valores de $\omega = 0,2$ e 0,5 rad/s.

No presente caso, o expoente pode ser influenciado pela presença de fases ricas em CNT, sendo que algumas publicações mostram esta mesma evidência (HUANG, AHIR, TERENCEV, 2006).

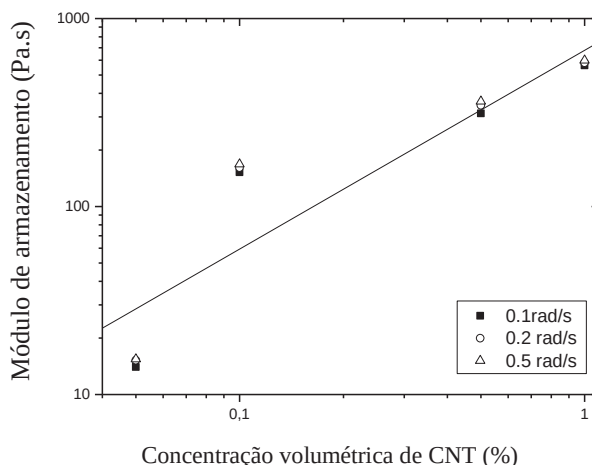


Figura 4.17. Variação do módulo de armazenamento com o aumento da concentração de CNT, utilizando as frequências angulares: 0,1; 0,2 e 0,5 rad/s.

4.4. Avaliação da Cinética de Cura

A Figura 4.18 mostra as varreduras dinâmicas realizadas a diferentes taxas de aquecimento para o sistema de resina fenólica pura e seus compósitos nanoestruturados. Pode-se observar que somente no gráfico da resina fenólica pura é que se encontra um evento endotérmico antes do exotérmico na faixa de 70 a 100°C, característico da cura da resina fenólica, correspondente à saída de voláteis e água. Os eventos endotérmicos relacionados com a saída de água e voláteis conseguem ser separados pelo uso do PDSC (DSC de alta pressão). Porém, nas amostras de compósitos nanoestruturados não se observa este pico endotérmico. A partir dos resultados encontrados, verifica-se que o formato das curvas da cura da resina fenólica pura não se altera com a introdução dos CNT no sistema, apenas a área sob o pico se torna menor com a adição de CNT no sistema de resina fenólica pura. As Tabelas 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 resumem os dados obtidos com as curvas de DSC realizadas sob alta pressão, apresentando a temperatura de início extrapolado de cura (T_{onset}), a temperatura de pico exotérmico de cura (T_{pico}) e o valor da entalpia de cura (ΔH).

Como seria esperado pela teoria clássica de análise térmica, para uma mesma concentração de CNT, a temperatura de pico aumenta com o aumento da taxa de aquecimento. Um fenômeno interessante de se observar é que para todos os sistemas

estudados o ΔH diminui com o aumento da taxa de aquecimento. Isto pode ser explicado, pois a baixas taxas de aquecimento as moléculas têm mais tempo para se movimentarem tornando mais efetiva a reação de cura, por isto, quanto mais lenta a taxa de aquecimento utilizada, maior será o valor de ΔH (maiores valores de ΔH indicam maiores valores de grau de cura) (XIE et al, 2005; Tao et al, 2006).

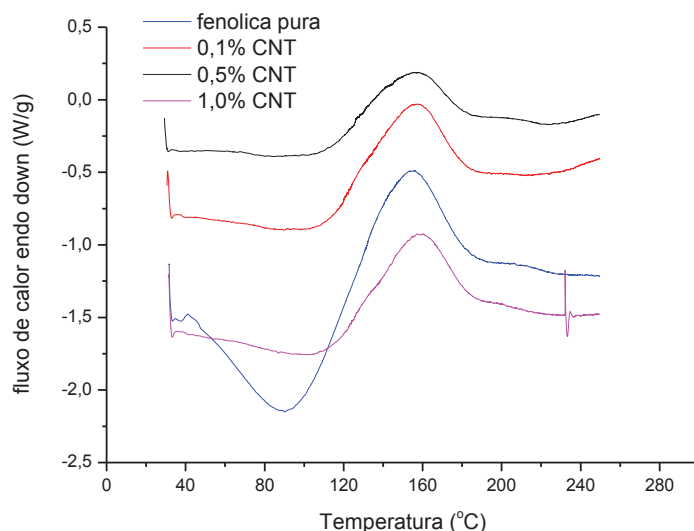


Figura 4.18. Curvas de PDSC da resina fenólica pura e de seus compósitos nanoestruturados realizada a 2,5°C/min.

Observa-se, ainda, que a introdução de CNT no sistema de resina fenólica pura reduz o valor de ΔH , que por sua vez está intimamente relacionado com o aumento da viscosidade do sistema com a introdução de CNT. O aumento da viscosidade com a introdução do CNT no sistema torna o movimento das moléculas de resina fenólica mais difícil e, por sua vez, faz com que a cura do sistema seja menos eficiente (menor valor de ΔH menor grau de cura) (XIE et al, 2005; Tao et al, 2006). O aumento da concentração de CNT nos compósitos nanoestruturados de resina fenólica faz com que o ΔH decresça monotonicamente.

A energia de ativação de reações de cura pode ser obtida pelo uso das curvas de varreduras dinâmicas do DSC realizadas a diferentes taxas de aquecimento. A energia de ativação, E_a , obtida pelo método de Kissinger utiliza a relação da taxa de aquecimento (β) e a temperatura de pico exotérmico ($1/T_{pico}$) (XIE et al, 2005; Tao et al, 2006).

A energia de ativação pode ser definida como sendo a energia mínima necessária para que tenha início um determinado processo físico-químico, neste caso a cura da resina fenólica. Esta energia pode ser calculada a partir da temperatura localizada no pico da curva de cura obtida por DSC, que corresponde à temperatura onde a taxa de cura é máxima (XIE et al, 2005; Tao et al, 2006). Considerando que o processo de cura envolve uma reação de ordem n , a partir das equações da lei de transformação, tem-se:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_T = k_T (1-\alpha)^n \quad (\text{eq. 4.2})$$

Onde:

α : fração do material transformado ou curado;

k_T : velocidade de reação.

Pela equação de Arrhenius pode-se determinar a velocidade de reação (k_T):

$$k_T = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{eq. 4.3})$$

Onde:

R: constante universal dos gases

T: temperatura em Kelvin

E: energia de ativação

A: fator de frequência ou fator pré-exponencial

A taxa total de reação pode ser reescrita combinando as equações anteriores, de tal forma que:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = A(1-\alpha)^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{eq. 4.4})$$

Quando a taxa total de reação atinge seu máximo, sua derivada em relação ao tempo torna-se igual à zero (XIE et al, 2005; Tao et al, 2006).

Logo, a temperatura na qual a taxa de reação é máxima (T_p) pode ser definida como:

$$\frac{E}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{eq. 4.5})$$

Considerando que $\beta = \frac{dT}{dt}$ (taxa de aquecimento constante) e aplicando o logaritmo na Equação 4.5, tem-se que:

$$\ln\left(\frac{Tp^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p^2} + \ln\left(\frac{E}{R}\right) - \ln(A) \quad (\text{eq. 4.6})$$

Ou na forma mais conhecida como Equação de Kissinger:

$$\ln\left(\frac{Tp^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p^2} + \text{Constante} \quad (\text{eq. 4.7})$$

A partir do gráfico gerado de $\ln\left(\frac{Tp^2}{\beta}\right)$ em função de $\left(\frac{1}{T_p}\right)$, pode-se determinar a energia de ativação do processo de cura por meio do coeficiente angular da reta.

Tabela 4.5. Parâmetros cinéticos obtidos a partir do método dinâmico para três razões de aquecimento: 2,5; 5 e 10°C/min do sistema de resina fenólica pura.

Taxa de aquecimento	$T_{onset}(\text{°C})$	$T_{pico}(\text{°C})$	$-\Delta H \text{ (J/g)}$
2,5 °C/min	107	153	166
5,0 °C/min	150	179	158
10 °C/min	152	191	152

Tabela 4.6. Parâmetros cinéticos obtidos a partir do método dinâmico para três razões de aquecimento: 2,5; 5 e 10°C/min do compósito nanoestruturado com 0,1% de CNT na matriz fenólica.

Taxa de aquecimento	$T_{onset}(^{\circ}\text{C})$	$T_{pico}(^{\circ}\text{C})$	$-\Delta H \text{ (J/g)}$
2,5 °C/min	114	153	139
5,0 °C/min	123	166	128
10 °C/min	140	184	122

Tabela 4.7. Parâmetros cinéticos obtidos a partir do método dinâmico para três razões de aquecimento: 2,5; 5 e 10°C/min do compósito nanoestruturado com 0,5% de CNT na matriz fenólica.

Taxa de aquecimento	$T_{onset}(^{\circ}\text{C})$	$T_{pico}(^{\circ}\text{C})$	$-\Delta H \text{ (J/g)}$
2,5 °C/min	121	152	78
5,0 °C/min	131	170	68
10 °C/min	137	184	62

Tabela 4.8. Parâmetros cinéticos obtidos a partir do método dinâmico para três razões de aquecimento: 2,5; 5 e 10°C/min do compósito nanoestruturado com 1,0% de CNT na matriz fenólica.

Taxa de aquecimento	$T_{onset}(^{\circ}\text{C})$	$T_{pico}(^{\circ}\text{C})$	$-\Delta H \text{ (J/g)}$
2,5 °C/min	116	154	63
5,0 °C/min	131	170	68
10 °C/min	143	186	74

A Figura 4.19 apresenta o gráfico de $\ln\left(\frac{Tp^2}{\beta}\right)$ em função de $\left(\frac{1}{Tp}\right)$, para o sistema de resina fenólica pura. Pode-se observar que existe uma relação linear entre as variáveis x e

y. Assim, utilizando-se o coeficiente angular obtido do gráfico e aplicando-o às equações anteriores, tem-se a E_a .

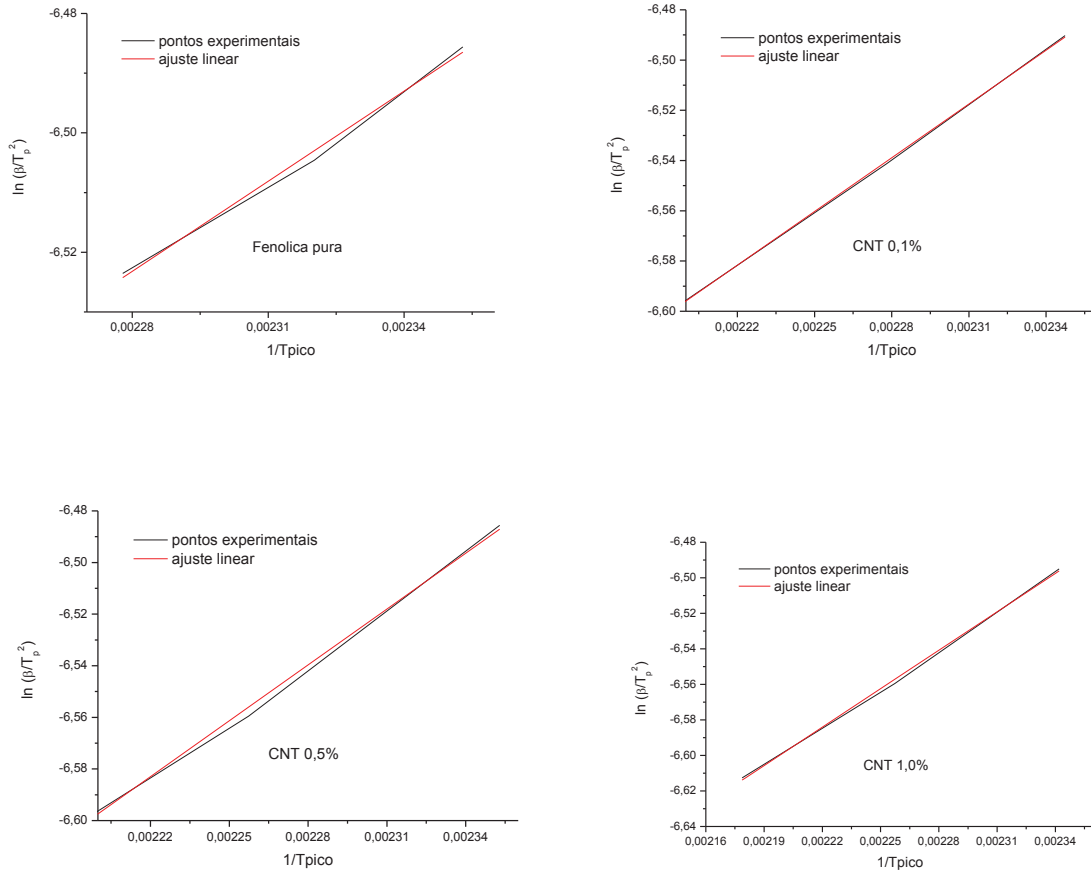


Figura 4.19. Gráficos de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right)$ em função de $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ segundo a equação de Kissinger para amostra de resina fenólica pura e para seus compósitos nanoestruturados.

De acordo com a equação de Crane (XIE et al, 2005; Tao et al, 2006) a ordem da reação pode ainda ser expressa de acordo com a equação 4.8:

$$\frac{\partial \ln \beta}{\partial \left(\frac{1}{T_p} \right)} = \left(\frac{E'_a}{nR} + 2T_p \right) \quad \text{equação (4.8)}$$

Onde n é a ordem de reação. Sabe-se que $2T_p$ pode ser desprezado quando $\frac{E'_a}{nR} \gg 2T_p$.

Segundo a equação 4.8 o gráfico de $\ln \beta$ em função de $1/T_p$ é linear e a inclinação da reta fornece o valor de n . Assim, a Figura 4.20 apresenta o gráfico de $\ln \beta$ em função de $1/T_p$ para o sistema de resina fenólica pura.

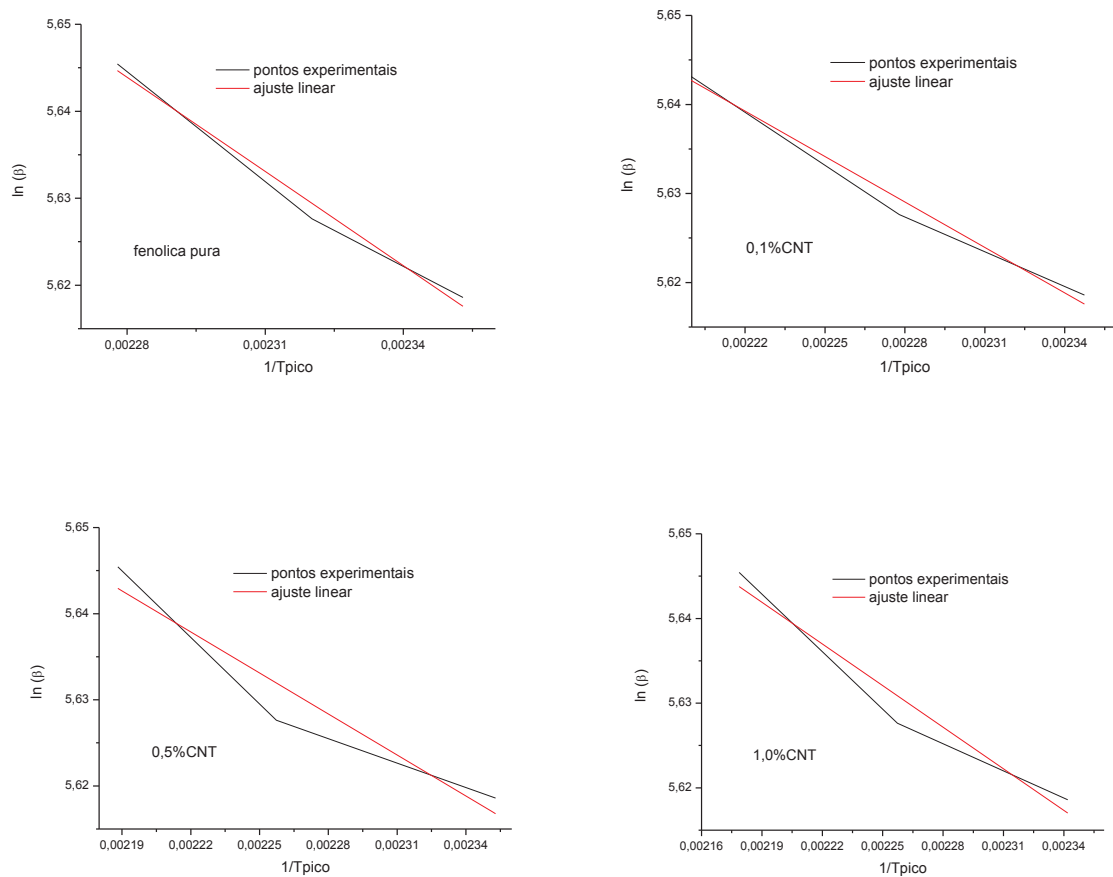


Figura 4.20. Gráfico de $\ln \beta$ em função de $1/T_p$ segundo a equação de Crane para a amostra de resina fenólica pura e seus compósitos nanoestruturados.

A Tabela 4.9 resume os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos de Kissinger e Crane para o sistema de resina fenólica pura e seus compósitos nanoestruturados. Observa-se pela Tabela 4.9 que a energia de ativação da reação de cura do sistema de resina

fenólica pura é menor que a de seus compósitos nanoestruturados, sugerindo que os CNT dificultam a reação de cura da resina fenólica, como evidenciado a partir da redução do valor de entalpia nos compósitos nanoestruturados (XIE et al, 2005; Tao et al, 2006). Os CNT aumentam a viscosidade do sistema, bem como a sua energia de ativação reduzindo, conseqüentemente, a movimentação e o choque entre as moléculas da resina reduzindo, por sua vez, os valores de entalpia de cura.

A ordem de reação para o sistema de resina fenólica pura é de aproximadamente 1 enquanto que os valores para os seus compósitos nanoestruturados são da ordem de 4, indicando que as reações de cura ocorrem de forma complexa.

Tabela 4.9. Parâmetros cinéticos obtidos para a cura da resina fenólica pura e para seus compósitos nanoestruturados.

Amostras	E_a (kJ/mol)	n
Resina pura	4,2	1,4
Fenólica 0,1%CNT	5,9	4,2
Fenólica 0,5%CNT	5,9	4,6
Fenólica 1,0%CNT	5,9	4,4

4.5. Microestrutura do compósito CNT/resina fenólica

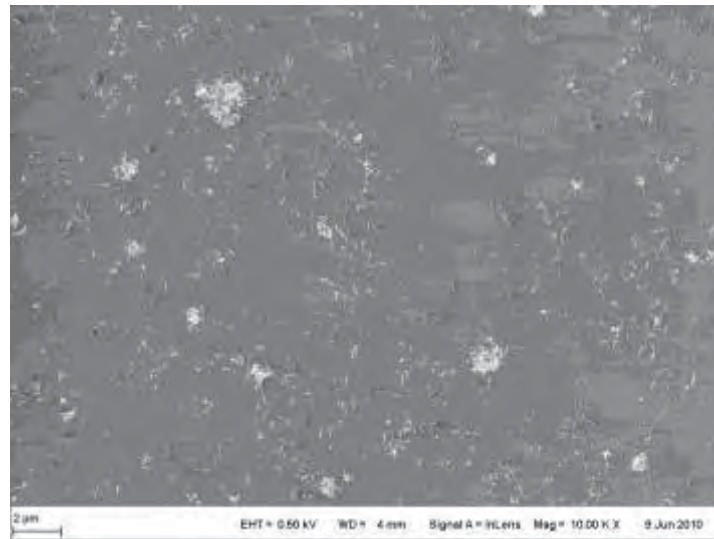
Como apresentado no Capítulo 3 desta tese, com o intuito de avaliar a dispersão dos nanotubos de carbono na resina fenólica, foram realizadas análises de microscopia eletrônica da varredura. A Figura 4.21 apresenta fotomicrografias representativas de regiões fraturadas de amostras de resina fenólica com nanotubos de carbono (0,5% em massa), processadas a partir de solução aquosa com surfactante e também a partir da utilização de TRC. Como pode ser observado, em todos os casos foi produzido um compósito nanoestruturado com uma dispersão de CNT relativamente homogênea, entretanto, pode também ser observada a presença de aglomerados, principalmente em amostras processadas a partir de solução aquosa (Figura 4.21a). Os mesmos resultados

foram obtidos em diferentes relações de surfactantes-CNT mostrando que, para se avaliar a melhor relação surfactante/CNT, esta análise não é a mais indicada, devendo ser utilizado, nestes casos, a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

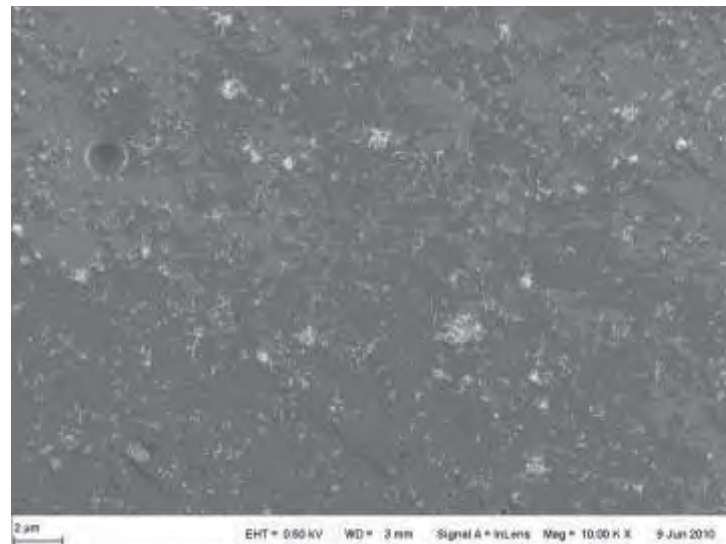
Em todos os casos, a morfologia resultante dos compósitos nanoestruturados produzidos apresenta uma orientação randômica dos CNT no compósito, como era esperado. Uma boa dispersão de CNT no compósito reduz a concentração de tensões internas e, geralmente, acarreta na uniformidade da distribuição destas tensões. Como resultado desta avaliação, o compósito nanoestruturado processado a partir da utilização do TRC irá apresentar uma melhora no desempenho térmico e viscoelástico quando comparado ao compósito disperso a partir da utilização da solução aquosa.

A Figura 4.22 apresenta fotomicrografias representativas de regiões fraturadas de amostras de resina fenólica com nanotubos de carbono (0,5% em massa), processadas a partir do processo TRC com diferentes distâncias entre os rolos. De acordo com a literatura (XIE et al, 2005; Tao et al, 2006), menores distâncias entre cilindros geram compósitos nanoestruturados com melhores dispersões do nanoreforço no interior da matriz. Entretanto, neste trabalho foi observado que a melhora da dispersão ocorre até uma distância limite de 50 μm , a partir da qual já não são mais observadas melhorias significativas.

Assim como observado anteriormente, em todos os casos foi produzido um compósito nanoestruturado com uma dispersão de CNT relativamente homogênea, entretanto, pode também ser observada a presença de maiores aglomerados e baixa dispersão em amostras processadas utilizando 150 μm de distância entre os cilindros, sendo neste caso, a morfologia próxima a apresentada para as amostras processadas via solução aquosa (Figura 4.22b).



(a)



(b)

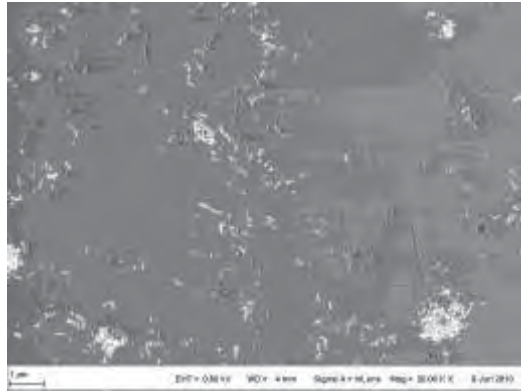
Figura 4.21. Morfologia avaliada por microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada dos compósitos nanoestruturados (0,5% em massa de CNT): a) solução aquosa; b) TRC (10 μm).

Desta forma, pode ser concluído que, devido à melhor dispersão de CNT em amostras processadas em distâncias inferiores a 50 μm , estas irão gerar compósitos nanoestruturados com menores concentrações de tensões internas e, conseqüentemente, apresentarão uma melhora no desempenho térmico, elétrico, mecânico e viscoelástico quando comparado com os compósitos dispersos utilizando maiores distâncias entre

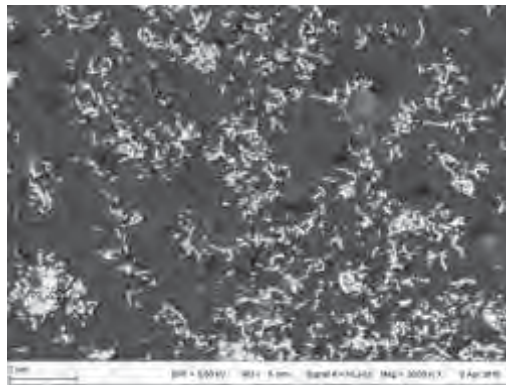
cilindros. Estes resultados foram confirmados a partir das análises térmicas, como apresentado anteriormente, e a partir dos resultados mecânicos, viscoelásticos e elétricos, como apresentado a seguir.

A Figura 4.23 apresenta fotomicrografias representativas de regiões fraturadas de amostras de resina fenólica com nanotubos de carbono processadas via TRC (10 μm), com diferentes concentrações de CNT (0,1; 0,5 e 1,0% em massa, respectivamente). Como pode ser observado a partir desta figura, em todas as concentrações de CNT ocorreu uma adequada dispersão deste reforço, sendo observado somente algumas regiões contendo aglomerados, com dimensões menores que 1,5 μm . Também foram observados CNT individuais, com diâmetros médios de 60 nm, sendo estes também observados em outros trabalhos apresentados pela literatura (XIE et al, 2005; Tao et al, 2006) .

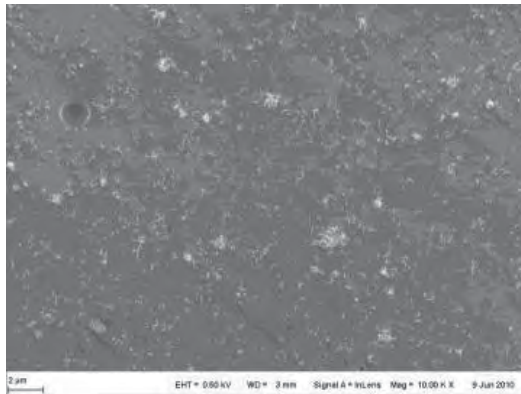
Desta forma, pode ser concluído que o processo TRC é apropriado para a obtenção de compósitos nanoestruturados com diferentes concentrações de CNT, não sendo observadas diferenças significativas na dispersão de CNT quando empregado diferentes concentrações (pelo menos até 1% em massa de CNT), pois este processo gera uma distribuição de tensões de cisalhamento homogênea, mesmo quando empregado elevados valores de reforços. Entretanto, como esperado, a utilização de maiores concentrações de CNT geram maiores quantidades de aglomerados. Quando utilizado elevadas concentrações de CNT, o processo TRC apresentou uma melhor dispersão quando comparado com o processo em solução aquosa, pois o processo de sonificação induz uma energia localizada, sendo apropriado para baixas concentrações de CNT, porém, não para elevadas concentrações, enquanto que, devido ao princípio utilizado no processo TRC, este geralmente resulta em uma redução mais efetiva na razão de aspecto do nanoreforço no interior da matriz polimérica e, conseqüentemente, em uma dispersão mais eficiente dos CNT.



(a)

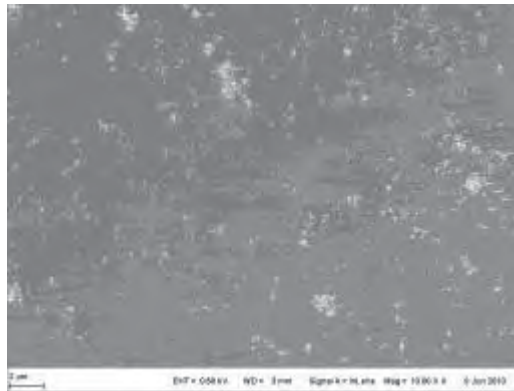


(b)

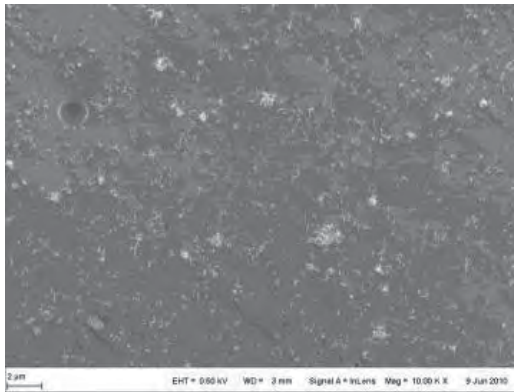


(c)

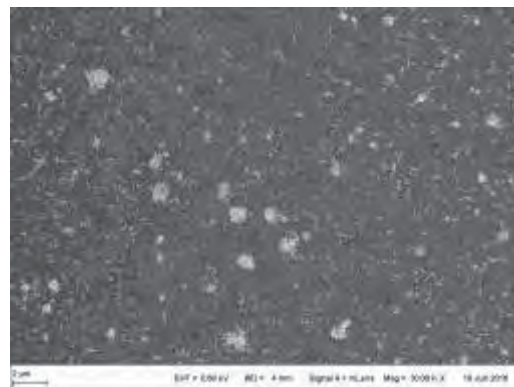
Figura 4.22. Morfologia avaliada por microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada dos compósitos nanoestruturados processados via TRC (0,5% em massa de CNT) com diferentes distâncias entre rolos: a) 150 μm ; b) 50 μm e c) 10 μm .



(a)



(b)



(c)

Figura 4.23. Morfologia avaliada por microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada dos compósitos nanoestruturados processados via TRC (10 μm) com diferentes concentrações de CNT: a) 0,1%; b) 0,5% e c) 1,0% em massa.

4.6. Análise Dinâmico Mecânica e do Coeficiente de Expansão Térmica dos compósitos termorrígidos curados

Os valores de $\tan \delta$, assim como os de E' e E'' obtidos na região de transição vítrea para compósitos nanoestruturados de resina fenólica/CNT são úteis para se avaliar as diferenças proporcionadas da T_g quando são utilizadas diferentes concentrações de CNT ou técnicas de processamento. A Figura 4.24 apresenta curvas representativas de DMA para a resina fenólica reforçada com CNT quando são utilizadas as técnicas de dispersão em solução aquosa e por TRC.

Como pode ser observado a partir da Figura 4.24, ocorreram pequenas diferenças entre os módulos E' avaliados no início da curva (Figura 4.24a) e E'' avaliados na região de pico (Figura 4.24b), quando comparadas amostras processadas via TRC e solução aquosa, sendo evidenciado aumentos de 44 e 43%, respectivamente. Muitos fatores podem contribuir para estes aumentos, podendo ser destacados: diferentes estados de dispersão dos CNT, quebra das aglomerações, presença de umidade, viscosidade diferenciada, entre outros. Não foram evidenciadas diferenças entre as amostras processadas por TRC utilizando diferentes distâncias entre os rolos.

Também, não foi evidenciado esta mesma tendência com relação aos valores de máximo de $\tan \delta$ encontrados (Figura 4.24a) quando da utilização das diferentes técnicas de dispersão empregadas (TRC ou dispersão aquosa), evidenciando que ambas as técnicas resultaram em valores próximos de energia de fricção interna, ou seja, da razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. Desta forma, provavelmente, a rigidez da resina fenólica não foi influenciada significativamente pela adição de até 1,0% de CNT.

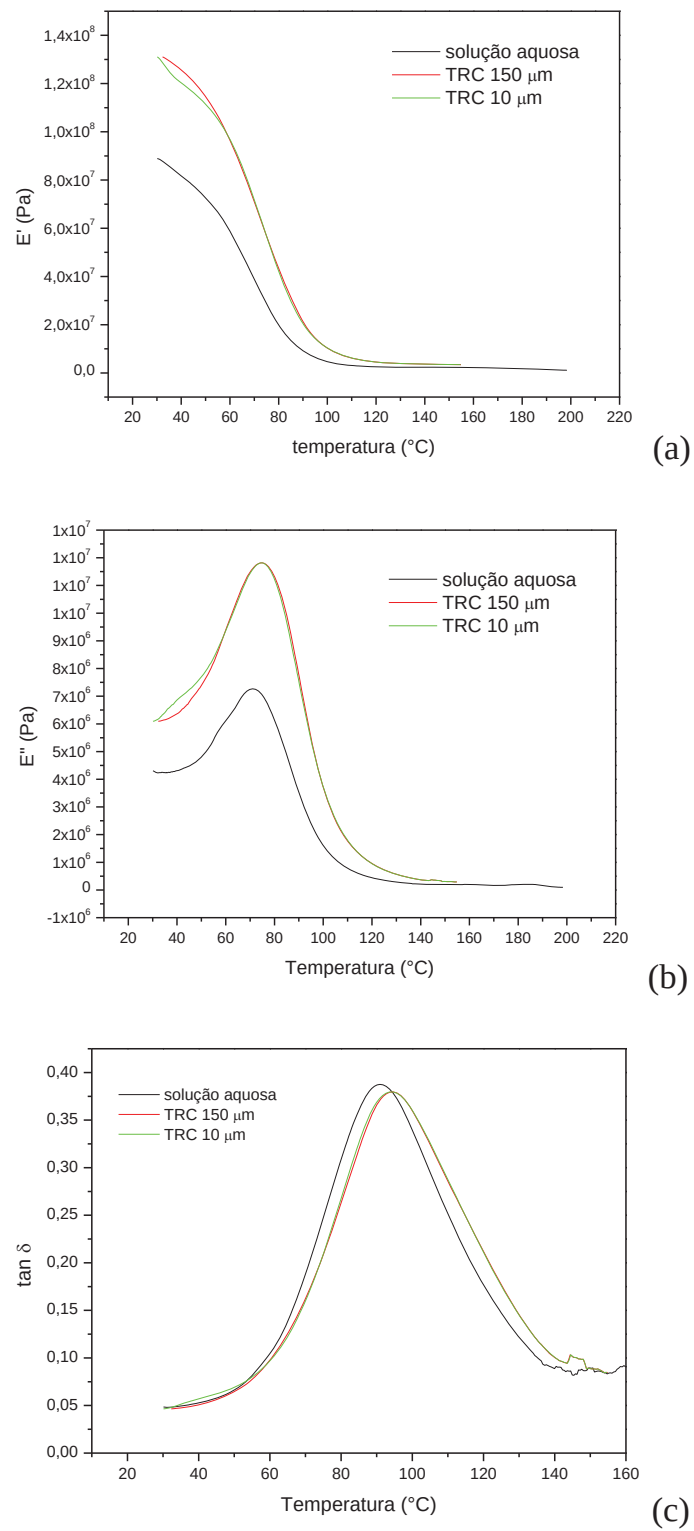


Figura 4.24. Análise de DMA para o compósito nanoestruturado de resina fenólica/CNT (0,1%), comparação entre as técnicas de dispersão: (a) E' , (b) E'' e (c) $\tan \delta$.

A Figura 4.25 mostra que também ocorreram pequenas diferenças entre os módulos E' avaliado no início da curva (Figura 4.25a) e E'' avaliado na região de pico (Figura 4.24b), quando comparadas amostras processadas com diferentes conteúdos de CNT. Quando comparadas com as amostras processadas com 0,1% de CNT, as amostras obtidas com 0,5% e 1,0% de CNT em massa apresentaram aumentos destes módulos de 22% e 78%, respectivamente. Muitos fatores podem contribuir para estes aumentos, podendo ser destacados: efeito do reforço de CNT; aumento da densidade de ligações cruzadas e restrição da mobilidade dos grupos laterais devido ao impedimento estérico promovido pelas interações entre a resina e o CNT. Da mesma forma como ocorreu anteriormente, não foram evidenciadas mudanças significativas nos valores provenientes da análise do $\tan \delta$. Baseado nas teorias disponíveis quanto a avaliação do comportamento viscoelástico de materiais compósitos, uma diferença entre os valores dos módulos de materiais com diferentes concentrações de CNT é esperada. Entretanto, ainda não existe um consenso entre os trabalhos disponíveis em literatura para promover uma conclusão plausível sobre os efeitos e mecanismos envolvidos quanto às diferenças viscoelásticas em materiais reforçados por CNT (XIE et al, 2005; Tao et al, 2006).

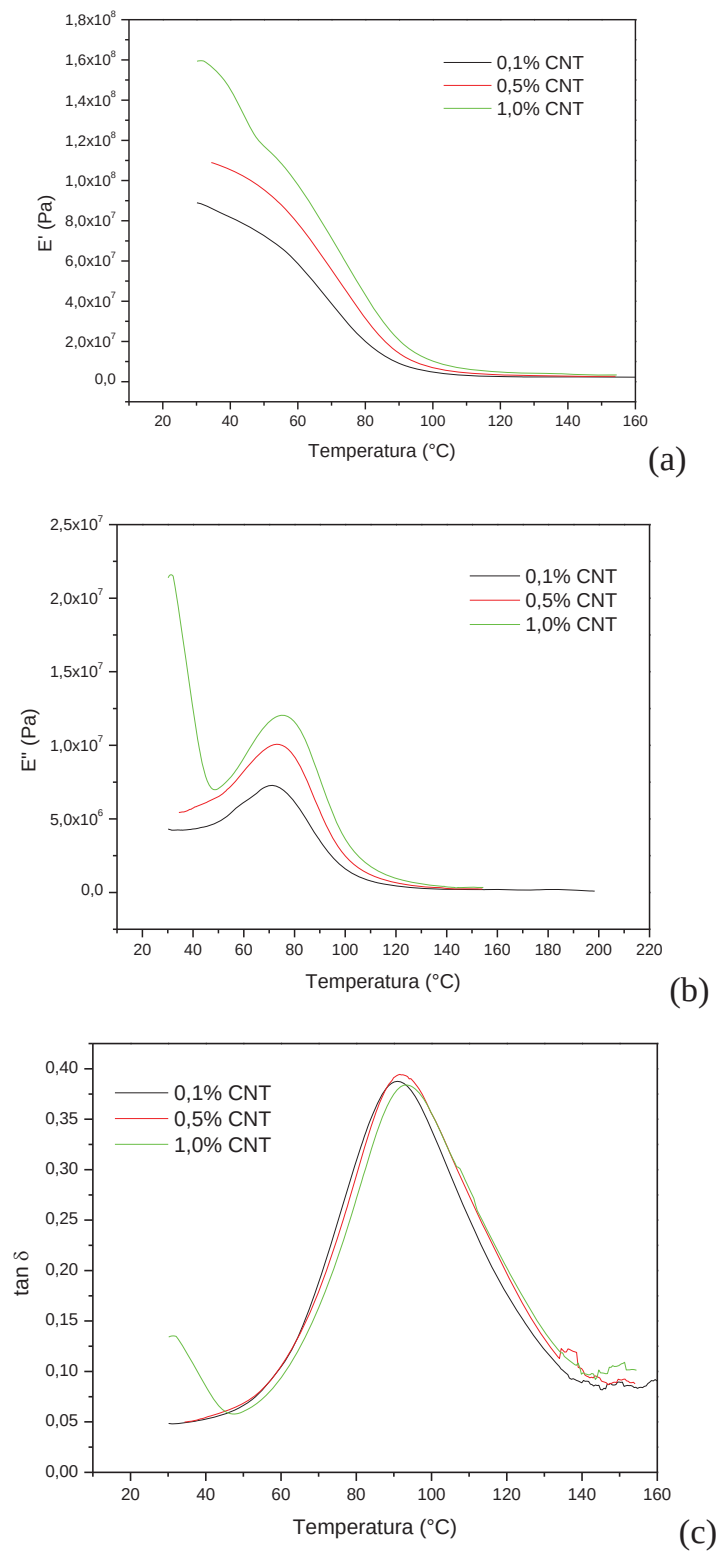


Figura 4.25. Análise de DMA para o compósito nanoestruturado de resina fenólica/CNT, comparação entre os diferentes carregamentos de CNT: (a) E' , (b) E'' e (c) $\tan \delta$.

A Figura 4.26 apresenta os resultados provenientes da temperatura de transição vítrea das amostras de resina fenólica reforçadas com diferentes concentrações de CNT, extraídos a partir dos resultados da variação de $\tan \delta$ com a temperatura (DMA). De acordo com os resultados encontrados, pode ser observado que a T_g não foi significativamente afetada pela presença de diferentes conteúdos de CNT (até 1% em massa), indicando que para estas amostras o grau de reticulação das ligações cruzadas não restringiu a mobilidade da matriz polimérica, não sendo necessária a utilização de maiores níveis de energia e, conseqüentemente, de temperaturas mais elevadas para promover a transição vítrea. O mesmo efeito vem sendo encontrado em trabalhos disponíveis em literatura para matrizes epóxi reforçadas com CNT (XIE et al, 2005; Tao et al, 2006).

Como ainda observado a partir da Figura 4.26, durante o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, não foi observada diferenças significativas entre os valores de temperatura de transição vítrea dos compósitos nanoestruturados de resina fenólica com CNT, quando comparados os valores obtidos de compósitos processados por TRC utilizando diferentes distâncias entre os cilindros, entretanto, estes resultados foram superiores quando da utilização de dispersão em solução aquosa. Nestes casos, a não uniformidade da dispersão, como apresentado na Figura 4.26, associado ao efeito de plasticização da matriz polimérica, devido à presença da umidade durante a dispersão aquosa, podem ser os responsáveis pela variação na temperatura de transição vítrea.

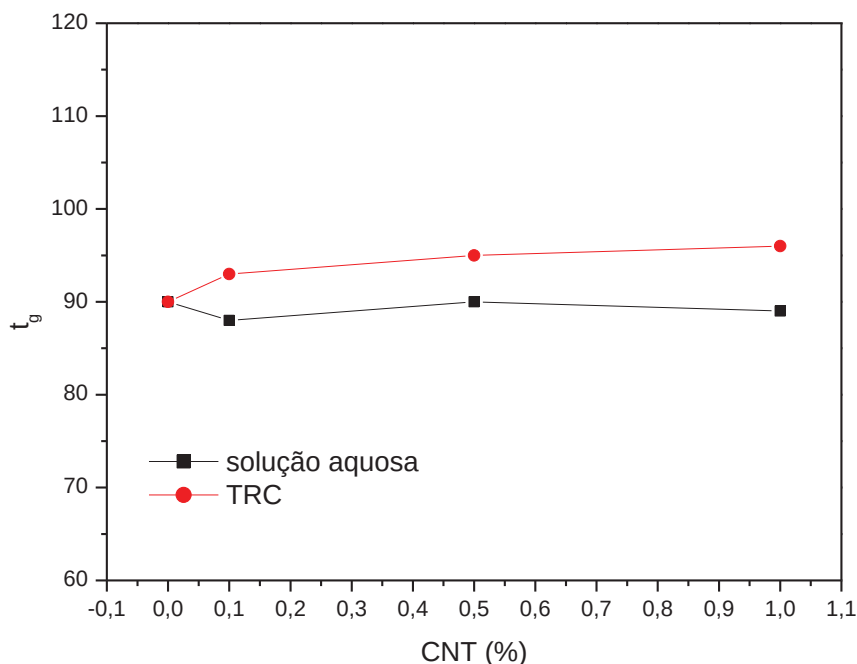


Figura 4.26. Temperatura de transição vítrea de compósitos de resina fenólica/CNT com diferentes conteúdos de CNT.

A Figura 4.27 apresenta os resultados obtidos a partir da avaliação do coeficiente de expansão térmica para os compósitos nanoestruturados de resina fenólica/CNT. Como pode ser observado, o aumento da quantidade de CNT na matriz polimérica leva a um aumento da condutividade térmica do material, sendo este efeito mais acentuado quando da adição de pequenas quantidades deste nanoreforço. Após 0,5% em massa de CNT, este ganho se estabiliza em aproximadamente $4,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Uma vez que os nanotubos de carbono são materiais com excelentes propriedades térmicas, é de se esperar um ganho nesta propriedade quando estes são adicionados em matrizes poliméricas, entretanto, o baixo aumento desta propriedade indica a existência de uma baixa afinidade e interação química entre a resina e os nanotubos de carbono, confirmando os resultados obtidos a partir das análises térmicas (DSC e DMA). A partir da Figura 4.27, também pode ser observado que todos os processos utilizados resultaram em materiais com valores próximos do coeficiente de expansão térmica.

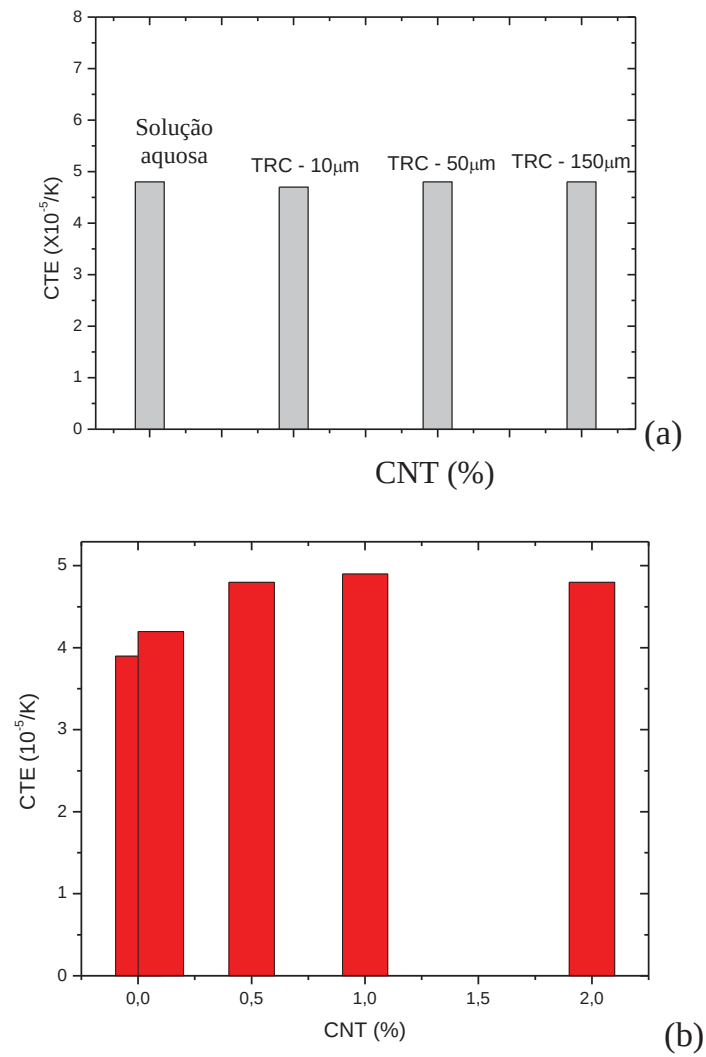


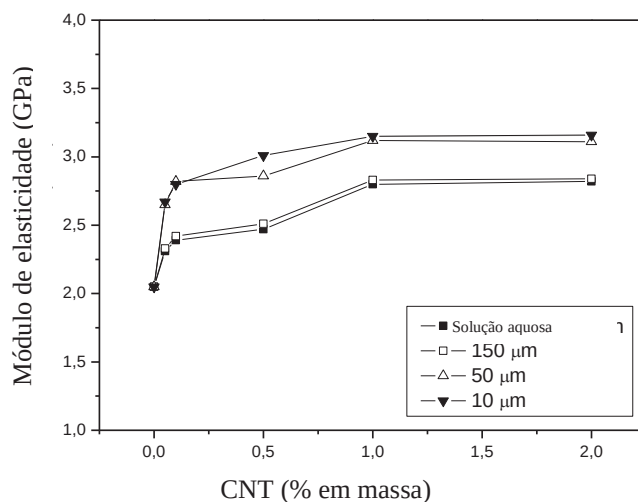
Figura 4.27. Análise do coeficiente de expansão térmico para o compósito nanoestruturado de resina fenólica/CNT: (a) comparação entre as técnicas de dispersão; (b) avaliação da concentração de CNT.

4.7. Propriedades Mecânicas

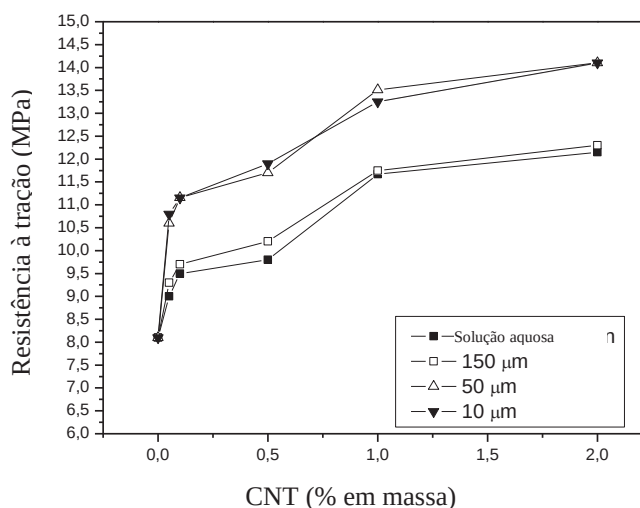
4.7.1. Influência da dispersão dos CNT nas propriedades de tração

A qualidade da dispersão dos CTNs na matriz polimérica exerce uma forte influência no desempenho dos compósitos nanoestruturados. Entretanto, algumas propriedades são mais sensíveis a esta dispersão que outras. Por exemplo, a melhora do módulo elástico depende das propriedades intrínsecas da matriz e do reforço, assim como das interações entre ambos e não apenas do estado de dispersão das nanopartículas. Propriedades relacionadas com a resistência à tração, por outro lado, são mais sensíveis a presença do nanoreforço (Carballeira, 2010).

Com o objetivo de avaliar como a dispersão dos nanotubos de carbono afeta o desempenho mecânico dos compósitos de resina fenólica com CNT, ensaios instrumentados de resistência à tração foram realizados em amostras contendo 0,01, 0,1, 0,5, 1,0 e 2,0% em massa de CNT, tanto para amostras processadas em solução aquosa quanto em amostras dispersas com a utilização de TRC (utilizando diferentes distâncias entre os cilindros sendo estas de 150 μm , 50 μm e 10 μm). A Figura 4.27a apresenta e compara os valores médios do módulo de elasticidade obtidos para estas amostras. Como pode ser observado a partir desta figura, os valores encontrados apresentam uma variação significativa em todos os casos quando avaliados até a presença de 1,0% em massa de CNT (aproximadamente 46% e 56% para concentrações em massa de 0,5 e 1,0% de CNT), não apresentando diferenças significativas em concentrações acima desta.



(a)



(b)

Figura 4.28. Propriedades em tração para as amostras nanoestruturadas de resina fenólica reforçadas com CNT: a) módulo de elasticidade; b) resistência à tração.

A influência da rigidez das nanopartículas sobre o comportamento viscoelástico do polímero é bem conhecida, pelo menos para partículas com tamanhos micrométricos ou maiores que este. Microfibras geralmente aumentam a tenacidade à fratura em compósitos, entretanto, muitas vezes estas podem agir como contaminantes diminuindo a resistência à tração destes materiais. Embora a influência destas nanopartículas seja relativamente conhecida em compósitos nanoestruturados, várias características devem ser levadas em consideração com o intuito de se compreender o efeito deste material, dentre eles: a qualidade da interface matriz/nanoreforço; a tensão da adesão estática e a tenacidade promovida na região interfacial, que juntos irão desempenhar um importante

papel na capacidade de transferência das tensões e da deformação elástica da matriz polimérica para o nanoreforço.

Desta forma, se a interação entre a matriz e a nanopartícula for forte, as nanofibras serão capazes de absorver boa parte do carregamento externo. Neste caso, a tensão suportada pelo compósito como um todo será, provavelmente, superior, a suportada pela matriz não carregada. Da mesma forma, uma tenacidade interfacial mais elevada resultará em maiores valores no módulo de elasticidade do compósito. Desta forma, um aumento gradual na tenacidade e na resistência à tração, como observado em compósitos nanoestruturados que apresentam uma boa dispersão de CNT, resultará em uma transferência mais eficiente das tensões residuais no interior do material. A melhora do desempenho mecânico de compósitos de resina epóxi nanoestruturados também foi observada e relatada em trabalhos disponíveis na literatura (Carballeira, 2010).

Ainda, de acordo com a Figura 4.28, considerando as diferentes técnicas de dispersão, as propriedades elásticas de todas as amostras apresentaram um comportamento similar, entretanto, as amostras dispersas com a utilização do TRC com distâncias de 50 e 10 μ m entre os rolos apresentaram valores mais elevados do módulo de elasticidade (Figura 4.28a) e da resistência à tração (Figura 4.28b).

Vários mecanismos são propostos pela literatura para explicar este comportamento (Carballeira, 2010). Muitos destes modelos assumem uma dispersão homogênea do nanoreforço na matriz polimérica e uma perfeita transferência das tensões aplicadas no compósito nanoestruturado. Como resultado destes trabalhos, a previsão do desempenho mecânico geralmente excede os valores encontrados a partir dos resultados experimentais, uma vez que em compósitos reais o nanoreforço tende a formar aglomerados os quais são difíceis de serem desaglomerados, formando uma dispersão heterogênea. A presença destes aglomerados tende a reduzir o desempenho mecânico destes materiais nanoestruturados.

Dentre os vários modelos disponíveis na literatura (Carballeira, 2010), o modelo de Voigt-Reuss vem sendo um dos mais utilizados devido à sua simplicidade e confiabilidade. Este modelo estima os valores quanto ao módulo de elasticidade de uma lâmina constituída de nanofibras dispersas de forma randômica, a partir da combinação

do módulo longitudinal (E_l) e transversal (E_t) dos constituintes individuais do compósito nanoestruturado, como apresentado pelas equações 4.9 e 4.10:

$$E_l = \phi_f E_f + (1 - \phi_f) E_m \quad \text{eq. 4.9}$$

$$E_t = \frac{E_f E_m}{E_f (1 - \phi_f) + E_m \phi_f} \quad \text{eq. 4.10}$$

Onde: E_f e E_m são os valores dos módulos elásticos para o reforço e a matriz, respectivamente e ϕ_f é a fração do reforço no interior do compósito nanoestruturado.

Utilizando a equação simplificada de Akasaka, tem-se:

$$E_c = \frac{3}{8} E_l + \frac{5}{8} E_t \quad \text{(eq. 4.11)}$$

Resultando quando da associação com a equação de Voigt-Reuss em:

$$E_{c, \text{Voigt-Reuss}} = \frac{3}{8} (\phi_f E_f + (1 - \phi_f) E_m) + \frac{5}{8} \left(\frac{E_f E_m}{E_f (1 - \phi_f) + E_m \phi_f} \right) \quad \text{(eq. 4.12)}$$

Thostenson e Chou (Carballeira, 2010) modificaram a equação de Halpin Tsai com o intuito de obter um modelo que se ajuste a orientações unidirecionais do reforço de forma a aplicá-la a compósitos nanoestruturados contendo CNT. Desta forma, aplicando esta aproximação da equação de Halpin Tsai de forma a permitir avaliar compósitos constituídos de CNT com orientação randômica, o valor máximo que pode ser obtido para compósitos nanoestruturados com uma perfeita distribuição e impregnação dos nanotubos de carbono pode ser obtido pela equação 4.13, como segue:

$$E_{c, \text{Halpin-Tsai}} = \frac{3}{8} \left(1 + 2 \left(\frac{1}{d} \right) A \phi_f \right) \times (1 - A \phi_f)^{-1} E_m + \frac{5}{8} (1 + 2 A \phi_f) \times (1 - A \phi_f)^{-1} E_m \quad \text{(eq. 4.13)}$$

onde:

$$A = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m} \right) - \left(\frac{d}{4t} \right)}{\left(\frac{E_f}{E_m} \right) + \left(\frac{1}{2t} \right)} \quad (\text{eq. 4.14})$$

Especificamente para este trabalho, os módulos de elasticidade utilizados para a matriz e para o CNT foram 2050 MPa (obtido experimentalmente) e 340 GPa (de acordo com o fornecedor do Baytube, Tabela 3.2), respectivamente, e o comprimento (l) e o diâmetro (d) do CNT utilizado foi de 25 μm e 13 nm, respectivamente, sendo ambos obtidos a partir de microscopia eletrônica de transmissão. Ainda, de acordo com a literatura (Carballeira, 2010), para este nanoreforço, o valor de t (espessura das camadas de grafite) é igual a 0,34 nm.

Em seus trabalhos, Tibbets et al. (Carballeira, 2010) propôs uma modificação no modelo de Cox (Carballeira, 2010) com o intuito de calcular o módulo de elasticidade para compósitos termorrígidos nanoestruturados. Este modelo estima a transferência dos esforços para nanofilamentos com comprimento l e diâmetro d , levando em conta o módulo elástico e a fração volumétrica da matriz e do nanoreforço, conforme apresentado na equação 4.15 que se segue:

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi E_m}{(1 + \nu_m) E_f \times \ln\left(\frac{1}{\phi_f}\right)}} \quad (\text{eq. 4.15})$$

Sendo ν_m a razão de poisson do compósito. Combinando a equação 4.15 com a regra das misturas, a equação modificada de Cox pode ser escrita de forma a permitir calcular o módulo elástico global do compósito (E_c) como sendo:

$$E_{c,Cox} = (1 - \phi_f) E_m + \eta_0 \left(1 - \frac{\tanh \beta_s}{\beta_s} \right) \phi_f E_f \quad (\text{eq. 4.16})$$

Onde: η_0 = é o fator de orientação do reforço e $s=2$ l/d. Assumindo a orientação randômica do nanoreforço na resina tem-se que $\eta = 1/3$ (Carballeira, 2010).

Com base nas equações apresentadas anteriormente, a Tabela 4.10 apresenta uma comparação entre as medidas experimentais do módulo de tração para o compósito nanoestruturado reforçado com CNT e dos resultados obtidos quando utilizados os modelos de Voigt-Reuss, Halpin-Tsai e Cox. Como pode ser observado a partir dos resultados encontrados, quando é utilizado até 0,5% em massa de nanotubos de carbono, o modelo de Voigt-Renns é o mais adequado a ser utilizado, sendo seus resultados mais próximos da realidade experimental, entretanto, para concentrações de CNT maiores que 0,5%, os modelos de Cox e de Halpin-Tsai são os mais adequados. Em geral, também foi verificado neste trabalho que todos os modelos subestimam o efeito dos CNT para baixas concentrações deste reforço, porém, superestimam para elevadas concentrações. Um comportamento análogo foi verificado por (Carballeira, 2010), em seus trabalhos envolvendo resina epóxi e CNT.

Tabela 4.10. Comparação entre os resultados experimentais e teóricos para o módulo elástico de compósitos nanoestruturados de resina fenólica/CNT.

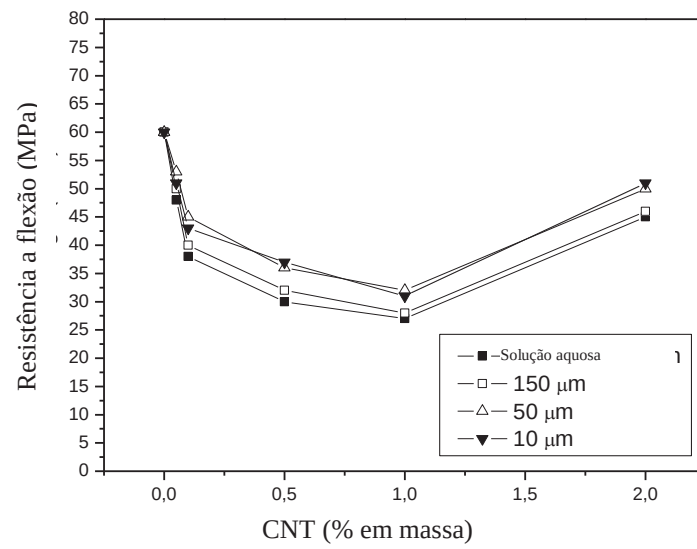
ϕ_f de CNT (%)	E_c , exp. (10 μ m) (MPa)	$E_{c,Voigt-Renns}$ (MPa)	$E_{c,Halpin-Tsai}$ (MPa)	$E_{c,Cox}$ (MPa)
0,05	2670	2588,2 (-3,1%)	2485,3 (-6,9%)	2475,2 (-7,3%)
0,10	2800	2764,3 (-1,3%)	2572,2 (-8,1%)	2563,2 (-7,3%)
0,50	3010	2882,1 (-4,3%)	2664,3 (-11,5%)	2678,3 (-11,1%)
1,00	3150	3310,2 (+5,1%)	2893,3 (-8,2%)	2881,2 (-8,5%)
2,00	3160	4182,3 (+32,4%)	3287,4 (+4,0%)	3314,8 (+4,9%)

4.7.2. Influência da dispersão dos CNT nas propriedades de flexão

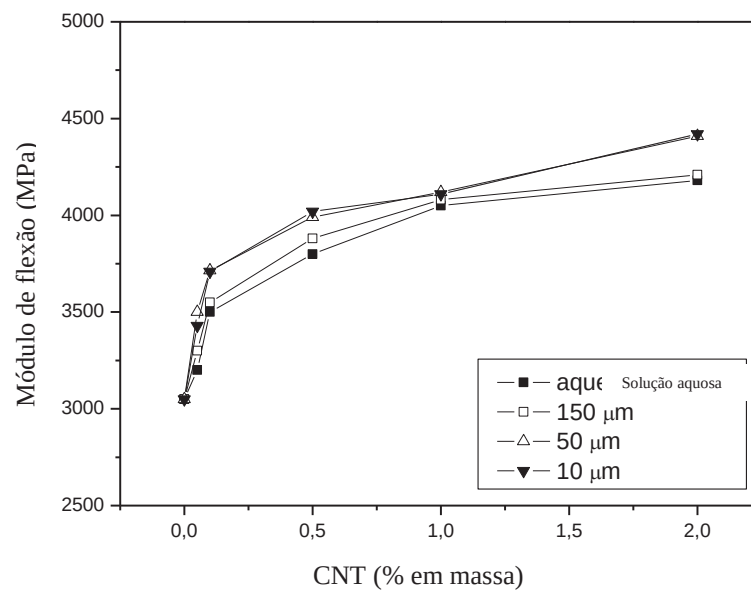
Como dito anteriormente, o desempenho dos compósitos poliméricos nanoestruturados depende da dispersão dos CNT assim como das interações interfaciais entre CNT e a matriz polimérica. Para propósitos de comparação, as propriedades de flexão de compósitos processados em solução aquosa e em TRC foram também incluídos nesta seção.

A Figura 4.29 apresenta os principais resultados obtidos a partir da variação da tensão e módulo de flexão para todas as amostras estudadas neste trabalho, avaliando o tipo de dispersão e a quantidade de CNT utilizada. Como pode ser observado na Figura 4.29, quando analisadas com carregamentos de CNT variando de 0 até 0,5% em massa, as amostras dos compósitos nanoestruturados apresentaram uma queda dos valores de resistência à flexão com o aumento da concentração deste nanoreforço. Esta diminuição inicial neste desempenho mecânico pode ser atribuída ao fato desta baixa concentração de CNT agir mais como defeitos do que como agentes de reforço. Estes defeitos agem então como centros de concentradores de tensões, levando a falhas prematuras da matriz polimérica. Entretanto, elevadas concentrações de CNT (acima de 1,0% em massa) pode gerar melhorias no desempenho à flexão destes compósitos nanoestruturados, como observado na Figura 4.29.

Estes resultados são concordantes com os observados em literatura científica (Carballeira, 2010), onde também foi verificado que em se tratando de resina epóxi reforçada com CNT, o mesmo comportamento ocorre.



(a)



(b)

Figura 4.29. Resultados de flexão para compósitos nanoestruturados de resina fenólica/CNT: a) resistência à flexão e b) módulo de flexão.

De acordo com a Figura 4.29a, os resultados de resistência à flexão dos compósitos nanoestruturados apresentaram a mesma tendência quando comparados os processos de dispersão utilizados entre si, entretanto, o compósito processado via TRC utilizando distâncias entre os cilindros de 10 μ m apresentaram valores mais elevados de resistência à flexão quando comparado aos demais processos, sendo estes resultados concordantes com os obtidos a partir dos ensaios de resistência à tração.

Em contraste aos resultados encontrados para a resistência à flexão, o módulo de flexão de todos os compósitos nanoestruturados (Fig. 4.29b) aumentou linearmente com o aumento da concentração de CNT, até encontrar um valor limite de aproximadamente 4 GPa, em concentrações de 1,0% em massa de CNT (espécies preparadas por solução aquosa e por TRC com distâncias entre cilindros de 150 μ m, 50 μ m e 10 μ m). Este aumento no valor do módulo de flexão é devido à presença de uma fase adicional de tenacidade no compósito. Em termos numéricos, a resistência à flexão do compósito aumentou em 60% quando utilizado 2,0% em massa de CNT, quando comparado aos valores obtidos para a resina não reforçada.

A partir dos resultados encontrados neste trabalho, o módulo de flexão também foi mais elevado em espécimes processadas com TRC com distância entre cilindros de 10 μ m. Esta melhoria, tanto na resistência quanto no módulo de flexão, é devido à combinação favorável de uma melhor dispersão com uma elevada adesão fibra-matriz, resultante do processo TRC.

Ganhos similares nas propriedades de flexão em compósitos nanoestruturados de matriz epóxi têm sido relatados em literatura. Em seus trabalhos recentes, (Carballeira, 2010) tem desenvolvido um compósito nanoestruturado com matrizes termorrígidas e CNT, onde os resultados obtidos quanto a resistência e módulo em flexão para estes compósitos apresentaram o mesmo comportamento observado neste estudo.

4.7.3. Influência da dispersão dos CNT nas propriedades de impacto

A Figura 4.30 apresenta como o estado de dispersão dos CNT pode influenciar na energia de impacto de compósitos de resina fenólica contendo diferentes concentrações deste reforço. Como pode ser observado, o aumento nos valores da energia de impacto

foi pequeno quando comparado aos ganhos obtidos nos ensaios de tração. A partir destes resultados, foi também observado que a resistência ao impacto aumenta com a diminuição da distância utilizada dos cilindros durante o processo de dispersão por TRC. Este aumento ocorreu de forma significativa até a utilização de distâncias de 50 μm ; distâncias inferiores a esta já não proveram ganhos significativos nesta propriedade mecânica, permanecendo praticamente os mesmos valores de energia de impacto. Estes resultados mostram que testes utilizando elevadas velocidades de impacto, tais como o teste de impacto por Charpy, são menos sensíveis ao estado de aglomeração de CNT dispersos em matrizes poliméricas quando comparados aos ensaios de tração e flexão.

A Figura 4.30 também apresenta uma comparação entre a energia de impacto para compósitos nanoestruturados de resina fenólica contendo diferentes concentrações de CNT. Estes resultados mostram uma melhora no desempenho ao impacto quando elevadas concentrações de CNT são utilizadas. De acordo com os resultados encontrados, este nanoreforço apresenta benefícios já em baixas concentrações (0,05% em massa), atingindo valores mais elevados a concentrações de 1,0% em massa de CNT, não apresentando aumentos significativos da energia de impacto após esta concentração. Este comportamento foi similar ao encontrado durante os ensaios de tração e flexão, como apresentado anteriormente.

A presença de elevada quantidade de CNT na resina (acima de 1% em massa) não resultou em aumentos significativos no desempenho ao impacto para este compósito nanoestruturado. Uma possível explicação para este fato é que quando utilizados em elevadas concentrações, os CNT tendem a se aglomerarem ainda mais, agindo, desta forma, como concentradores de tensões e atuando de forma negativa quando comparados aos CNT individuais. Além disso, a elevada razão de aspecto do CNT na forma aglomerada pode induzir a tensões adicionais no interior do compósito. Este mesmo efeito foi confirmado em trabalhos disponíveis em literatura (Carballeira, 2010), onde foi observado que a resina epóxi reforçada com CNT, apresentou o mesmo efeito no desempenho em impacto ao encontrado neste trabalho, sendo atribuído este problema a um efeito combinado entre razão de aspecto e a formação de aglomerados entre os CNT utilizados.

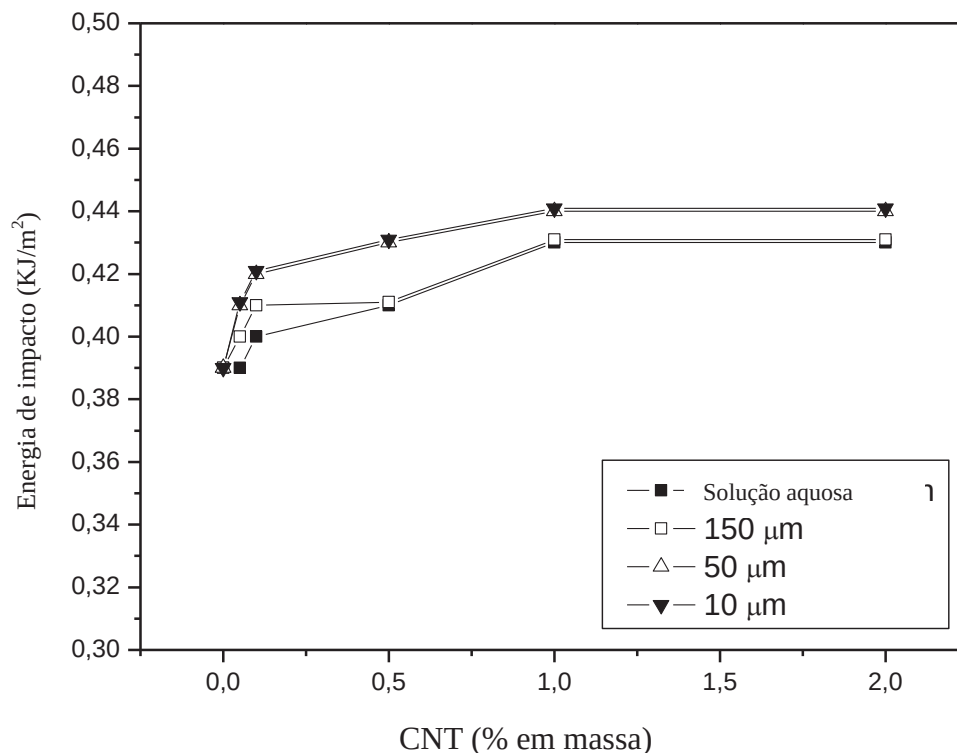


Figura 4.30. Resultados de impacto obtidos para compósitos nanoestruturados de resina fenólica/CNT.

4.7.4. Influência da dispersão dos CNT nas propriedades tribológicas

Dentre as diversas aplicações às quais a resina fenólica reforçada com CNT vem sendo utilizadas, atualmente se destacam aquelas que envolvem compromissos tribológicos, tais como sua utilização em sistemas de freios. A força de fricção gerada durante a aplicação de freios é suscetível a mudanças nas condições de deslizamento. Este fato ocorre devido à geometria de contato, principalmente quando variáveis tais como pressão, temperatura e velocidade de deslizamento são modificadas ao longo de uma determinada aplicação. Associado a este fato, a estrutura química dos materiais utilizados para esta aplicação pode afetar a superfície de deslizamento e, portanto, as propriedades de fricção deste material. Entretanto, mesmo mantendo a força de fricção em um determinado nível, muitas vezes é difícil manter a integridade de um determinado freio até o final de sua suposta vida útil.

Objetivando confirmar a melhoria imposta na estabilidade a fricção aos compósitos nanoestruturados de resina fenólica quando são adicionados nanotubos de carbono, a taxa média de desgaste foi avaliada por medidas tribológicas, neste trabalho. Para isso, primeiramente foi avaliada a variação da densidade das amostras, como apresentado na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Resultados de densidade (g/cm^3) dos compósitos nanoestruturados de resina fenólica reforçados com CNT.

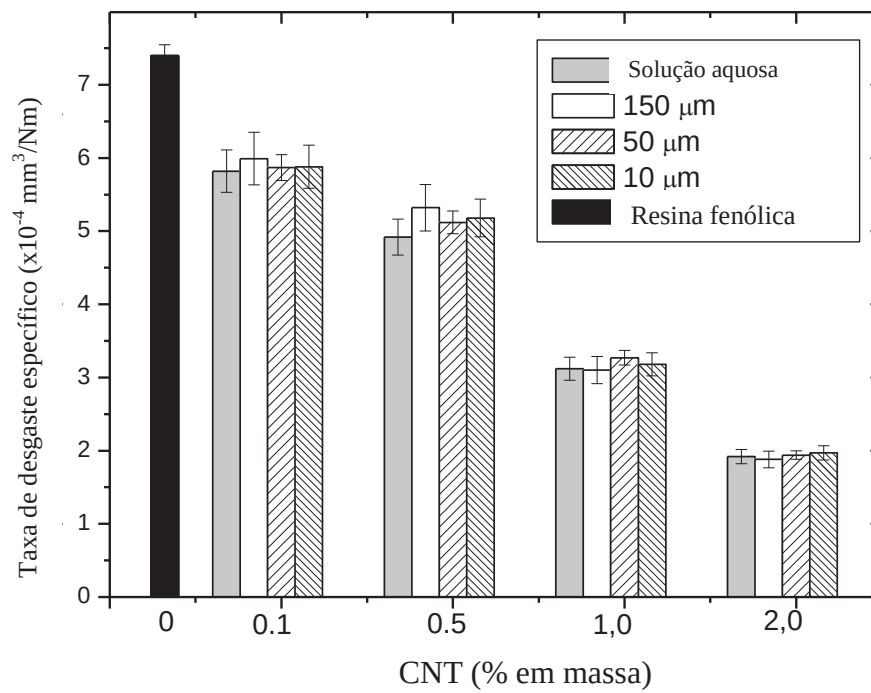
	0,05 % CNT	0,1 % CNT	0,5 % CNT	1,0 % CNT	2,0 % CNT
Solução aquosa	1,188	1,204	1,215	1,231	1,254
TRC - 150 μm	1,189	1,201	1,217	1,228	1,257
TRC - 50 μm	1,193	1,212	1,223	1,237	1,262
TRC - 10 μm	1,191	1,208	1,221	1,233	1,260

A determinação da taxa de desgaste determina a vida útil de um determinado componente durante as condições de serviço e depende dos tipos de ingredientes utilizados em sua formulação assim como dos procedimentos de fabricação, incluindo mistura, dispersão e condições de moldagem. Portanto, é de se esperar que a forma como o CNT encontra-se disperso na resina influenciará no desempenho tribológico de um determinado material. Neste estudo a taxa de desgaste do compósito nanoestruturado de resina fenólica reforçado com CNT foi obtida a partir do cálculo da taxa específica de desgaste, que consiste no volume desgastado dividido pela energia associada durante o processo de fricção a temperatura ambiente, como apresentado no item Materiais e Métodos deste trabalho. A Figura 4.31 apresenta os principais resultados encontrados durante este trabalho.

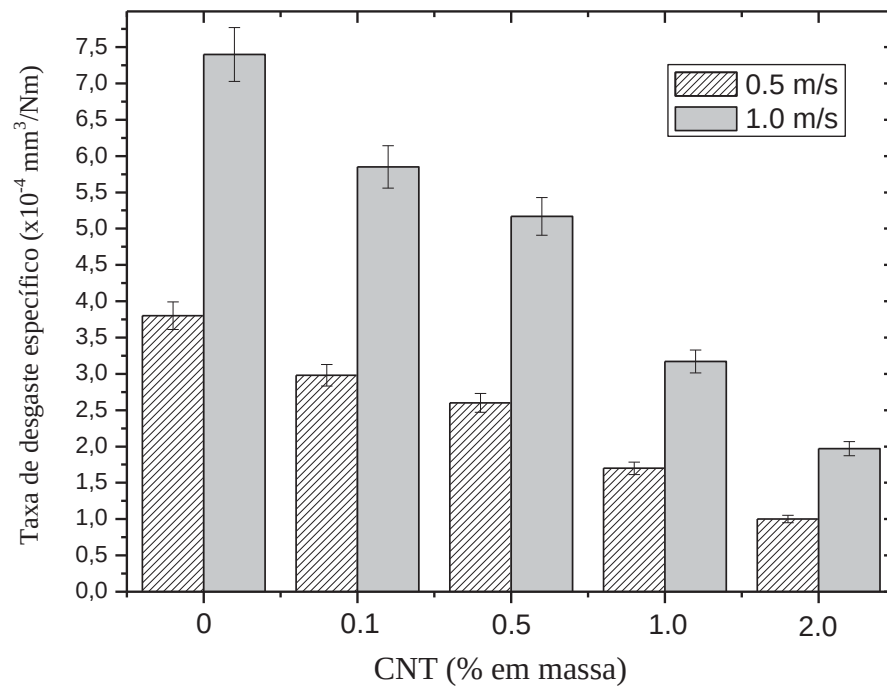
A partir destes resultados, foi demonstrado que a taxa específica de desgaste diminui com o aumento da concentração de CNT. Várias hipóteses podem ser utilizadas para explicar este comportamento, incluindo vários modelos baseados na regra das misturas e na formação de um filme mais resistente ao desgaste quando da utilização de CNT, durante a aplicação de cargas tribológicas.

A partir da Figura 4.31, também pode ser observado que a taxa de desgaste não sofreu influência com a distância entre os cilindros utilizados no TRC. Da mesma forma, foi observado que não ocorreu diferenças significativas no desempenho tribológico quando comparado os compósitos nanoestruturados dispersos em solução aquosa e em TRC. Estes resultados mostram que este teste não é sensível o suficiente para evidenciar a influência da aglomeração dos CNT no desempenho tribológico destes materiais.

A Figura 4.31b apresenta a diferença da taxa de desgaste em compósitos de resina fenólica processados com diferentes concentrações de CNT, utilizando uma distância entre cilindros de 10 μ m no processo de TRC, em função da velocidade de desgaste. Como pode ser evidenciado neste teste, o aumento da velocidade de desgaste leva ao aumento da taxa de desgaste, como era esperado. Resultados análogos são encontrados na literatura para compósitos nanoestruturados com resina epóxi e CNT (CARBALLEIRA, 2010).



a)



(b)

Figura 4.31. Taxa de desgaste específico para os compósitos nanoestruturados de resina fenólica/CNT: a) processados por TRC e dispersão aquosa; b) contendo 0,5% em massa de CNT dispersos em TRC (10 μm), em duas diferentes velocidades.

4.8. Propriedades Elétricas dos Compósitos Termorrígidos

Como mencionado no Capítulo 2 deste trabalho, uma das principais características dos nanotubos de carbono é acrescentar características de materiais condutores à resina polimérica não-condutora, resultando em um aumento significativo na condutividade elétrica do compósito. Este comportamento é particularmente importante quando se deseja evitar mudanças eletrostáticas no compósito, que poderiam resultar em descargas eletrostáticas limitando algumas de suas aplicações, principalmente em aplicações como partes de dispositivos elétricos.

Desta forma, a Figura 4.32 apresenta os resultados de condutividade elétrica para os compósitos nanoestruturados estudados neste trabalho, tanto para a dispersão aquosa quanto para a dispersão por TRC. Como foi discutido anteriormente, para baixas concentrações de CNT, a condutividade elétrica tende a aumentar com o aumento da concentração de CNT, sendo possível avaliar a percolação elétrica para este material. Os resultados de percolação elétrica, quando associados aos resultados de percolação reológica, permitem prever a concentração crítica de CNT, onde ocorre a transição de capacitor para condutor no material. A partir da Figura 4.32 foi obtida a Tabela 4.12 apresentando os resultados de percolação elétrica para todos os materiais estudados neste trabalho.

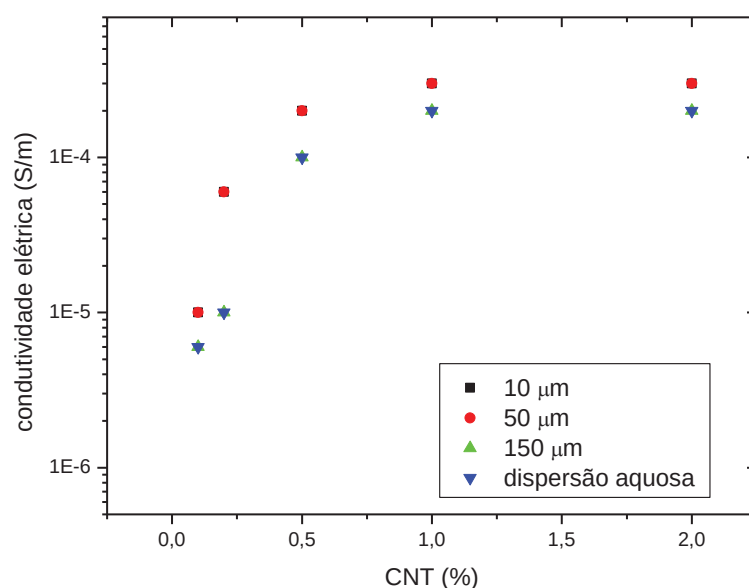


Figura 4.32. Condutividade elétrica obtida para os compósitos nanoestruturados de resina fenólica.

Tabela 4.12. Condutividade elétrica dos compósitos de resina fenólica/CNT.

	0 % CNT	0,05 % CNT	0,1 % CNT	0,5 % CNT	1,0 % CNT	2,0 % CNT
Solução aquosa	$0,9 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$
TRC - 150 μm	$0,9 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$
TRC - 50 μm	$0,9 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-6}$	$0,8 \times 10^{-5}$	$0,9 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
TRC - 10 μm	$0,9 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$5,8 \times 10^{-6}$	$0,9 \times 10^{-5}$	$0,9 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$

Como pode ser observado, quando comparado com a amostra não reforçada, os compósitos nanoestruturados apresentam um ganho na condutividade elétrica de até 1,0%. De acordo com os resultados encontrados neste trabalho, foi observado que os valores de condutividade elétrica, e portanto os de percolação elétrica, não sofreram alterações significativas quando amostras dispersas em soluções aquosas utilizando diferentes relações de surfactante/CNT são analisadas, entretanto, amostras obtidas mediante o uso de TRC, principalmente com a utilização de distâncias entre rolos de 10 μm e 50 μm , apresentaram maiores valores tanto na condutividade elétrica (em média 20% maior) e, conseqüentemente, menores valores de percolação elétrica (em média 15% menor), confirmando os resultados obtidos anteriormente onde foi concluído que as amostras processadas mediante a utilização do processo de TRC e com distâncias entre

rolos de, pelo menos, 50 μm , geram compósitos nanoestruturados com melhor dispersão dos CNT na matriz polimérica. A partir dos resultados encontrados, a percolação elétrica foi de 0,12 para os compósitos processados com 10 μm e 50 μm , e 0,15 para os demais.

Um modelo para se entender o aumento da condutividade elétrica em função do aumento da concentração de CNT pode ser observado na ilustração apresentada na Figura 4.32. A partir desta ilustração pode ser observado que o aumento da concentração de CNT gera, consequentemente, um aumento de conexões entre os CNT, aumentando a densidade de contato entre estes reforços, permitindo uma melhor passagem da corrente elétrica. Obviamente, este aumento da densidade de interconexões é favorecida pela dispersão dos CNT na resina polimérica, aumentando ainda mais condutividade elétrica do material e, consequentemente, diminuindo sua percolação crítica.

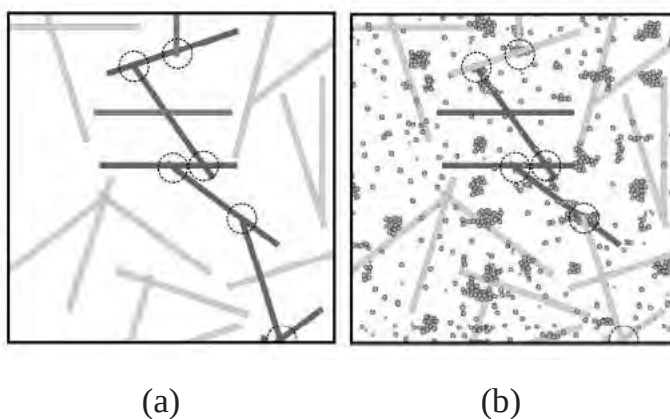


Figura 4.33. Modelo de interação entre os nanotubos de carbono (a); e quando aditadas outras nanopartículas (b) (CARBALLEIRA, 2010).

Narkis e co-autores (CARBALLEIRA, 2010), por exemplo, reportaram que a adição de CNT associados a fibras de vidro picadas em matrizes termoplásticas, diminuem drasticamente a percolação elétrica do compósito nanoestruturado. Por outro lado, Chatterjee e co-autores (CARBALLEIRA, 2010) encontraram que com a adição 5% em massa de CNT em matrizes de PP, ocorreu um aumento da resistividade elétrica (e, portanto uma diminuição da condutividade elétrica) de 325 $\Omega\cdot\text{cm}$ para 6184 $\Omega\cdot\text{cm}$, sendo que nenhuma explicação foi fornecida por parte dos autores. Provavelmente, este efeito ocorreu devido a uma má dispersão dos CNT nesta matriz polimérica, entretanto, devido à existência de vários trabalhos controversos na literatura, estudos mais criteriosos com

relação ao desempenho elétrico de compósitos nanoestruturados envolvendo matrizes poliméricas e CNT devem ser realizados e comparados com modelos teóricos.

De acordo ainda com dados disponíveis em literatura (CARBALLEIRA, 2010), o logaritmo dos valores de condutividade elétrica de compósitos nanoestruturados reforçados com CNT mostram uma dependência linear com o inverso da raiz quadrada da fração em massa de CNT, indicando que a condução por tunelamento tem um importante papel na condutividade elétrica global para estes materiais. Baseado nesta teoria, uma série de modelos teóricos foram criados e vêm sendo sugeridos na literatura (CARBALLEIRA, 2010) para explicar a ocorrência desta condutividade por tunelamento.

Este efeito de tunelamento pode ser explicado pela mecânica quântica, onde a presença de um filme suficientemente fino ($\sim 1\text{nm}$) leva a um estado conhecido como probabilidade não-zero, para encontrar um elétron no outro lado do filme e, desta forma, o elétron pode cruzar o filme, apesar da barreira imposta por um material não condutor, criando um efeito de tunelamento. A resistência de uma camada pode ser ainda explicada por uma rede de resistores em paralelo, como ilustrado pela Figura 4.34. Neste caso, cada resistor apresenta a mesma resistência, denominada como R_{contato} , e representando o contato entre CNT e o filme da resina fenólica. A espessura da camada neste caso é assumida como sendo igual à distância entre o contato deste componente. Desta forma, a resistência elétrica pode ser obtida por:

$$R = \frac{e}{\lambda} \times \frac{R_{\text{contato}}}{N} \quad (\text{eq. 4.17})$$

Onde λ é igual a distância entre os contatos, e a espessura da amostra e N o número de contatos em paralelo na monocamada.

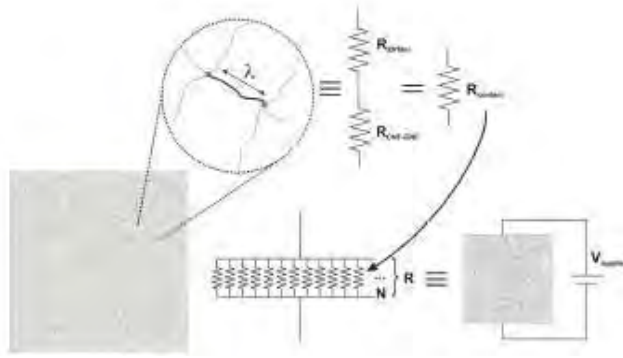


Figura 4.34. Modelo para a resistividade elétrica em compósitos nanoestruturados.

Considerando uma amostra do compósito com área superficial igual a S , a condutividade elétrica pode ser reescrita como:

$$\sigma = \frac{e}{RS} = \frac{\lambda}{e} \times \frac{n\lambda S}{R_{\text{contato}}} \times \frac{e}{S} = \frac{n\lambda^2}{R_{\text{contato}}} \quad (\text{eq. 4.18})$$

Onde: n = número de contatos por unidade volumétrica nas três dimensões, sendo este calculado por:

$$n = \frac{4\phi f^2}{\pi d^2} \quad (\text{eq. 4.19})$$

A distância entre os contatos pode ainda ser calculada por:

$$\lambda = \frac{\pi d}{8\phi f} \quad (\text{eq. 4.20})$$

Substituindo os valores de n e λ , as equações podem ser simplificadas para:

$$\sigma = \frac{\pi}{16d \times R_{\text{contato}}} \quad (\text{eq. 4.21})$$

Para este modelo, pelo menos duas considerações devem ser assumidas: em cada camada, a rede deve ser perfeitamente randômica nas três direções e todos os resistores tem que ter a mesma resistência, isto é, a variação da distribuição dos diâmetros de CNT

na resina não é levada em consideração. A resistência de contato é a média entre a da resina fenólica (R_{fen}) e do contato entre os CNT individuais (R_{CNT}), portanto:

$$R_{contato} = R_{CNT-CNT} + R_{fen}$$

Ainda, a complexidade da superfície de contato não é levada em consideração sendo calculada como:

$$S_{contato} = d^2$$

Isso significa que todos os nanofilamentos são assumidos como atravessando perpendicularmente um sobre o outro e a variação da espessura ao longo das seções dos nanoreforços é negligenciado, como resultado tem-se que:

$$R_{fen} = \rho_{tunel} \times 1/d^2$$

Onde ρ_{tunel} é a resistividade de tunelamento em $\Omega \text{ cm}^2$.

A resistência do contato do CNT pode ser calculada como:

$$R_{CNT-CNT} = \frac{1}{\sigma_{CNT}} \times \frac{\lambda}{\pi d^2 / 4} = \frac{1}{\sigma_{CNT}} \times \frac{1}{2d\phi} \quad (\text{eq. 4.22})$$

A combinação das equações anteriores resulta em:

$$\sigma = \frac{\pi}{16d} \times \frac{1}{\rho_{tunel} \times \frac{1}{d^2} \times \frac{1}{2d\phi\sigma_{CNT}}} \quad (\text{eq. 4.23})$$

Onde ainda:

$$\phi = 100 \times \left(1 + \frac{\rho_{CNT}}{\rho_{fen}} \times \frac{\phi_{CNT}}{\phi_{fen}}\right)^{-1} \quad (\text{eq. 4.24})$$

Com $\rho_{\text{CNT}} = 2 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{\text{fen}} = 1,15 \text{ g/cm}^3$

Já o valor de ρ_{tunel} pode ser obtido como:

$$\rho_{\text{tunel}} = \frac{10^{-22}}{2} \times \frac{A^2}{1+AB} \times e^{AB} \quad (\text{eq. 4.25})$$

Onde, $A = 7,32 \times 10^{-5} \times (s - 72/\Theta)$ e $B = 1,265 \times 10^{-6} (\Theta - 10/\epsilon s)^{0,5}$, onde s = espessura em $\text{\AA}$, Θ função de trabalho em eV e ϵ = permissividade relativa do filme. Para CNT estes valores encontram-se calculados e apresentados em (CARBALLEIRA, 2010).

Como base nas equações apresentadas anteriormente, foram calculados os valores teóricos quanto à condutividade volumétrica para os compósitos nanoestruturados de resina fenólica reforçados com CNT. Estes valores foram plotados e comparados com os valores experimentais, como apresentado na Figura 4.35. Como pode ser observado, os valores encontrados experimentalmente e a partir do modelo teórico apresentaram comportamentos próximos.

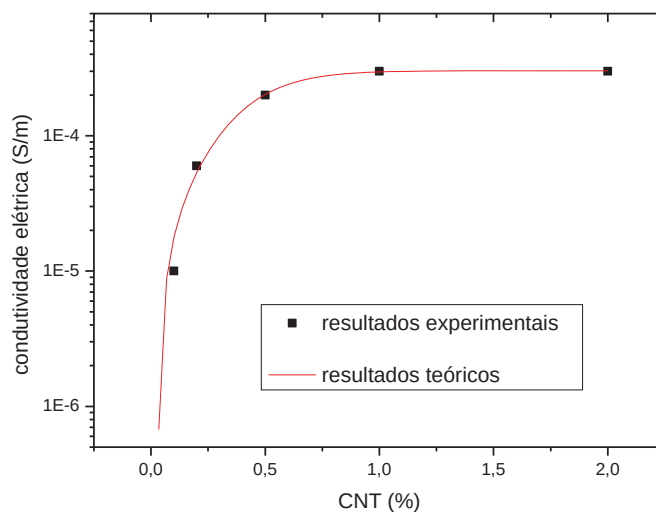


Figura 4.35. Comparação entre os resultados teóricos e experimentais de condutividade elétrica para compósitos de resina fenólica/CNT.

Capítulo 5

Considerações Finais

“A mente que se abre a uma idéia, jamais voltará ao seu tamanho original (Albert Einstein)”

5.1. Conclusões

A partir dos resultados encontrados por este trabalho de pesquisa, foi possível formular as seguintes conclusões:

1. Todos os CNT avaliados neste trabalho de pesquisa apresentaram um comportamento similar quando analisados via espectroscopias RAMAN e de fotoelétrons, difração de raios-X e por MEV. Desta forma, qualquer um dos CNT aqui considerados pode ser utilizado para a produção dos compósitos nanoestruturados de resina fenólica/CNT. Devido à disponibilidade e a segurança em seu manuseio, resultante de sua característica de formar aglomerados, optou-se neste trabalho pela utilização do CNT Baytube;
2. Durante o processo de dispersão em solução aquosa, foi concluído a partir dos resultados encontrados pelas análises de espectroscopia de espalhamento de luz e UV-vis, que 35 min sob ultrasonificação é suficiente para a ocorrência do processo de esfoliação e desaglomeração promovendo, também, a quebra das interações de van der Waals levando, consequentemente, na melhora da dispersão. Neste processo, também foi concluído que a relação mais adequada de surfactante/CNT é 0,5 e que tanto o surfactante SDS quanto o PSSS podem ser utilizados para promover a dispersão dos CNT em fase aquosa;
3. A partir dos resultados reológicos encontrados, pode ser concluído que o módulo de armazenamento apresenta um comportamento viscoelástico independente quando analisado a baixas frequências, apresentando uma aparência de platô, efeito este que aumenta com a melhora da dispersão de CNT na resina. Este comportamento sugere

a existência de uma rede interconectada de CNT no interior da matriz polimérica. Neste caso, a viscosidade aumenta dramaticamente com a presença dos nanotubos de carbono, assim como com a melhora da dispersão ocasionada durante os passos utilizados no processamento por TRC, e diminui com o aumento da frequência analisada. Entretanto, amostras processadas com diferentes passos durante o processo de TRC não mostraram diferenças significativas quanto ao efeito da viscosidade complexa e resultaram em valores de ϕ_c e n como sendo 0,08% e 3,33, respectivamente. Resultados similares foram obtidos utilizando valores de $\omega = 0,2$ e $0,5$ rad/s;

4. A introdução de CNT no sistema de resina fenólica pura reduz o valor de ΔH que, por sua vez, está intimamente relacionado com o aumento da viscosidade do sistema com a introdução de CNT. O aumento da viscosidade com a introdução do CNT no sistema torna o movimento das moléculas de resina fenólica mais difícil e, por sua vez, faz com que a cura do sistema seja menos eficiente. A energia de ativação da reação de cura do sistema de resina fenólica pura é menor que a de seus compósitos nanoestruturados, sugerindo que os CNT dificultam a reação de cura da resina fenólica, como evidenciado a partir da redução do valor de entalpia nos compósitos nanoestruturados. A ordem de reação para o sistema de resina fenólica pura é de aproximadamente 1 enquanto que os valores para os seus compósitos nanoestruturados são da ordem de 4, indicando que as reações de cura ocorrem de forma complexa;
5. A partir da análise de DMA foi possível concluir que as amostras processadas via TRC apresentaram maiores valores de temperatura de transição vítrea, entretanto, não foram evidenciadas diferenças entre as amostras processadas por TRC utilizando diferentes distâncias entre os rolos. De acordo com os resultados encontrados, pode ser concluído que a T_g não é significativamente afetada pela presença de diferentes conteúdos de CNT (até 1% em massa), indicando que para estas amostras o grau de reticulação das ligações cruzadas não restringe a mobilidade da matriz polimérica, não sendo necessária a utilização de maiores níveis de energia e, consequentemente,

de temperaturas mais elevadas para promover a transição vítrea. A partir dos resultados de TMA pode ser concluído que o aumento da quantidade de CNT na matriz polimérica leva a um aumento da condutividade térmica do material, sendo este efeito mais acentuado quando da adição de pequenas quantidades deste nanoreforço. Após 0,5% em massa de CNT, este ganho se estabiliza em aproximadamente $4,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

6. Os valores encontrados a partir dos ensaios mecânicos apresentam uma variação significativa em todos os casos quando avaliados até a presença de 1,0% em massa de CNT, não apresentando diferenças significativas em concentrações acima desta. Ainda, a partir destes resultados, pode ser concluído que a utilização do sistema de TRC, utilizando pequenas distâncias entre rolos, permite uma melhor dispersão dos CNT na matriz de resina fenólica, fato este evidenciado a partir dos valores mais elevados dos módulos de tração e flexão e da resistência ao impacto. Além disso, a taxa específica de desgaste diminui com o aumento da concentração de CNT.
7. Os compósitos nanoestruturados apresentam um ganho na condutividade elétrica quando reforçados com CNT em até 1,0% em massa. De acordo com os resultados encontrados neste trabalho, foi observado que os valores de condutividade elétrica e, portanto, os de percolação elétrica, não sofrem alterações significativas quando amostras dispersas em soluções aquosas utilizando diferentes relações de surfactante/CNT são analisadas. A percolação elétrica foi de 0,12 para os compósitos processados com 10 μm e 50 μm , e 0,15 para os demais

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdalla, M., Dean, D., Adibempe, D., Nyairo, E., Robinson, P., Thompson, G. The effect of interfacial chemistry on molecular mobility and morphology of multiwalled carbon nanotubes epoxy nanocomposite. **Polymer**, 48, 5662 – 5670, 2007.

Amanuel, S.; Malhotra, V.M. Effects of physical confinement (< 125 nm) on the curing behavior of phenolic resin. **Journal of Applied Polymer Science**, 99, 3183-3186, 2006.

Anderson, A.; Longo, C.; Teufel, P. New composite design and manufacturing methods for general aviation aircraft structures. **24th International Congress of the Aeronautical Science**, USA, 1-12, 2004.

Ashrafi, B., Hubert, P., Vengallatore, S. Carbon nanotube-reinforced composites as structural materials for microactuators in microelectromechanical systems. **Nanotechnology**, 17, 4895–4903, 2006.

Bac, C. G. et al, C NMR investigation of carbon nanotubes and derivatives. **Current Applied Physics**, 1, 149-155, 2001.

Bal, S.; Samal, S. S. Carbon nanotube reinforced polymer composites – A state of the art. **Bulletin Material Science**, 30 (4), 379 – 386, 2007.

Battisti, A.; Skordos, A. A. Partridge, I. K. Monitoring dispersion of carbon nanotubes in a thermosetting polyester resin. **Composites Science and Technology**, 69 (10), 1516-1520, 2009.

Bekyarova E. et al, Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites. **Langmuir**, 23, 3970 – 3974, 2007.

Bekyarova, E., Zhao B., Sen, R., Itkis, M. E. Haddon, R. C. Applications of functionalized singlewalled carbon nanotubes. **American Chemical Society**, 49 (2), 936, 2004.

Bokobza, L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review. **Polymer** 48, 4907 – 4920, 2007.

Botelho, E. C. Compósitos aeronáuticos processados a partir de fibras de carbono impregnadas com poliamida 6/6 via processo de polimerização interfacial. **Tese de doutorado** (Doutorado em Ciência) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

Botelho, E. C. et al. Synthesis of polyamide 6/6 with simultaneous impregnation of cables of carbon fibers. **Macromolecules**, 34 (10), 3367-3375, 2001.

Carballeira, P. Mechanical and electrical properties of carbon nanofiber-ceramic nanoparticle-polymer composites. **Tese de doutorado**, Technischen Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, Alemanha, 2010.

Chen, H. et al. Dispersion of carbon nanotubes and polymer nanocomposite fabrication using trifluoroacetic acid as a co-solvent. **Nanotechnology**, 18, 415606 – 15, 2007.

Chen, Q.; Xu, R.; Yu, D. Multiwalled carbon nanotube/polybenzoxazine nanocomposites: preparation, characterization and properties. **Polymer**, 47, 7711-7719, 2006.

Choi, M. H.; Chung, I. J.; Lee J. D. Morphology and curing behaviors of phenolic resin-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation. **Chem. Mater.**, 12, 2977-2983, 2000.

Coluci, V. R., Galvão D. S., Jorio, A. Geometric and electronic structure of carbon nanotube networks: “super”-carbon nanotubes. **Nanotechnology**, 17, 617-621, 2006.

Cox, B. J.; Hill, J.M. Geometric structure of ultra-small carbon nanotubes. **Carbon**, 46, 706-720, 2008.

Dai, L.; Mau, A. W. H. Surface and Interface Control of polymeric biomaterials, conjugated polymers, and carbon nanotubes. **J. Phys. Chem. B**, 104, 1891-1915, 2000.

Dai, L.; Mau, W. H. Controlled synthesis and modification of carbon nanotubes and C60: Carbon nanostructures and C60: Carbon nanostructures for advanced polymeric composite materials. **Advanced Materials**, 13 (12), 670- 672, 2001.

Douroumis, D.; Fatouros, D. G.; Bouropoulos, N.; Papagelis, K.; Tasis, D. Colloidal stability of carbon nanotubes in an aqueous dispersion of phospholipid. **International Journal of Nanomedicine**, 2(4), 761–766, 2007.

Esawi, A.M.K.; Salem, H.G.; Hussein, H. M.; Ramadan, A. R. Effect of processing technique on the dispersion of carbon nanotubes within polypropylene carbon nanotube-composites and its effect on their mechanical properties. **Polymer Composites**, 28, 23-40, 2009.

Ge, C, et al. Quantitative analysis of metal impurities in carbon nanotubes: Efficacy of different pretreatment protocols for ICPMS spectroscopy. **Anal. Chem.**, 80, 9426–9434, 2008.

Giraldo, L. F.; Lopez, B. L.; Brostow, W. Effect of the type of carbon nanotubes on tribological properties of polyamide 6. **Polymer Engineering Sci**, 49, 896-902, 2009.

Gojny, F. H. Evaluation and identification of electrical and thermalconduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. **Polymer**, 47, 2036 – 2045, 2006.

Grady, B. Recent developments concerning the dispersion of carbon nanotubes in polymers. **Macromol. Rapid Commun.**, 31, 247–257, 2010.

Haggenmueller, R.; Fischer, J.E.; Wiley, K.I. Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: Thermal and electrical conductivity. **Macromolecules**, v. 39, p. 2964, 2006.

Ham, H.T.; Choi, Y. S.; Chung, J. An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters. **Journal of Colloid and Interface Science**, 286, 216–223, 2005.

Herbst, M. H; Macêdo, M. I; Rocco, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, 27 (6), 986-992, 2004.

Hu, Y. H., Ruckenstein, E. Pore size distribution of single-walled carbon nanotubes. **Ind. Eng. Chem. Res.** 43, 708-711, 2004.

Huang, Y. Y.; Ahir, S. V.; Terentjev, E. M. Dispersion rheology of carbon nanotubes in a polymer matrix. **Physical Review B**, 73, 125422 – 125430, 2006.

Hwang, H. J.; Jung S. L.; Cho, K. H.; Jang, K. H. Tribological performance of brake friction materials containing carbon nanotubes. **Wear**, 268, 519-525, 2010.

Jen, M-H. R.; Tseng, Y-C.; Wu, C-H. Manufacturing and mechanical response of nanocomposite laminates. **Composites Science and Technology**, 65, 775-779, 2005.

Junrong, Y.; Grossiord, N.; Koning, C. E.; Loos, J. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. **Carbon**, 45, 618-623, 2007.

Kearns, J. C.; Shambaugh, R. L. Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes. **Journal of Applied Polymer Science**, 86, 2079–2084, 2002.

Kim, S. W.; Kim, J. K.; Lee, S. H.; Park, S. J.; Kang, K. H. Thermophysical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced polypropylene composites. **International Journal of Thermophysics**, 27 (1), 152 – 160, 2006.

Kotsilkova, R et al. Isotactic polypropylene composites reinforced with multiwall carbon nanotubes, Part 2: Thermal and mechanical properties related to the structure. **Journal of Applied Polymer Science**, 115, 3576–3585, 2010.

Krause, B.; Petzold, G.; Pegel, S.; Potschke, P. Correlation of carbon nanotube dispersability in aqueous surfactant solutions and polymers. **Carbon**, 47, 602-612, 2009.

Lahiff, E. et al. Selective positioning and density control of nanotubes within a polymer thin film. **Nano Letters**, 3 (10), 1333 – 1337, 2003.

Lebrun, G.; Denault, J. Effect of annealing on the thermal expansion and residual stresses of bidirectional thermoplastic composite laminates. **Composites: Part A**, 41, 101–107, 2010.

Li J.; Fang, Z.; Tong L.; Gu A.; Liu, F. Improving dispersion of multiwalled carbon nanotubes in polyamide 6 composites through amino-functionalization. **Journal of Applied Polymer Science**, 106, 2898 – 2906, 2007.

Li, S-N.; Li, B.; Li, Z-M.; Fu, Q.; Shen K-Z. Morphological manipulation of carbon nanotube/polycarbonate/polyethylene composites by dynamic injection packing molding. **Polymer**, 47, 4497 – 4500, 2006.

Liang, B. et al. Friction and wear behavior of ZrO₂–Al₂O₃ composite coatings deposited by air plasma spraying: Correlation with physical and mechanical properties. **Surface & Coatings Technology**, 203, 3235–3242, 2009.

Liang, B.; Zhang, G.; Liao, H.; Coddet, C.; Ding, C. Friction and wear behavior of ZrO₂–Al₂O₃ composite coatings deposited by air plasma spraying: Correlation with physical and mechanical properties. **Surface & Coatings Technology**, 203, 3235-3242, 2009.

Lillehei, P.T., Park, C., Rouse, J.H. Siochi, E.J. Imaging carbon nanotubes in high performance polymer composites via magnetic force microscopy. **Nano Letters**, 2 (8), 827-829, 2002.

Liu, T.; Tong, Y.; Zhang, W-D. Preparation and Characterization of Carbon nanotube/polyetherimide nanocomposite films. **Composites Science and Technology**, 67, 406 – 412, 2007.

Ma, P.-C.; Mo, S-Y.; Tang, B-Z.; Kim, J-K. Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites. **Carbon**, 48, 1824–1834, 2010.

Mahieux, C. A. Cost effective manufacturing process of thermoplastic matrix composites for the traditional industry: the example of a carbon-fiber reinforced thermoplastic flywheel. **Composite Structures**, 52, 517 – 521, 2001.

Matarredona, O. et al. Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS. **J. Phys. Chem. B**, 107, 13357-13367, 2003.

Mathur, R. B.; Chatterjee, S.; Singh, B.P. Growth of carbon nanotubes on carbon fibre substrates to produce hybrid/phenolic composites with improved mechanical properties. **Composites Science and Technology**, 68, 1608-1615, 2008.

Mathur, R.B. et al, Influence of carbon nanotube dispersion on the mechanical properties of phenolic resin composites. **Polymer Composites**, 54, 321-327, 2010.

Miaudet, P. et al. Thermo-electrical properties of PVA nanotube composite fibers. **Polymer**, 48, 4068 – 4074, 2007.

Miglietta, M. L.; Rametta, G.; Di Francia, G. Characterization of carbon based nanoparticles dispersion in aqueous solution using dynamic light scattering technique. **Macromol. Symp.**, 286, 95–100, 2006.

Moisala, A.; Nasibulin, A. G.; Brown, D. P.; Jiand, H. Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flowreactor. **Chemical Engineering Science**, 61, 4393 – 4402, 2006.

Montazeri, A.; Javadpour, J.; Tcharkhtchi, A. K.; Mohajeri, A. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. **Materials and Design**, 31, 4202–4208, 2010.

Moore, V. C. et al. Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants. **Letters**, 3 (10), 1379-1382, 2003.

Morant, C.; Andrey, J.; Prieto, P.; Mendiola, D.; Sanz, J. M.; Elizalde, E. XPS characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes. **Phys. Stat. Sol.**, 203 (6), 1069–1075, 2006.

Movia, D.; Canto, E. D.; Giordani, S. Spectroscopy of single-walled carbon nanotubes in aqueous surfactant dispersion. **Phys. Status Solidi B**, 246, 11–12, 2704–2707, 2009.

Mutlu, O.; Eldogan, F.; Findik, F. Tribological properties of some phenolic composites suggested for automotive brakes. **Tribology International**, 39, 317-325, 2006.

Nair, C. P. R. Advances in addition-cure phenolic resins. **Prog. Polym. Sci.** 29, 401-498, 2004.

Nepal, D.; Geckeler, K. E. PH-sensitive dispersion and debundling of single-walled carbon nanotubes: Lysozyme as a tool. **Small**, 2(3), 406 – 412, 2006.

Odom, T. W.; Huang, J-L.; Kim, P.; Lieber, M. Structure and electronic properties of carbon nanotubes. **Journal Physics Chemistry B**, 104, 2794 – 2809, 2000.

Oishi, S. S. Síntese, dopagem e caracterização da resina furfurílica e fenol-furfurílica visando a otimização do processamento de carbono vítreo reticulado. **Dissertação de mestrado**, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Guaratinguetá, São Paulo, Brasil, 2008.

Olek, M. et al. Layer-by-Layer assembled composites from multiwall carbon nanotubes with different morphologies. **Nano Letters**, 4 (10), 1889-1895, 2004.

Paola Ciselli. The potential of carbon nanotubes in polymer composites. **Tese de doutorado**, Eindhoven University of Technology, Holanda, 2007.

Paul, D.R., Robeson, L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, 49, 3187–3204, 2008.

Prashantha, K.; Soulestin, J.; Lacrampe, M.F.; Claes, M.; Dupin, G.; Krawczak, P. Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route:Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition. **EXPRESS Polymer Letters**, 2(10), 735–745, 2008.

Provenzano,V., Holtz, R. L. Nanocomposites for high temperature applications, **Materials Science and Engineering**, A 204, 125 – 134, 1995.

Sandler, J.; Broza, G.; Nolte, M.; Schulte, K.; Lam, Y-M.; Shaffer, M.S. P. Crystallization of carbon nanotube and nanofiber polypropylene composites. **Journal of Macromolecular Science, Part B—Physics**, B42 (3-4), 479–488, 2003.

Schnitzler, M.C., Zarbin, A.J.G. The effect of process variables on the characteristics of carbon nanotubes obtained by spray pyrolysis. **J Nanopart Res**, 10, 585–597, 2008.

Sengupta, R.; Ganguly, A.; Sabharwal S., Chaki, T.K.; Bhowmick, A. K. MWCNT reinforced polyamide 6,6 films: preparation, characterization and properties. **Journal of Materials Science**, 42, 923 – 934, 2007.

Shanov, V.; Yun, Y-H.; Schultz, M. J.; Synthesis and characterization of carbon nanotube material (Review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, 41 (4), 377-390, 2006.

Shen, K. et al. Single-walled carbon nanotube purification, pelletization, and surfactant-assisted dispersion: A combined TEM and resonant micro-Raman spectroscopy study. **J. Phys. Chem. B.**, 109, 4455-4463, 2005.

Stamatin, I.; Morozan, A.; Dumitru, A.; Ciupina, V.; Prodan, G.; Niewolski, J.; Figiel, H. The synthesis of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) by catalytic pyrolysis of the phenol-formaldehyde resins. **Physica E**, 37, 44-48, 2007.

Su, J. W.; Hsu, C-Y.; Fu, S-J.; Guo, C-H.; Lin, K-J. Sonophysically-exfoliated individual multi-walled carbon nanotubes in water solution, **Journal of the Chinese Chemical Society**, 56, 935-939, 2009.

Szleifer, I., Yerushalmi-Rozen, R., Polymers and carbon nanotubes – dimensionality, interactions and nanotechnology. **Polymer**, 46, 7803 – 7818, 2005.

Tai, N-H., Yeh, M-K., Liu, J-H. Enhancement of the mechanical properties of carbon nanotube/phenolic composites using a carbon nanotubes network as the reinforcement. **Carbon** 42, 2735-2777, 2004.

Tai, N-H.; Yeh, M-K.; Peng, T-H. Experimental study and theoretical analysis on the mechanical properties of SWNTs/phenolic composites. **Composites: Part B**, 39, 926-932, 2008.

Tao, K et al. Effects of Carbon Nanotube Fillers on the Curing Processes of Epoxy Resin-Based Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, 102, 5248–5254, 2006.

Vaisman, L.; Marom, G.; Wagner, H. D. Dispersions of surface-modified carbon nanotubes in water-soluble and water-insoluble polymers. **Adv. Funct. Mater.**, 16, 357–363, 2006.

Vaisman, L.; Wagner, H. D.; Marom, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid and Interface Science**, 128–130, 37–46, 2006b.

Valentinia, L.; Biagiottia, J.; Kennya, J.M.; Santuccib, S. Morphological characterization of single-walled carbon nanotubes-PP composites. **Composites Science and Technology**, 63, 1149–1153, 2003.

Viswanathan, G. et al. Single-step in situ synthesis of polymer-grafted single- nanotube composites. **J. Am. Chem. Soc.**, 125, 9258-9259, 2003.

Vlasveld D. P. N.; Groenewold, J.; Bersee, H. E. N.; Picken, S. J. Moisture absorption in polyamide-6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties. **Polymer**, 46, 12567 – 12576, 2005.

Vlasveld, D. P. N.; Bersee, H. E. N.; Picken, S. J. Nanocomposite matrix for increased fibre composite strength. **Polymer**, 46, 10269-10278, 2005.

Wu, J.; Chung, D. D. L. Calorimetric study of the effect of carbon fillers on the curing of epoxy. **Carbon**, 42, 3003–3042, 2004.

Xie, H. et al. Cure Kinetics Study of Carbon Nanofibers/epoxy Composites by Isothermal DSC. **Journal of Applied Polymer Science**, 96, 329-335, 2005.

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**, 49, 89–112, 2005.

Ye, C.; Gong, Q-M.; Lu, F-P.; Liang J. Preparation of carbon nanotubes/phenolic-resin-derived activated carbon spheres for the removal of middle molecular weight toxins. **Separation and Purification Technology**, 61, 9-14, 2008.

Ye, Y.; Chen, H.; Wu, J.; Ye, L. High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes. **Polymer**, 48, 6426 – 6433, 2007.

Yeh, M-K.; Hwa, N. T.; Liu, J-H. Mechanical behavior of phenolic-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, 44, 1-9, 2006.

Yeh, M-K.; Tai, N-H.; Lin, Y-J. Mechanical properties of phenolic-based nanocomposites reinforced by multi-walled carbon nanotubes and carbon fibers. **Composites: Part A**, 39, 677-684, 2008.

Yi, B. et al. Catalytic polymerization and facile grafting of poly(furfuryl alcohol) to single-wall carbon nanotube: preparation of nanocomposite carbon. **Journal Am. Chem. Soc.**, 128 (34), 11307-11313, 2006.

Yip, M-C.; Wu, H-Y. Fatigue and electrical properties of CNT/phenolic composites under moisture-temperature effects. **Key Engineering Materials**, 334-335, 769-772, 2007.

Yoonessi, M.; Toghiani, H.; Wheeler, R.; Porcar, L.; Kline, S.; Pittman Jr. C.U. Neutron scattering, electron microscopy and dynamic mechanical studies of carbon nanofiber/phenolic resin composites. **Carbon**, 46, 577-588, 2008.

Zhang, Q.; Fang, F.; Zhao, X.; Li, Y.; Zhu, M.; Chen, D. Use of dynamic rheological behavior to estimate the dispersion of carbon nanotubes in carbon nanotube/polymer composites. **J. Phys. Chem. B**, 112, 12606 -12611, 2008.

Zhang, X. Studies on single wall carbon nanotubes and polymer composite films and fibers, **tese de doutorado**, Georgia Institute of Technology, Georgia, EUA, 2004.

Zhao, P.; Wang, K.; Yang, H.; Zhang, Q.; Du, R.; Fu, Q. Excellent tensile ductility in highly oriented injection-molded bars of polypropylene/carbon nanotubes composites. **Polymer**, 48, 5688-5695, 2007.

Zhao, J.; Buldum, A.; Han, J.; Lu, J. P., Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. **Nanotechnology**, 13, 195–200, 2002.

Zhou, X.; Xie, X.; Zeng, F.; Li, R. K-Y; Mai Y-W. Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Composites Compatibilized by Maleic Anhydride Grafted SEBS. **Key Engineering Materials**, 312, 223-228, 2006.