



**Universidade do Minho**

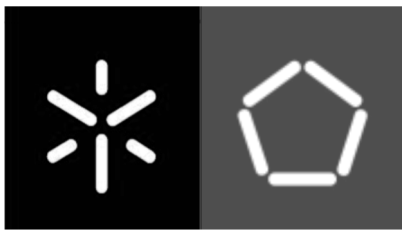
Escola de Engenharia

Filipa Manuela Matos Oliveira

**Microencapsulação de alótropos de carbono em poliamida 6 e a sua aplicação em compósitos condutores**

Dezembro de 2014





**Universidade do Minho**

Escola de Engenharia

Filipa Manuela Matos Oliveira

**Microencapsulação de alótropos de carbono em poliamida 6 e a sua aplicação em compósitos condutores**

**Dissertação de Mestrado**

Mestrado em Propriedades e Tecnologia de Polímeros

Trabalho efectuado sob a orientação do

**Professor Doutor Zlatan Denchev**

e da

**Doutora Nadya Dencheva**

Dezembro de 2014

## DECLARAÇÃO

**Nome:** FILIPA MANUELA MATOS OLIVEIRA

**Nº Cartão Cidadão:** 13581353

**Correio eletrónico:** [filipa.mmoliveira@gmail.com](mailto:filipa.mmoliveira@gmail.com)

**Curso:** Mestrado em Propriedades e Tecnologia de Polímeros

**Área de Especialização:** Ciência e Engenharia de Polímeros

Escola de Engenharia – Departamento de Engenharia de Polímeros

### **MICROENCAPSULAÇÃO DE ALÓTROPOS DE CARBONO EM POLIAMIDA 6 E A SUA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS CONDUTORES**

**Orientador:** Professor Doutor Zlatan Denchev

**Co-orientadora:** Doutora Nadya Dencheva

**Ano de conclusão:** 2014

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

Universidade do Minho, \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

*“One never notices what has been done; one can only see what  
remains to be done”*

Marie Curie



## AGRADECIMENTOS

Os meus agradecimentos:

Ao Prof. Dr. Zlatan Denchev pelo conhecimento e motivação pela ciência transmitidos e por todo o incentivo dado desde a licenciatura até ao momento. Pela confiança no meu trabalho e pela amizade.

À Dra. Nadya Dencheva pela dedicação, disponibilidade e apoio laboratorial. Pelos seus ensinamentos, sugestões e críticas que contribuíram bastante para o meu desempenho.

Ao Prof. Dr. Senentxu Lanceros-Méndez por disponibilizar os seus laboratórios e equipamentos para o estudo das propriedades elétricas dos materiais obtidos neste trabalho. Pela ajuda na interpretação dos resultados obtidos e pela receptividade e motivação desde o primeiro contacto.

Ao Dr. Pedro Libânio Martins pela orientação na determinação e estudo das propriedades elétricas dos materiais obtidos neste trabalho e sugestões dadas.

Ao Carlos e ao Diogo pelas discussões, críticas e sugestões feitas ao longo deste ano e, principalmente pelo companheirismo demonstrado.

À Fernanda e ao Bessa por toda a flexibilidade e compreensão que permitiram conciliar os estudos e o trabalho, e por mostrarem que é possível construir laços de amizade além do contexto empregador - trabalhador.

Aos meus pais e família mais próxima pela educação e princípios transmitidos e por se preocuparem mesmo quando mais distante.

Ao César pelo percurso que temos feito até agora, pela amizade, preocupação, afeto, ajuda, mesmo nos momentos menos bons.





## MICROENCAPSULAÇÃO DE ALÓTROPOS DE CARBONO EM POLIAMIDA 6 E A SUA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS CONDUTORES

Este trabalho apresenta uma síntese original de microcápsulas (MCC) de poliamida 6 aniônica (APA6) contendo nos seus núcleos cargas úteis de um ou mais alótropos de carbono e um estudo sobre algumas propriedades destes sistemas. A reação de polimerização é realizada em suspensão na presença das formas alótropas de carbono, nomeadamente: APA6/cargas 1D de nanotubos de carbono (CNT) e APA6/cargas 1D de nanofibras de carbono (CNF), APA6/cargas 2D de grafite e APA6/cargas 3D de negro de fumo (CB) em concentrações que variam entre 2 e 10% de massa em relação com o monómero. Deste processo resultaram MCC altamente porosas que contêm no seu núcleo ou na sua superfície alótropos de carbono ou uma mistura destes, tendo sido consequentemente transformados em compósitos poliméricos condutores (CPC) através da técnica de moldação por compressão.

A caracterização morfológica e estrutural destes materiais foi realizada através de microscopia eletrónica de varrimento, análises granulométricas e viscosimetria. Todos os materiais compósitos obtidos foram submetidos a ensaios mecânicos em tensão. A caracterização térmica realizou-se a partir da calorimetria diferencial de varrimento e termogravimetria. A resistividade volúmica e as propriedades dielétricas de todos os compósitos foram também medidas.

As MCC obtidas neste projeto foram sintetizadas pela primeira vez. A sua transformação em CPCs produziu novos materiais termoplásticos com propriedades elétricas customizadas atingindo condutividades com valores de um material semiconductor –  $10^{-2}$  S/m. Os CPCs foram obtidos sem qualquer funcionalização ou compatibilização química num processo químico que facilmente pode ser sujeito a *scale-up*. Os resultados dos ensaios microscópicos, térmicos, mecânicos e elétricos abrem boas perspetivas para a aplicação destas MCCs e CPCs em vários ramos da indústria de embalagem e eletrónica.



**MICROENCAPSULATION OF CARBON ALLOTROPES IN NYLON 6 AND ITS APPLICATION  
IN CONDUCTIVE COMPOSITES**

This work presents an original synthesis of microcapsules (MCC) anionic polyamide 6 (APA6) containing in their cores payloads of one or more carbon allotropes and a study of some properties of these systems. The polymerization reaction was carried out in suspension in the presence of allotropic forms of carbon, including: APA6/1D carbon nanotubes (CNT) loads and APA6/1D carbon nanofibers (CNF) loads , APA6/2D graphite (GR) loads and APA6/ 3D carbon black (CB) loads in concentrations ranging between 2 and 10% by weight relative to the monomer. This process resulted in highly porous MCC containing in its core or in its surface carbon allotropes or a blend of those. This systems were subsequently transformed into conductive polymer composites (CPC) using the technique of compression molding.

Scanning electron microscopy, particle size analysis and viscosimetry were used in the morphological and structural characterization. Tension mechanical tests were conducted for all the composites. The thermal characterization was carried out by differential scanning calorimetry and thermogravimetry. Also, the volume resistivity and the dielectric properties of all the composites was measured.

The MCC obtained in this project were synthesized by the first time. Its transformation into CPCs was produced new thermoplastic materials with tailored electrical properties with conductivity in the range of semiconductor materials –  $10^{-2}$  S/m. The CPCs were obtained without any functionalization or chemical compatibility in a chemical process that can be subject to scale-up. The results of the microscopic, thermal, mechanical and electrical tests suggest good prospects for the application of these MCCs and CPCs in various areas of packaging and electronic industry.



<b><u>AGRADECIMENTOS</u></b>	<b><u>IV</u></b>
<b><u>RESUMO</u></b>	<b><u>VII</u></b>
<b><u>ABSTRACT</u></b>	<b><u>IX</u></b>
<b><u>ÍNDICE</u></b>	<b><u>XI</u></b>
<b><u>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</u></b>	<b><u>XIV</u></b>
<b><u>LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS</u></b>	<b><u>XVII</u></b>
<b><u>LISTA DE TABELAS</u></b>	<b><u>XXII</u></b>
<b><u>LISTA DE EQUAÇÕES</u></b>	<b><u>XXIV</u></b>
<b><u>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO</u></b>	<b><u>1</u></b>
<b>1.1. MICROENCAPSULAÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.2. CARBONO E OS SEUS ALÓTROPOS</b>	<b>3</b>
<b>1.3. POLÍMEROS CONDUTORES</b>	<b>5</b>
<b>1.4. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES</b>	<b>7</b>
<b>1.4.1. COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA</b>	<b>8</b>
<b>1.4.2. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA</b>	<b>11</b>
<b>1.4.3. TEORIA DA PERCOLAÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>1.5. MATERIAIS POLIMÉRICOS DIELÉTRICOS</b>	<b>16</b>
<b>1.6. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS TERMOPLÁSTICOS</b>	<b>19</b>
<b>1.7. POLIMERIZAÇÃO ANIÓNICA ATIVADA NA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6</b>	<b>20</b>
<b>1.8. MICROCÁPSULAS DE POLIAMIDA</b>	<b>22</b>
<b>1.9. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS</b>	<b>23</b>

<b>1.10. REFERÊNCIAS</b>	<b>26</b>
--------------------------	-----------

---

<b>CAPÍTULO 2. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>37</b>
--	-----------

<b>2.1. SÍNTESE DE MICROCÁPSULAS DE APA6/ALÓTROPOS DE CARBONO</b>	<b>37</b>
2.1.1. ESQUEMA REACIONAL	37
2.1.2. MATERIAIS E REAGENTES	38
2.1.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
<b>2.2. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE APA6/ALÓTROPOS DE CARBONO – MOLDAÇÃO POR COMPRESSÃO</b>	<b>39</b>
<b>2.3. DESIGNAÇÃO DAS AMOSTRAS</b>	<b>40</b>
<b>2.4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL</b>	<b>41</b>
2.4.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	41
2.4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARRIMENTO	42
2.4.3. VISCOSIMETRIA CAPILAR	42
<b>2.5. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA</b>	<b>44</b>
2.5.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO	44
2.5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	45
<b>2.6. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA – ENSAIO DE TRAÇÃO</b>	<b>46</b>
<b>2.7. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA</b>	<b>46</b>
2.7.1. DEPOSIÇÃO DE ELÉTODOS POR <i>SPUTTERING</i>	47
2.7.2. RESISTIVIDADE VOLÚMICA	47
2.7.3. ESPETROSCOPIA DIELÉTRICA	48
<b>2.8. REFERÊNCIAS</b>	<b>48</b>

---

<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>53</b>
---	-----------

<b>3.1. SÍNTESE DE MICROCÁPSULAS DE APA6/ALÓTROPOS DE CARBONO</b>	<b>53</b>
<b>3.2. SÍNTESE DE MICROCÁPSULAS DE APA6/MISTURA DE ALÓTROPOS DE CARBONO</b>	<b>56</b>
<b>3.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL</b>	<b>58</b>

3.3.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	58
3.3.2. MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO	66
3.3.3. VISCOSIMETRIA CAPILAR	73
<b>3.4. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA</b>	<b>74</b>
3.4.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO	74
3.4.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	81
<b>3.5. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA – ENSAIO DE TRAÇÃO</b>	<b>89</b>
<b>3.6. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA</b>	<b>95</b>
3.6.1. RESISTIVIDADE VOLÚMICA	95
3.6.2. ESPETROSCOPIA DIELÉTRICA	99
<b>3.7. REFERÊNCIAS</b>	<b>104</b>
<b><u>CAPÍTULO 4. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</u></b>	<b>109</b>
<b><u>CAPÍTULO 5. ANEXOS</u></b>	<b>117</b>
<b>ANEXO A – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO</b>	<b>117</b>
<b>ANEXO B – COMUNICAÇÃO EM PAINEL</b>	<b>119</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$A$	Área
$A$	Ampere
$\text{Å}$	Angströms
$C$	Capacidade
$Q$	Carga
$l$	Comprimento
$c$	Concentração
$\sigma$	Condutividade
$p$	Concentração de carga condutora
$\varepsilon$	Constante dielétrica total
$\varepsilon''$	Constante dielétrica imaginária
$\varepsilon'$	Constante dielétrica real
$\varepsilon_0$	Constante de permissividade do vácuo
$\Delta V$	Diferença de potencial
$\phi$	Esfericidade
$d$	Espessura
$\Delta H$	Entalpia
$t$	Expoente crítico de percolação
$^{\circ}C$	Grau Celsius
$\chi_c$	Grau de cristalinidade
$J$	Joule
$M_v$	Massa molecular
$\mu m$	Microns
$E$	Módulo de Young
$\Omega$	Ohm
%	Porcentagem
$\tan \delta$	Perdas dielétricas
$R$	Resistência



$\rho$	Resistividade
$T$	Temperatura
$\tau$	Tempo de relaxação
$v$	Velocidade
$\eta$	Viscosidade
$V$	Volt
$S$	Siemens
AAROP	Polimerização aniônica ativada por abertura de ciclo
APA6	Poliamida 6 aniônica
Ar	Árgon
Au-Pd	Ouro-Paládio
CB	Negro de fumo
CPC	Compósitos poliméricos condutores
C20	Ativador
C <sub>60</sub>	Fulereno
cm	Centímetro
CNF	Nanofibra de carbono
CNT	Nanotubo de carbono
CPT	Compósito polimérico termoplástico
DEP/IPC	Departamento de Engenharia de Polímeros/ Instituto de Polímeros e Compósitos
DL	Iniciador
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
$\epsilon$ -caprolactama	ECL
EP	Resinas epoxídicas
FET	<i>Field Effect Transistors</i>
FM	Fator de melhoramento
g	Gramas
GR	Grafite
Hz	Hertz
h	Hora

L	Litro
LED	<i>Light-Emitting Diodes</i>
L/D	Razão de aspeto
m	Metro
MCC	Microcápsula
mA	Miliampere
mbar	Milésimos de bar
mg	Miligrama
mL	Mililitros
mm	Milímetros
min	Minutos
MHz	Mega-Hertz
MWCNT	Nanotubo de carbono de parede múltipla
Nm	Nanómetro
N <sub>2</sub>	Nitrogénio
NCD	Diamante nanocristalino
PA	Poliamida
PA6	Poliamida 6
PA12	Poliamida 12
PANI	Polianilina
PIC	Polímeros intrinsecamente condutores
PPP	Poli-p-fenileno
PT	Politiofeno
PPV	Poli-p-fenileno vinileno
PPy	Polipirrol
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
SLS	Sinterização seletiva a laser
$T_c$	Temperatura de fusão
$T_f$	Temperatura de cristalização
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica

## LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS

Figura 1.1:	Constituição de uma microcápsula. Adaptado de [4].	2
Figura 1.2:	Morfologia das microcápsulas: A – mononuclear; B – polinuclear; C – matricial. Adaptado de [4].	2
Figura 1.3:	Condutividade elétrica de alguns materiais.	5
Figura 1.4:	Constituintes de um material compósito[42].	9
Figura 1.5:	Representação das formas dos diferentes tipos de cargas. Legenda: A – cargas fibrosas ou unidimensionais; B – cargas laminadas ou bidimensionais; C – cargas partículas ou tridimensionais.[51]	11
Figura 1.6:	Estrutura do diamante.[29]	12
Figura 1.7:	Estrutura da grafite.[29]	12
Figura 1.8:	Variação da resistividade volúmica de compósitos de PA6/negro de fumo.[61]	15
Figura 1.9:	Formação da rede condutora durante a transição isolante-condutor numa matriz anisotrópica.[62]	15
Figura 1.10:	A) Condensador vazio, tendo uma capacidade $C_0$ e uma carga $Q_0$ acumulada entre as placas; B) Inserção de um dielétrico entre as placas paralelas de um condensador, em que surge uma corrente elétrica, $i(t)$ , indicando o aumento de carga nas placas; C) A capacidade do condensador e a cargas nas placas aumentaram com a inserção do dielétrico. Adaptado de [64].	17
Figura 1.11:	Dependência da constante dielétrica, $\varepsilon'$ , e da parte imaginária, $\varepsilon''$ , da frequência angular, $\omega$ . Adaptado de [64].	18
Figura 1.12:	Fluxograma das atividades desenvolvidas na dissertação.	25
Figura 2.1:	<i>Sputter coater</i> utilizado na deposição dos elétrodos.	47
Figura 2.2:	Conjunto de máscara e amostras no interior do <i>sputter coater</i> .	47
Figura 2.3:	Disposição dos equipamentos utilizados nos ensaios de espectroscopia dielétrica e de resistividade volúmica. À esquerda, a gaiola de Faraday.	48
Figura 3.1:	Produtos em pó obtidos na síntese de MCC de APA6/alótropos de carbono: a) APA6/CB; b) APA6/CNT; c) APA6/CNF; d) APA6/GR.	55

Figura 3.2:	Diferentes tonalidades de materiais em pó obtidos. Legenda: a) APA6; b) APA6/CNT 2; c) APA6/CNT 10; d) APA6/GR 2; e) APA6/GR 10. ....	56
Figura 3.3:	Peças de compósito de APA6/CNF. Da esquerda para a direita: APA6, APA6/CNF 2, PA6/CNF 6, APA6/CNF 10. ....	56
Figura 3.4:	Produtos resultantes da mistura de alótropos de carbono. Da esquerda para a direita: APA6, APA6/CNT-GR, APA6/CNT-CB, APA6/GR-CB. ....	57
Figura 3.5:	Histograma do diâmetro equivalente das MCC vazias de APA6. ....	59
Figura 3.6:	Esfericidade das MCC vazias de APA6. ....	59
Figura 3.7:	Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CB 2. ....	60
Figura 3.8:	Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CB 6. ....	60
Figura 3.9:	Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CB 10. ....	60
Figura 3.10:	Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNT 2. ....	61
Figura 3.11:	Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNT 6. ....	61
Figura 3.12:	Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNT 10. ....	62
Figura 3.13:	Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/GR 2. ....	62
Figura 3.14:	Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/GR 6. ....	63
Figura 3.15:	Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/GR 10. ....	63
Figura 3.16:	Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNF2. ....	64
Figura 3.17:	Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNF6. ....	64
Figura 3.18:	Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNF10. ....	64

esquerda) das microestruturas APA6/CNF10. ....	64
Figura 3.19: Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNT-GR. ....	65
Figura 3.20: Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNT-CB. ....	65
Figura 3.21: Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/GR-CB. ....	66
Figura 3.22: Imagens obtidas por SEM de MCC vazias de APA6. ....	67
Figura 3.23: Imagens obtidas por SEM de APA6 após moldação por compressão. ....	67
Figura 3.24: À esquerda (a): SEM do CB no estado puro. Ao centro (b) e à direita (c): SEM de MCC de APA6/CB 10. ....	68
Figura 3.25: SEM do compósito APA6/CB 10. ....	68
Figura 3.26: À esquerda (a): SEM dos CNTs no estado puro. Ao centro (b) e à direita (c): SEM de MCC de APA6/CNT 10 . ....	69
Figura 3.27: SEM do compósito APA6/CNT 10. ....	69
Figura 3.28: À esquerda (a): SEM da GR no estado puro. Ao centro (b) e à direita (c): SEM de MCC de APA6/GR 10. ....	70
Figura 3.29: SEM do compósito APA6/GR 10. ....	70
Figura 3.30: À esquerda (a): SEM das CNFs no estado puro. Ao centro (b) e à direita (c): SEM de MCC de APA6/CNF 10. ....	71
Figura 3.31: SEM do compósito APA6/CNF 10. ....	71
Figura 3.32: Imagens obtidas por SEM dos compósitos resultantes da mistura de alótropos de carbono. De cima para baixo: a) APA6/CNT-GR; b) APA6/CNT-CB; c) APA6/GR-CB. ....	72
Figura 3.33: Resultados DSC das MCC de APA6/alótropo de carbono com 6% de carga. Da esquerda para a direita: primeiro varrimento, cristalização e segundo varrimento. ....	75
Figura 3.34: Resultados DSC dos compósitos de APA6/alótropo de carbono com 6% de carga. Da esquerda para a direita: primeiro varrimento, cristalização e segundo varrimento. ....	75
Figura 3.35: Resultados DSC das MCC de APA6/mistura de alótropos de carbono. Da	

esquerda para a direita: primeiro varrimento, cristalização e segundo varrimento. ....	78
Figura 3.36: Resultados DSC dos compósitos de APA6/mistura de alótropos de carbono. Da esquerda para a direita: primeiro varrimento, cristalização e segundo varrimento. ....	79
Figura 3.37: Curva integral do TGA, em atmosfera de N <sub>2</sub> , da APA6 e de APA6/alótropos de carbono com 6% de carga. ....	82
Figura 3.38: Curva da primeira derivada do TGA, em atmosfera de N <sub>2</sub> , da APA6 e de APA6/alótropos de carbono com 6% de carga. ....	82
Figura 3.39: Curva integral do TGA, em atmosfera de N <sub>2</sub> , da APA6 e de APA6/CNT com diferentes quantidades de carga. ....	84
Figura 3.40: Curva da primeira derivada do TGA, em atmosfera de N <sub>2</sub> , da APA6 e de APA6/CNT com diferentes quantidades de carga. ....	85
Figura 3.41: Curva integral do TGA, em atmosfera de N <sub>2</sub> , das MCC de APA6 e de APA6/mistura de alótropos de carbono. ....	87
Figura 3.42: Curva da primeira derivada do TGA, em atmosfera de N <sub>2</sub> , da APA6 e dos compósitos de APA6/mistura de alótropos de carbono. ....	87
Figura 3.43: Curvas tensão-deformação dos compósitos APA6/CNT. ....	90
Figura 3.44: Módulo de Young dos compósitos APA6/CNT. ....	90
Figura 3.45: Curvas tensão-deformação dos compósitos APA6/alótropo de carbono com 6% de reforço. ....	92
Figura 3.46: Módulos de Young dos compósitos APA6/alótropo de carbono com 6% de reforço. ....	92
Figura 3.47: Curvas tensão-deformação dos compósitos APA6/mistura de alótropos de carbono. ....	94
Figura 3.48: Módulo de Young dos compósitos APA6/mistura de alótropos de carbono. ....	94
Figura 3.49: Curva I-V da APA6. ....	96
Figura 3.50: Condutividade elétrica dos compósitos APA6/alótropo de carbono com a variação da quantidade de carga. ....	96
Figura 3.51: Condutividade elétrica nos compósitos APA6/mistura de alótropos de	

carbono. ....	99
Figura 3.52: Constante dielétrica da APA6 em função da frequência. ....	100
Figura 3.53: Constante dielétrica dos compósitos APA6/alótropo de carbono a 1 MHz. .....	100
Figura 3.54: Perdas dielétricas dos compósitos APA6/alótropo de carbono a 1 MHz. .....	101
Figura 3.55: Constante dielétrica dos compósitos de APA6/mistura de alótropos de carbono a 1 MHz. ....	103
Figura 3.56: Perdas dielétricas dos compósitos de APA6/alótropo de carbono a 1 MHz. .....	103
Figura 5.1: Curvas tensão deformação dos compósitos APA6/CB. ....	117
Figura 5.2: Curvas tensão deformação dos compósitos APA6/GR. ....	117
Figura 5.3: Curvas tensão deformação dos compósitos APA6/CNF. ....	118
Esquema 1.1: Alótropos de carbono e seus derivados distribuídos de acordo com o seu grau de hibridização. Legenda: NCD – diamante nanocristalino; CNT – nanotubo de carbono; MWCNT – nanotubo de carbono de parede múltipla. Adaptado de [12]. ....	4
Esquema 1.2: Mecanismo reacional numa AAROP. Legenda: B – iniciador da reação; R – ativador da reação. ....	21
Esquema 2.1: Reação de síntese de MCC de APA6/alótropos de carbono por AAROP. Legenda: C20 – ativador; DL – iniciador; ECL – monómero de $\epsilon$ - caprolactama. ....	37

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1:	Estrutura dos principais PIC. ....	7
Tabela 2.1:	Designação das amostras de APA6/alótropo de carbono. ....	40
Tabela 2.2:	Designação das amostras de APA6/mistura de alótropos de carbono. .....	41
Tabela 3.1:	Rendimentos obtidos e quantidades de cargas reais encapsuladas em cada uma das sínteses de MCC de APA6/alótropos de carbono. ....	54
Tabela 3.2:	Rendimentos e quantidades de cargas reais encapsuladas em cada uma das sínteses de MCC de APA6/misturas de alótropos de carbono. ....	57
Tabela 3.3:	Resultados obtidos na determinação da $\bar{M}_v$ . ....	73
Tabela 3.4:	Entalpias e temperaturas de fusão – primeiro e segundo varrimentos. .....	76
Tabela 3.5:	Entalpias e temperaturas de cristalização – primeiro varrimento. ....	77
Tabela 3.6:	Características da estrutura cristalina das MCC de APA6/alótropo de carbono e dos respectivos compósitos – segundo varrimento. ....	78
Tabela 3.7:	Entalpias e temperaturas de fusão – Primeiro e segundo varrimentos. ..	79
Tabela 3.8:	Entalpias e temperaturas de cristalização – primeiro varrimento. ....	80
Tabela 3.9:	Características da estrutura cristalina das MCC de APA6/mistura de alótropos de carbono e dos respectivos compósitos – segundo varrimento. ....	81
Tabela 3.10:	Resultados numéricos do TGA da APA6 e de APA6/alótropo de carbono. .....	83
Tabela 3.11:	Resultados numéricos do TGA da APA6 e de APA6/CNT com diferentes quantidades de carga. ....	86
Tabela 3.12:	Resultados numéricos do TGA da APA6 e de APA6/mistura de alótropos de carbono. ....	88
Tabela 3.13:	Propriedades mecânicas dos compósitos APA6/alótropo de carbono. ..	89
Tabela 3.14:	Propriedades mecânicas dos compósitos APA6/mistura de alótropos de carbono. ....	93
Tabela 3.15:	Resultados das medidas I-V (intensidade-voltagem) dos compósitos	



APA6/alótropo de carbono. ....	97
Tabela 3.16: Resultados das medidas I-V realizadas com os compósitos APA6/mistura de alótropos de carbono. ....	98
Tabela 3.17: Resultados numéricos da $\varepsilon'$ e do $\tan \delta$ da APA6 e dos compósitos APA6/alótropo de carbono a 1 MHz. ....	102
Tabela 3.18: Resultados numéricos da $\varepsilon'$ e do $\tan \delta$ dos compósitos APA6/alótropo de carbono, a 1 MHz. ....	104

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.1: Lei de Ohm. ....	11
Equação 1.2: Determinação da resistência num material ohmico. ....	11
Equação 1.3: Inverso da resistividade - condutividade. ....	12
Equação 1.4: Determinação da resistividade pela lei de potência. ....	14
Equação 1.5: Capacidade de um condensador determinada a partir da carga armazenada e da diferença de potencial aplicada entre placas. ....	16
Equação 1.6: Capacidade de um condensador determinada a partir da constante dielétrica. ....	16
Equação 1.7: Determinação da constante dielétrica total. ....	17
Equação 1.8: Determinação do fator de perdas. ....	18
Equação 2.1: Determinação da viscosidade relativa. ....	43
Equação 2.2: Determinação da viscosidade específica. ....	43
Equação 2.3: Determinação da viscosidade reduzida. ....	43
Equação 2.4: Determinação da viscosidade intrínseca. ....	43
Equação 2.5: Equação de Mark-Houwink-Sakurada. ....	43
Equação 2.6: Determinação do grau de cristalinidade. ....	44
Equação 2.7: Determinação do fator de melhoramento. ....	46
Equação 3.1: Determinação da resistividade. ....	95





## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da humanidade que o desenvolvimento e evolução das sociedades estão ligados à capacidade de o ser humano produzir e manipular materiais para desempenhar as mais distintas tarefas e satisfazer as suas necessidades. Os materiais foram usados como medidor do grau de evolução da humanidade em função do seu desenvolvimento em relação à utilização de materiais, como por exemplo a Idade da Pedra, a Idade do Bronze, a Idade do Ferro.[1]

A diversidade de materiais disponíveis é extraordinariamente grande, havendo materiais cada vez mais especializados para aplicações específicas, que atendem às necessidades de uma sociedade moderna e cada vez mais exigente.

Neste contexto, a microencapsulação de partículas, método de sucesso utilizado em áreas como a indústria farmacêutica e medicina, tem sido estudada no desenvolvimento de materiais que possam ser usados no nosso quotidiano.

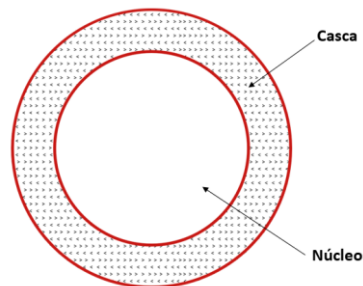
#### 1.1. MICROENCAPSULAÇÃO

Os primeiros registos de tentativas de aplicação da técnica de microencapsulação datam da década de 1930, mas só em 1954 surgiu o primeiro produto com substâncias encapsuladas.[2] Desde então, a microencapsulação é estudada e aplicada em diversas áreas industriais, como na indústria farmacêutica, na indústria alimentar, na agricultura, na indústria têxtil, na área dos cosméticos, entre outras.[3, 4]

A microencapsulação proporciona a possibilidade de combinar propriedades de diferentes materiais, obtendo-se partículas de tamanho variável entre 1 e 1000  $\mu\text{m}$ . [3, 4] A estrutura geral destas micropartículas está ilustrada na **Figura 1.1**. A parte intrínseca é designada de núcleo e o revestimento que protege o núcleo de casca, parte extrínseca da microestrutura.

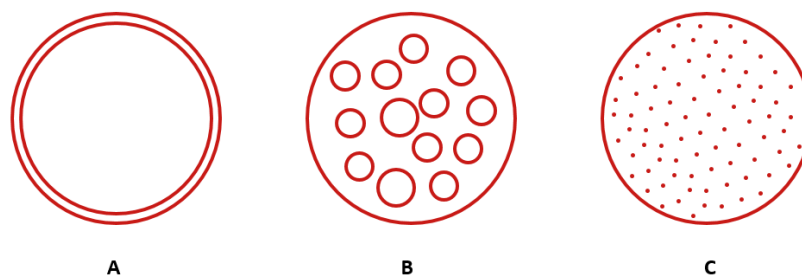
O material a encapsular pode estar na forma sólida, líquida ou gasosa. Quanto à constituição da casca, devido à grande diversidade, geralmente é um material polimérico. A seleção do polímero a utilizar é um aspeto importante na produção de microcápsulas, pois deve ser selecionado em função das propriedades físico-químicas

do material a encapsular, da aplicação pretendida e do método de microencapsulação.[3, 4]



**Figura 1.1:** Constituição de uma microcápsula. Adaptado de [4].

O material constituinte do núcleo e o método de encapsulação influenciam a morfologia das microcápsulas. Estas podem ser classificadas como mononucleares, polinucleares ou do tipo matricial, como ilustrado na **Figura 1.2**. [4]



**Figura 1.2:** Morfologia das microcápsulas: A – mononuclear; B – polinuclear; C – matricial. Adaptado de [4].

As microcápsulas mononucleares contêm a casca em torno do núcleo, enquanto as polinucleares têm vários núcleos envoltos pela casca. Numa microcápsula do tipo matricial, o material encapsulado está distribuído homogeneamente no material que o reveste.[3, 4]

Na produção de microcápsulas podem ser utilizados métodos químicos, físicos ou físico-químicos. No entanto, a escolha do método mais adequado depende de alguns fatores como as propriedades do material a encapsular, das condições e método de obtenção e dos requisitos do produto final. Estes fatores influenciam ainda

o desempenho das microcápsulas na aplicação/produto pretendido, tal como a sua composição, o seu tamanho e a porosidade das microcápsulas.[3, 4]

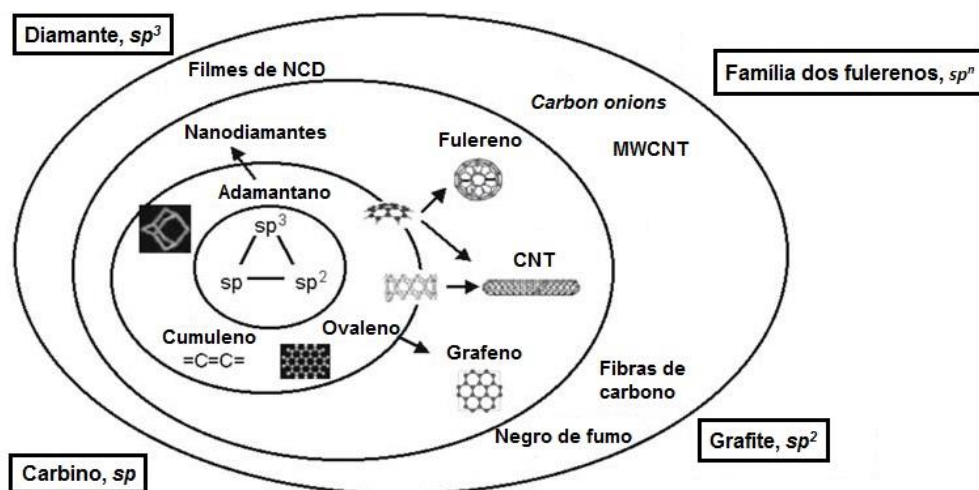
A partir de um método inovador de obtenção de microcápsulas de poliamida 6 aniónica (APA6), desenvolvido no DEP/IPC e recentemente patenteado[5], realizou-se a microencapsulação de alótropos de carbono neste material polimérico.

## 1.2. CARBONO E OS SEUS ALÓTROPOS

O carbono é o único elemento da Tabela Periódica que, além de ser a base da química orgânica, reúne as propriedades necessárias para originar moléculas capazes de criar novos materiais ou até mesmo para assegurar a existência de vida na Terra.[6, 7] A estrutura eletrónica do carbono é  $1s^2 2s^2 2p^2$ . A capacidade de hibridização das suas orbitais atómicas permite obter estruturas de carbono de natureza  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , conferindo uma situação única para a construção de uma ampla variedade de formas alotrópicas.[8, 9]

A alotropia é um comportamento exibido por alguns elementos químicos que podem existir em duas ou mais formas estruturais diferentes, designadas de alótropos. Os alótropos de um determinado elemento têm diferentes estruturas químicas e apresentam propriedades físicas e comportamentos químicos diferentes.[10]

Em 1985, a família de alótropos puros de carbono – diamante e grafite – foi enriquecida com a descoberta dos fulerenos, nomeadamente o  $C_{60}$ . [11] A partir destes alótropos podem formar-se outras estruturas de carbono que podem ser organizadas de acordo com o seu grau de hibridização. Desde moléculas mais pequenas até arquiteturas mais complexas são vários os derivados dos clássicos alótropos de carbono. No **Esquema 1.1** os alótropos de carbono e os seus derivados estão dispostos de acordo com o seu estado de hibridização.[12]



**Esquema 1.1:** Alótropos de carbono e seus derivados distribuídos de acordo com o seu grau de hibridização. Legenda: NCD – diamante nanocristalino; CNT – nanotubo de carbono; MWCNT – nanotubo de carbono de parede múltipla. Adaptado de [12].

O fenômeno de alotopia no carbono adquire maior importância atualmente devido ao desenvolvimento de novos materiais cujas estruturas químicas e propriedades físicas das estruturas de carbono definem as características dos materiais e suas aplicações.

A adição de alótropos de carbono a uma matriz polimérica afeta, entre outras, as propriedades elétricas do compósito obtido. Estas alterações podem ser significativas, mesmo quando são usadas pequenas quantidades de carga [13], [14]. Quando se pretende obter um material com uma condutividade elétrica ou constante dielétrica elevada é importante uma correta seleção das cargas a usar. Formas alótropas de carbono como os nanotubos de carbono (CNTs)[14, 15], as nanofibras de carbono (CNFs)[16, 17], a grafite (GR)[18] e o negro de fumo (CB)[19] são conhecidas por aumentar as propriedades elétricas de uma matriz polimérica.

A concentração de alótropos de carbono, a relação de aspeto e sua dispersão afetam a resposta do material. [17, 19, 20] As propriedades elétricas são particularmente sensíveis à concentração de alótropo de carbono com elevada relação de aspeto, resultando numa rede altamente condutora formando caminhos preferenciais para o fluxo através da corrente elétrica.[21–23]

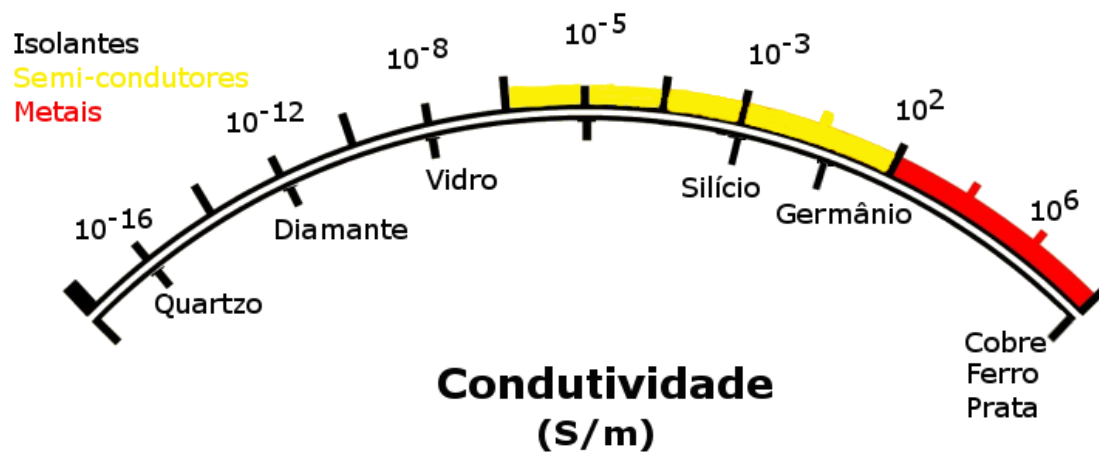


Como mencionado atrás, a adição de alótropos de carbono a uma matriz polimérica altera as propriedades elétricas do compósito obtido. No entanto, é necessário conhecer que tipos de materiais poliméricos podem potencialmente apresentar propriedades elétricas e quais os fundamentos que explicam a obtenção de polímeros condutores.

### 1.3. POLÍMEROS CONDUTORES

Os materiais orgânicos poliméricos, normalmente denominados de plásticos, são conhecidos pelas suas características isolantes. Entre uma vasta gama de materiais, a condutividade nos polímeros é bastante baixa, tipicamente entre  $10^{-13}$  a  $10^{-18}$  S/m.[24]

Na **Figura 1.3** é apresentada a distribuição de condutividades de vários materiais, desde o quartzo (isolante) à prata (metal).



**Figura 1.3:** Condutividade elétrica de alguns materiais.

Verifica-se, então, que os materiais são divididos em três classes: **i) condutores** ou **metais**, **ii) semi-condutores** ou **iii) isolantes ou dielétricos**.

A ideia de associar as propriedades elétricas dos metais e dos semicondutores às propriedades mecânicas de macromoléculas orgânicas deu origem aos polímeros condutores. Estes podem apresentar condutividades comparáveis à condutividade em metais, quer sozinhos ou quando combinados com cargas condutoras.[24, 25]

Os materiais poliméricos condutores dividem-se em duas classes: *i) polímeros intrinsecamente condutores (PIC)*, em que a condutividade tem origem na estrutura eletrónica do polímero, e *ii) compósitos poliméricos condutores (CPC)*, de condutividade extrínseca, em que a condutividade surge a partir da dispersão de cargas condutoras na matriz polimérica.

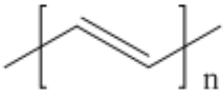
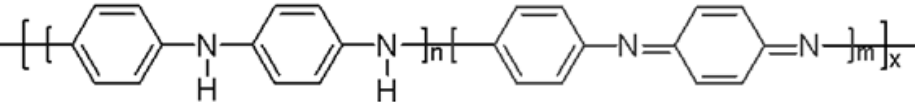
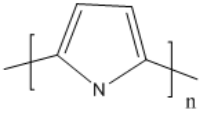
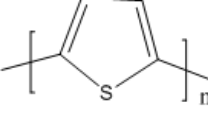
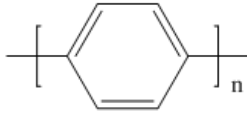
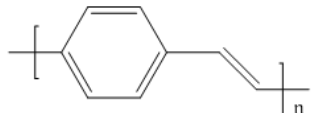
Os PIC são sistemas orgânicos de massa molecular elevada e formados por cadeias com duplas ligações carbono-carbono (C=C) conjugadas, que combinam as propriedades eletrónicas de metais e semicondutores com as propriedades mecânicas também designados por metais sintéticos, iniciou-se em 1970, quando foi sintetizado o primeiro polímero com capacidade de conduzir eletricidade sem recorrer a cargas condutoras – o poliacetileno.[26, 27] Esta descoberta aconteceu no laboratório de Hideki Shirakawa, em Tóquio, resultando um material orgânico condutor. Mais tarde, verificou-se que o poliacetileno, quando tratado com quantidades controladas de cloro, bromo ou iodo apresentava um aumento significativo da sua condutividade elétrica, tornando-se num polímero condutor.[27, 28] Esta descoberta foi galardoada com o Prémio Nobel da Química em 2000.[29]

Compostos orgânicos com diferentes estruturas químicas como a polianilina (PANI), o polipirrol (PPy), o politiofeno (PT), o poli-p-fenileno (PPP) e o poli-p-fenileno vinileno (PPV) são os PIC mais conhecidos.[22] Na **Tabela 1.1** estão representadas as suas fórmulas estruturais e os respetivos valores de condutividade elétrica.

Os PIC podem ser usados em aplicações como baterias recarregáveis[30], em blindagem eletromagnética[31], como inibidores de corrosão[32] e em materiais antiestáticos[33]. Devido às suas propriedades emissoras, podem ser usados em ecrãs LED (*Light-Emitting Diodes*)[34, 35]. Também podem ser utilizados em células fotovoltaicas[11, 12] ou ainda em transístores de efeito de campo (FET – *Field Effect Transistors*)[36, 37].

Contudo, sínteses complexas, difícil processamento e elevado custo são grandes desvantagens[18] desta classe de materiais condutores quando comparados aos CPC.

**Tabela 1.1:** Estrutura dos principais PIC.

Polímero condutor	Condutividade, S/cm
 Poliacetileno	10 <sup>3</sup> a 10 <sup>6</sup>
 Polianilina	10 a 10 <sup>3</sup>
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Poli( <i>p</i> -fenileno)	500
 Poli( <i>p</i> -fenileno vinileno)	1

A criação de novos materiais com propriedades únicas e de aplicação em áreas especiais tem impulsionado uma maior investigação sobre os CPC com o intuito de aumentar as suas propriedades condutoras e melhorar as propriedades mecânicas.[38]

#### 1.4. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES

Os CPC têm como principais características a sua considerável condutividade elétrica, a resistência à corrosão, a baixa densidade e as boas propriedades mecânicas.[39]

À exceção dos PIC, as matrizes poliméricas utilizadas na produção de CPC são incapazes de conduzir eletricidade, isto é, são materiais isolantes.[40] A transição isolante-condutor acontece quando uma dada quantidade de carga condutora é adicionada à matriz polimérica.[41]

Além do uso destes materiais em resistências térmicas, sensores químicos, blindagem eletromagnética e dissipação eletrostática, os CPC têm sido alvo de investigação para potenciais aplicações como sensores de tensão, de vapor/líquido e de temperatura, condutores elásticos, materiais com memória de forma e materiais termoelétricos.[18]

Apesar de alguns entraves como encontrar a quantidade de carga adequada a usar para a transição isolante-condutor e assegurar uma dispersão eficiente das cargas condutoras na matriz polimérica, de forma a evitar a formação de agregados durante o processamento, o baixo custo de produção, a facilidade de processamento e o uso de técnicas de processamento convencionais, permitem excelentes progressos no desenvolvimento de CPC. O desenvolvimento destes materiais realiza-se com base na definição de compósitos de matriz polimérica e de condutividade elétrica.

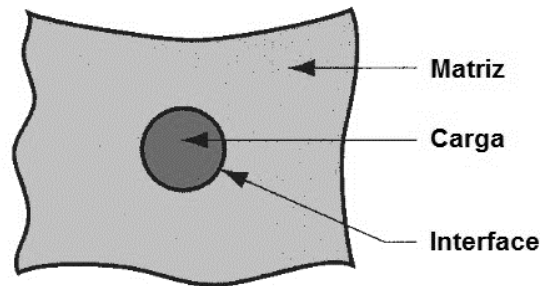
#### **1.4.1. COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA**

Um material compósito é qualquer material constituído por duas ou mais fases físicas e/ou químicas distintas, não miscíveis, possuindo propriedades não alcançáveis isoladamente numa das fases. Os materiais compósitos são obtidos a partir de uma matriz ou fase contínua e de um reforço ou carga dispersa na matriz. A fase contínua e a fase dispersa estão separadas por uma interface, mas possuem uma grande capacidade de adesão entre si. **Na Figura 1.4** está representada a disposição dos constituintes num material compósito.[42]

A obtenção de um material compósito com propriedades ótimas depende das características da matriz e da carga e da formação de uma boa interface entre estas duas fases, o que permitirá uma boa transferência de tensão da matriz para a carga. As características da interface formada dependem de alguns fatores como:

- As propriedades mecânicas da matriz e da carga;

- A natureza química da matriz e da carga;
- As interações físicas e químicas entre a matriz e a carga;
- A morfologia da carga;
- As propriedades térmicas da matriz e da carga.[43]



**Figura 1.4:** Constituintes de um material compósito[42].

Os materiais compósitos podem ser classificados quanto ao tipo de matriz e carga que o constituem.

A fase contínua ou matriz, responsável por transferir tensões para a fase dispersa e permitir que esta suporte esforços mecânicos, pode ser classificada como polimérica, cerâmica ou metálica.

Os compósitos de matriz polimérica podem ser classificados como termoendurecíveis ou termoplásticos.

As resinas epoxídicas (EP) são exemplos de resinas termoendurecíveis usadas na produção de materiais compósitos. As EP apresentam excelentes propriedades mecânicas, resistência química, boa resistência térmica e boas propriedades elétricas. Contudo, o seu difícil processamento e elevado custo são desvantagens desta resina. Geralmente, são selecionadas para aplicações avançadas e, quase sempre, em aplicações com reforços de fibra de carbono ou de vidro.[44, 45]

Os compósitos de matriz polimérica termoplástica têm vantagens significativas em relação aos termoendurecíveis, como uma maior tenacidade da matriz que aumenta a resistência ao impacto, o ciclo de processamento é mais curto e podem ser novamente fundidos e reciclados. Como tal, as matrizes termoplásticas ocupam um lugar cada vez maior na produção de compósitos.[46]

Entre os materiais termoplásticos, na subclasse dos plásticos de engenharia destacam-se as poliamidas (PA), também conhecidas por *nylons*. As PA apresentam como principais características:

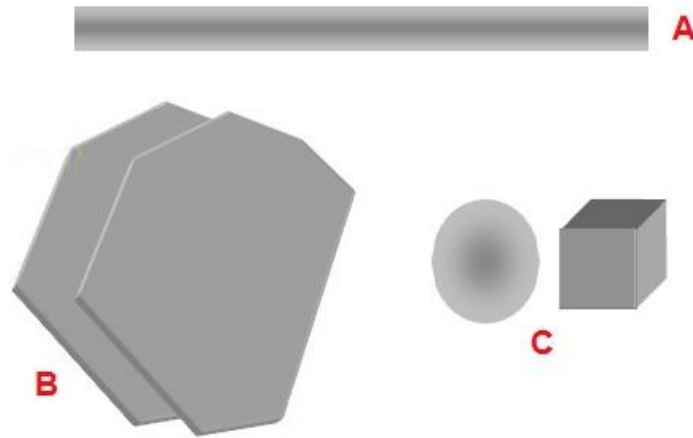
- Boas propriedades mecânicas;
- Resistência química;
- Estabilidade térmica;
- Resistência ao desgaste, abrasão e atrito;
- Fácil processamento;
- Boa aparência superficial.[47]

Inicialmente, as PA eram usadas na forma de fibras. No entanto, o seu uso como plástico de engenharia tem aumentado substancialmente ao longo dos anos. Em parte, a indústria automóvel é responsável por este aumento devido à substituição de peças antes manufaturadas tradicionalmente em metal, reduzindo assim o peso e custo do produto final associados às ótimas propriedades das PA.[47, 48]

Entre as várias PA destaca-se a PA6, sendo o tipo de poliamida mais usada. Este polímero semi-cristalino é um material versátil que combina as suas excelentes propriedades e custo competitivo, aspetos de elevada importância na seleção de uma material.[49, 50]

A fase dispersa ou carga, responsável pelo desempenho e propriedades do material, pode ser particulada, fibrosa ou laminada. Para distinguir as formas das cargas, estas podem ser unidimensionais (fibras), bidimensionais (tipo placas) ou tridimensionais (enchimentos em pó), **Figura 1.5**. [51]

Os compósitos de matriz polimérica podem ainda ser classificados de acordo com o tamanho da fase dispersa: *i) macrocompósitos* quando são constituídos por cargas fibrosas ou particuladas e de dimensões superiores a 0,1 milímetros (mm); *ii) nanocompósitos* cuja carga pode ser de natureza inorgânica ou formada por carbono, com tamanho compreendido na escala nanométrica; *iii) compósitos moleculares* onde as cargas constituídas por unidades individuais são macromoléculas com diâmetros na escala dos angströms (Å).[52]



**Figura 1.5:** Representação das formas dos diferentes tipos de cargas. Legenda: A – cargas fibrosas ou unidimensionais; B – cargas laminadas ou bidimensionais; C – cargas partículas ou tridimensionais.[51]

Na produção de CPC, como cargas 1D são utilizados os CNTs[15, 53] e as CNFs [16, 17]; como carga 2D é utilizada a GR[18]; e como carga 3D é utilizado o CB[19].

#### 1.4.2. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade é definida pela lei de Ohm, em que a resistência de um dispositivo condutor é dada pela Equação 1.1:

$$R = \frac{V}{I} \quad (1.1)$$

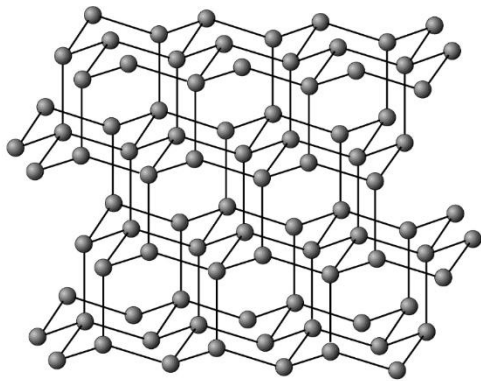
onde  $I$  é a corrente (em amperes, A) e  $V$  é a diferença de potencial.  $R$  é denominado de resistência, medida em Ohms,  $\Omega$ . [54]

Num material *ohmico*, a resistência é proporcional ao comprimento da amostra,  $l$ , e inversamente proporcional à sua área,  $A$ , Equação 1.2:

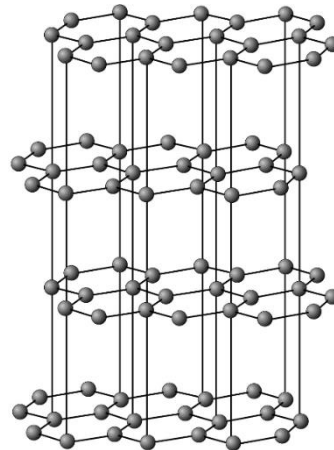
$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (1.2)$$

em que  $\rho$  é a resistividade do material,  $\Omega \cdot m$ . O seu inverso é a condutividade,  $\sigma = \rho^{-1}$  (Equação 1.3), medida em  $S \cdot m^{-1}$ . [54]

Em muitos materiais, como cristais, polímeros elásticos ou cristais líquidos, as propriedades macroscópicas como a resistência mecânica e as propriedades óticas e elétricas dependem da direção, denominando-se de materiais anisotrópicos. Compostos como o diamante, **Figura 1.6**, a grafite, **Figura 1.7**, e o poliacetileno, materiais de carbono, respetivamente, tri-, di- e unidimensionais, são materiais em que esta característica influencia a sua condutividade. [29]



**Figura 1.6:** Estrutura do diamante. [29]



**Figura 1.7:** Estrutura da grafite. [29]

O diamante, constituído somente por ligações  $\sigma$ , é um isolante em que a sua elevada simetria lhe confere propriedades isotrópicas. De modo contrário, a grafite e o acetileno, devido às suas ligações  $\pi$  conjugadas tornam-se materiais condutores anisotrópicos. [29]

A condutividade na grafite é maior no plano dos anéis aromáticos em relação ao plano perpendicular a este. Por outro lado, no acetileno a condutividade é maior na direção perpendicular à cadeia polimérica, uma vez que as cadeias poliméricas não são finitas e neste caso importa o número de contactos existentes entre as várias cadeias, de forma a tornar-se um material condutor. [29]

Verifica-se então que, além do fenómeno de alotropia no carbono, a anisotropia é outra característica dos seus alótropos que influencia o desenvolvimento de novos materiais com condutividade elétrica.



A adição de alótropos de carbono altera as propriedades elétricas da matriz à qual são adicionados, por isso as cargas de carbono têm requerido maior atenção para aplicações industriais[18], sendo a família de cargas a utilizar neste projeto para a obtenção de compósitos condutores de matriz polimérica. O fenômeno de condutividade em compósitos de matriz polimérica é explicado a partir da teoria da percolação.

### **1.4.3. TEORIA DA PERCOLAÇÃO**

Diversos fatores influenciam a condutividade elétrica em compósitos, tais como:

- As propriedades da matriz e da carga condutora;
- A área superficial, dimensão e formato da carga;
- A composição química da carga;
- A concentração da carga;
- O método de dispersão;
- As tecnologias e condições de processamento usadas.[22, 55]

Estes fatores, além da sua importância no ajuste da estrutura e propriedades do compósito de acordo com a aplicação desejada, influenciam o limite de percolação.

A alteração da resistividade elétrica em polímeros isolantes a partir da adição de partículas condutoras pode ser explicada pela teoria da percolação.[41, 56] Quando a concentração das cargas condutoras é pequena, a resistividade da mistura é a do meio dielétrico. Com o aumento da concentração das cargas é observado um limite, para o qual a resistividade diminui rapidamente. Este limite é designado de limite de percolação, estudado por Broadbent e Hammersley em 1957.[21] O limite de percolação indica uma alteração no estado de dispersão da carga condutora, da qual resulta uma rede contínua que permite a condutividade elétrica no material compósito.[21, 57]

Segundo a teoria da percolação, a condutividade elétrica de um compósito depende diretamente da concentração da carga condutora adicionada à matriz polimérica isolante, bem como de quão condutiva é a carga.[57] A concentração crítica

da carga condutora deve ser mais baixa quanto possível de forma a não prejudicar as propriedades mecânicas da matriz polimérica e diminuir custos.[58]

Matematicamente, a resistividade de um compósito pode ser determinada pela lei de potência, representada na Equação 1.4:

$$\rho \propto \rho_0 (p - p_c)^{-t} \quad (1.4)$$

em que:

$\rho_0$  - Resistividade de transição

$p$  - Concentração de carga condutora

$p_c$  - Concentração de carga condutora no limite de percolação

$t$  - Expoente crítico de percolação

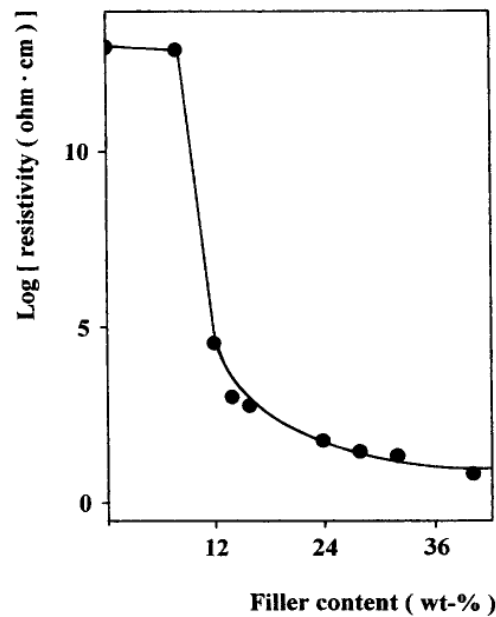
O expoente crítico,  $t$ , representa o número médio de contactos por partícula na concentração crítica, está relacionado com a dimensão da rede condutora.

A Equação 1.4 é válida quando  $p - p_c$  é muito menor que 1 e quando sucede uma das seguintes situações: *i)* o compósito é isolante quando  $p$  é menor que  $p_c$ ; *ii)* o compósito encontra-se na fase de transição quando o valor de  $p$  é aproximadamente igual ao valor de  $p_c$ ; *iii)* o compósito apresenta condutividade quando  $p$  é maior que  $p_c$ . [59, 60]

A condutividade do compósito, como já expresso em **1.4.2.**, é calculada a partir do inverso de  $\rho$ , ou seja,  $\sigma = \rho^{-1}$ .

A **Figura 2.8** ilustra a típica dependência da resistividade elétrica com a quantidade de carga.[61]

A diminuição da resistividade indica a transição isolante-condutor, ou seja, o compósito torna-se condutor. Com o aumento da quantidade de carga, atinge-se o limite de percolação e os núcleos inicialmente isolados associam-se uns aos outros formando uma rede condutora de eletricidade, representada na **Figura 1.9**. [62]



**Figura 1.8:** Variação da resistividade volúmica de compósitos de PA6/negro de fumo.[61]



**Figura 1.9:** Formação da rede condutora durante a transição isolante-condutor numa matriz anisotrópica.[62]

O limite de percolação e o expoente crítico,  $t$ , dependem da interação entre *i*) as partículas da carga condutora, *ii*) as cadeias da matriz polimérica e *iii*) a matriz polimérica e a carga condutora.[63]

A relação entre o comprimento e diâmetro da carga condutora ( $L/D$ ), ou razão de aspeto, também influencia o limite de percolação e o expoente crítico. Para uma maior razão de aspeto, o limite de percolação diminui e o expoente crítico aumenta.[60]

A condutividade dos CPC pode ser melhorada a partir de uma boa dispersão e distribuição das cargas na matriz polimérica, evitando a formação de agregados e garantindo a formação de uma rede contínua condutora.[18, 21]

Por outro lado, quando um material não apresenta propriedades condutoras, como já mencionado anteriormente, é designado de isolante ou dielétrico.

### 1.5. MATERIAIS POLIMÉRICOS DIELÉTRICOS

Um dielétrico é um isolante elétrico que quando submetido a uma diferença de potencial elevada permite o fluxo de corrente elétrica. A principal característica de um dielétrico é a polarização dos seus dipolos quando sujeitos a um campo elétrico. Define-se por polarização um deslocamento reversível dos centros de cargas positivas e negativas na direção do campo externo aplicado.[64]

As propriedades dielétricas de um material polimérico podem ser determinadas a partir de espectroscopia dielétrica, medidas em função da frequência, em que é avaliada a capacidade de um material se polarizar em relação a um campo elétrico externo aplicado, que pode ser expressa como permissividade.[64–66] Experimentalmente, usa-se um condensador de placas paralelas, constituído, tal como o nome indica, por duas placas condutoras em paralelo, separadas por um dielétrico. Ao inserir um dielétrico entre placas paralelas, o condensador fica polarizado e a sua capacidade,  $C$ , aumenta. A capacidade de um condensador mede a carga armazenada,  $Q$ , por diferença de potencial,  $\Delta V$ , aplicada entre as placas, Equação 1.5:

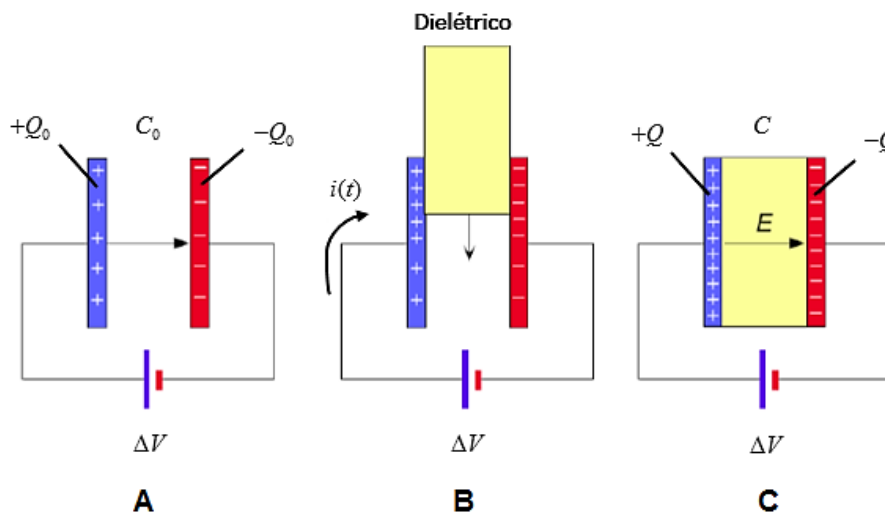
$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (1.5)$$

A capacidade de um condensador é proporcional à área das placas e inversamente proporcional à distância entre elas, de acordo com a Equação 1.6:

$$C = \varepsilon' \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (1.6)$$

em que  $A$  é a área das placas,  $d$  é a espessura do material dielétrico,  $\varepsilon'$  é a constante dielétrica real do dielétrico e  $\varepsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo,  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} / C^2 (N \cdot m^2)$ ). Por definição, a constante dielétrica é a medida da capacidade de um material armazenar carga em relação ao vácuo, portanto é uma propriedade intrínseca de cada material.[64–66]

Na **Figura 1.10** estão representados os episódios de um condensador de placas paralelas com e sem um dielétrico entre elas.



**Figura 1.10:** A) Condensador vazio, tendo uma capacidade  $C_0$  e uma carga  $Q_0$  acumulada entre as placas; B) Inserção de um dielétrico entre as placas paralelas de um condensador, em que surge uma corrente elétrica,  $i(t)$ , indicando o aumento de carga nas placas; C) A capacidade do condensador e a cargas nas placas aumentaram com a inserção do dielétrico. Adaptado de [64].

Durante a aplicação do campo elétrico, se este é aplicado em modo alternado, os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação. O campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam desfasados, originando uma dissipação de energia. Este fenômeno, que depende da frequência, é designado de relaxação dielétrica, sendo a permissividade ou a constante dielétrica total de um dielétrico,  $\varepsilon$ , definida por uma função complexa, segundo a Equação 1.7:

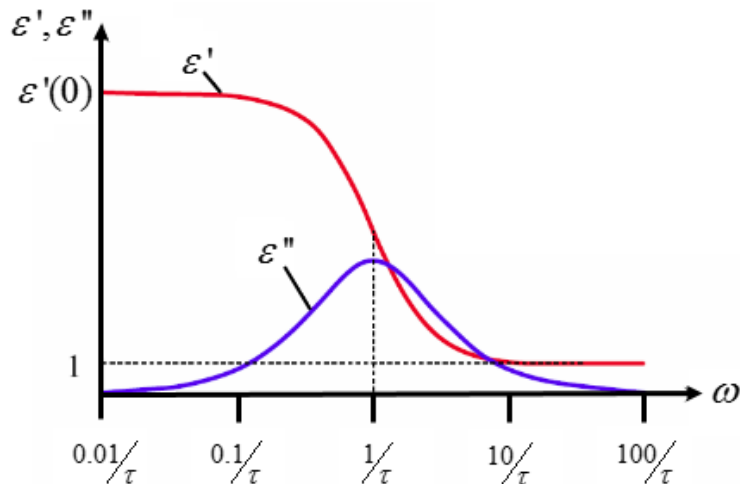
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (1.7)$$

em que a parte real  $\epsilon'$  é a permissividade relativa ou constante dielétrica e  $\epsilon''$  é a parte imaginária de  $\epsilon$ . [64, 66]

A parte real é definida por  $C/C_0$ , em que  $C_0$  é a capacidade de um condensador sem um dielétrico entre as placas, relacionando-se com a energia armazenada. A parte imaginária representa a energia média perdida pelo dielétrico na orientação dos dipolos e o seu valor pode ser obtido a partir do fator de perdas,  $\tan \delta$ , de acordo com a Equação 1.8:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1.8)$$

Na **Figura 2.3** está ilustrada a dependência da parte real e da parte imaginária da permissividade em função frequência.



**Figura 1.11:** Dependência da constante dielétrica,  $\epsilon'$ , e da parte imaginária,  $\epsilon''$ , da frequência angular,  $\omega$ . Adaptado de [64].

Os valores da frequência são dados em função do tempo de relaxação,  $\tau$ , isto é, o tempo médio que um dipolo necessita para voltar à posição inicial depois de o campo elétrico ser removido. [64]

A potência dissipada pelo meio dielétrico atinge o valor máximo quando  $\omega = 1/\tau$ , sendo o pico de relaxação. Este pico surge quando o tempo de rotação de um dipolo, relativo a um ciclo completo de trabalho exercido pelo campo elétrico, é igual ao

tempo que os dipolos demoram a adquirir uma orientação aleatória e a dissipar energia sob a forma de calor.[64]

A dissipação de energia sob a forma de calor é um parâmetro relevante quando é avaliado o potencial de aplicação de um determinado material.

A constante dielétrica,  $\varepsilon'$ , e o fator de perdas,  $\tan \delta$ , são parâmetros de grande importância no estudo e na aplicação de materiais dielétricos. Idealmente, pretendem-se condensadores com maior constante dielétrica, pois permitem o uso de dispositivos eletrônicos geometricamente mais reduzidos, e com baixas perdas dielétricas, de modo a diminuir o consumo de energia dos dispositivos.

Com base na pesquisa bibliográfica sobre as propriedades elétricas de materiais poliméricos, constata-se que são vários os fatores que influenciam a resposta do material e as suas propriedades, devendo ser bem ponderados na preparação de CPC.

## **1.6. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS TERMOPLÁSTICOS**

Os compósitos poliméricos termoplásticos (CPT) podem ser preparados por técnicas convencionais de moldação ou a partir de técnicas de processamento reativo.

No processamento por fusão, onde são usadas técnicas de moldação como a extrusão ou a injeção, as cargas são misturadas com o polímero no estado fundido. Este método de preparação de CPT apresenta desvantagens como a necessidade de temperaturas e pressões de processamento elevadas devido à elevada viscosidade da matriz polimérica; por vezes é necessário mais que um ciclo de fusão/ recristalização; a possibilidade de degradação do material devido às forças de cisalhamento e temperaturas aplicadas; a má dispersão das cargas com consequente formação de agregados.[67–69] Todos estes fatores influenciam negativamente as propriedades mecânicas do produto final. Apresenta ainda como limitação o facto de não permitir o uso de grandes quantidades de carga.[70]

Nas técnicas de processamento reativo, as cargas são dispersas no monómero ou solução de monómero e a polimerização pode ser iniciada por calor, radiação ou por iniciadores adequados *in situ*. [69, 71] A polimerização *in situ* possibilita uma distribuição mais homogênea das cargas na matriz polimérica e a formação de uma

boa interface matriz-carga, aspetos fundamentais na preparação de materiais de elevado desempenho.[70, 72] Deste processo, resulta um polímero linear de elevado peso molecular, com elevado grau de conversão, sem que ocorra a formação de subprodutos indesejados.[46, 71]

### 1.7. POLIMERIZAÇÃO ANIÓNICA ATIVADA NA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6

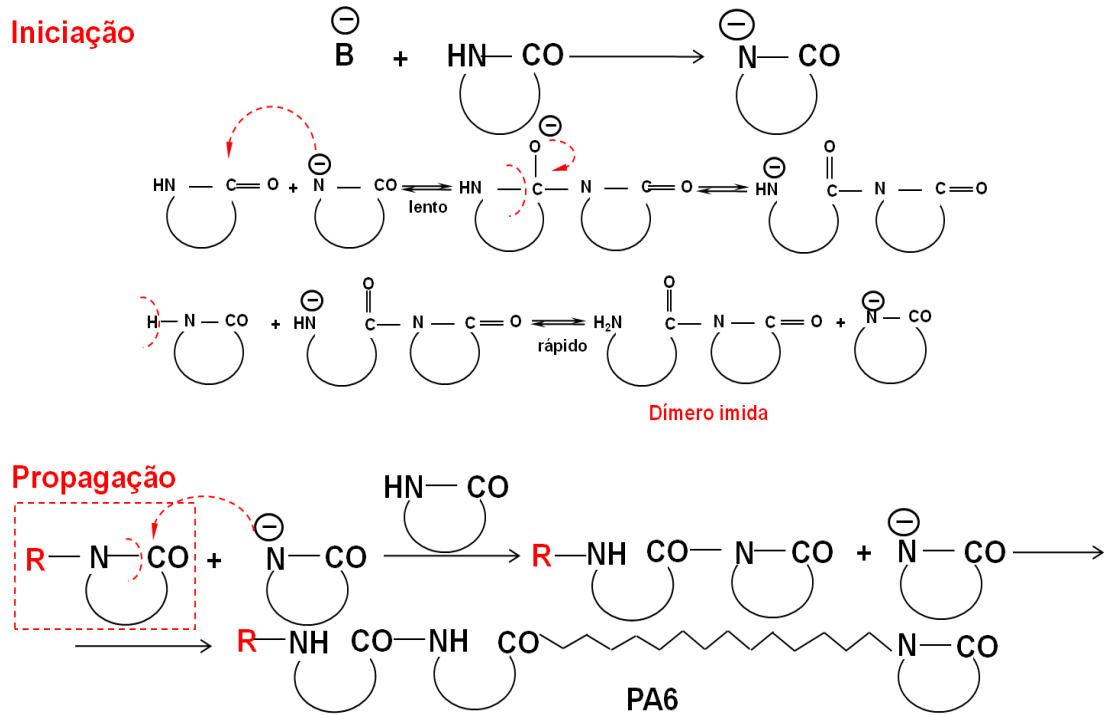
A PA6 pode ser obtida a partir da policondensação hidrolítica de  $\epsilon$ -caprolactama (ECL) ou pela sua polimerização aniónica ativada por abertura de ciclo (AAROP). Na preparação de compósitos de matriz termoplástica com base em PA6, o método de AAROP tem vantagens significativas comparativamente à policondensação hidrolítica, nomeadamente:

- i) é um processo muito mais rápido que pode decorrer em minutos e não em várias horas como acontece no processo hidrolítico;
- ii) na AAROP as temperaturas são 70-100°C mais baixas;
- iii) a homogeneização entre a matriz e as cargas no processo de AAROP poderá ser melhor.[46]

O mecanismo reacional da AAROP de ECL, onde moléculas cíclicas transformam-se em monómeros lineares, ligando-se a polímeros de elevado peso molecular, sem formar subprodutos[46] está apresentado no **Esquema 1.2**.

Como iniciador utiliza-se uma base forte que ao reagir com o monómero, origina aniões. Sem a adição do iniciador a polimerização não seria possível porque não haveria a formação de aniões. O dímero imida é o ativador da reação de polimerização. A reação do ativador com o anião formado, provoca uma rápida troca de protões com o monómero, finalizando deste modo a iniciação. Esta reação é denominada por polimerização ativada pelo facto de o dímero imida ser acrescentado no início do processo.





**Esquema 1.2:** Mecanismo reacional numa AAROP. Legenda: B – iniciador da reação;  
R – ativador da reação.

A AAROP apresenta um período inicial de indução com uma taxa de reação baixa à medida que a concentração do dímero imida aumenta. Assim, a AAROP pode ter uma duração entre 5 a 30 minutos (min), sendo mais rápida que um processo aniônico comum.

De acordo com os princípios da cinética da polimerização, o grau de polimerização aumenta com o aumento da concentração de monómero e com a diminuição da quantidade de ativador. Por outro lado, o tempo de polimerização diminui com o aumento da quantidade de ativador. Como tal, é necessário encontrar um equilíbrio entre estes parâmetros porque todos dependem, de forma diferente, da quantidade de ativador.

A distribuição de massas moleculares costuma ser maior em relação à distribuição mais provável devido à ocorrência de ramificação nos estados mais tardios da reação. Além disto, é maior quando não se utiliza ativador, uma vez que a iniciação é lenta, o que permite que as cadeias poliméricas cresçam mais.[73]

Nesta forma de preparação de APA6, o tipo de ativador altera quimicamente as cadeias poliméricas, assim como a forma de crescimento da macromolécula. A taxa de

polimerização depende das concentrações do iniciador e do ativador. Estes determinam, respetivamente, o número de cadeias em crescimento e a massa molecular.[73]

No que diz respeito à técnica usada na reação de polimerização, a AAROP em massa tem como limitação a ausência de agitação do sistema reativo, o que dificulta uma boa distribuição das cargas na matriz polimérica. Como forma de ultrapassar esta limitação, a AAROP pode ser realizada em solução ou em emulsão, o que possibilita a produção de MCC de APA6.

### 1.8. MICROCÁPSULAS DE POLIAMIDA

As MCCs de PA podem ser utilizadas em várias áreas de aplicação como na purificação de águas residuais[74] e na produção de vernizes[75]. Em bioengenharia podem ser utilizadas na imobilização de proteínas e enzimas. Além destas, na indústria dos materiais, têm potencial aplicação em moldação por compressão[76], em moldação rotacional[77] e em técnicas de prototipagem rápida como a sinterização seletiva a laser (SLS)[78, 79].

Quanto aos métodos de obtenção de MCC de PA, uma das formas de obtenção de MCC de poliamida 12 (PA12) sob a forma de pó pode realizar-se a partir de AAROP de ECL usando solventes hidrocarbonetos. Contudo, não é relatada a produção de MCC na presença de partículas orgânicas ou inorgânicas como agentes de enchimentos, resultando apenas microestruturas vazias.[80, 81]

Um outro grupo de investigação produz MCC constituídas somente por PA, no núcleo e no revestimento. Isto acontece a partir da AAROP de ECL, da lauro lactama ou da mistura de um destes monómeros com um solvente hidrocarboneto, todos na presença de partículas em pó de outras poliamidas. Apesar da obtenção de MCC com um núcleo preenchido, continua a não ser possível obter microestruturas com substâncias encapsulantes de natureza inorgânica ou orgânica diferente da PA.[82]

Outros dois métodos, a partir da precipitação de soluções de PA, permitem obter MCC vazias de PA12 hidrolítica, PA6 ou a mistura de ambas[83]; ou MCC carregadas com óxidos metálicos[84], apesar de as partículas de óxido ficarem depositadas à superfície ou nos poros da PA e não no seu núcleo. Estas duas formas de precipitação

de solução têm ainda como desvantagens o uso de solventes nocivos ou mesmo tóxicos cuja desativação e/ou recuperação é difícil ou impossível. Os produtos em pó finais devem ser limpos, livres de qualquer vestígio tóxico dos solventes utilizados, excluindo assim a hipótese usar os materiais obtidos segundo estes métodos.

Verifica-se, ainda, que a AAROP num solvente hidrocarboneto não inclui a microencapsulação de quantidades substanciais de cargas orgânicas ou inorgânicas. Como alternativa, um novo método desenvolvido no DEP/IPC e recentemente patenteado[5] demonstra uma forma inovadora de síntese de MCC de APA6, que contêm nos seus núcleos os seguintes alótropos de carbono: CB, CNTs, GR, CNFs. As MCC são sintetizadas por polimerização aniônica ativada de lactamas num solvente hidrocarboneto, o xileno, em que os alótropos de carbono são insolúveis. O método utilizado permite obter MCC de APA6 com alótropos de carbono em quantidades consideráveis, sem formação de aglomerados, de uma forma relativamente rápida e com possibilidade de *scale-up* para produção industrial. As MCC obtidas são transformadas em peças moldadas a partir de moldação por compressão. Trata-se de um novo conceito de obtenção de compósitos poliméricos eletrocondutores, sem necessidade de funcionalização ou compatibilização química, procedimentos que podem afetar o estado de hibridização do carbono e, conseqüentemente piorar a condutividade.

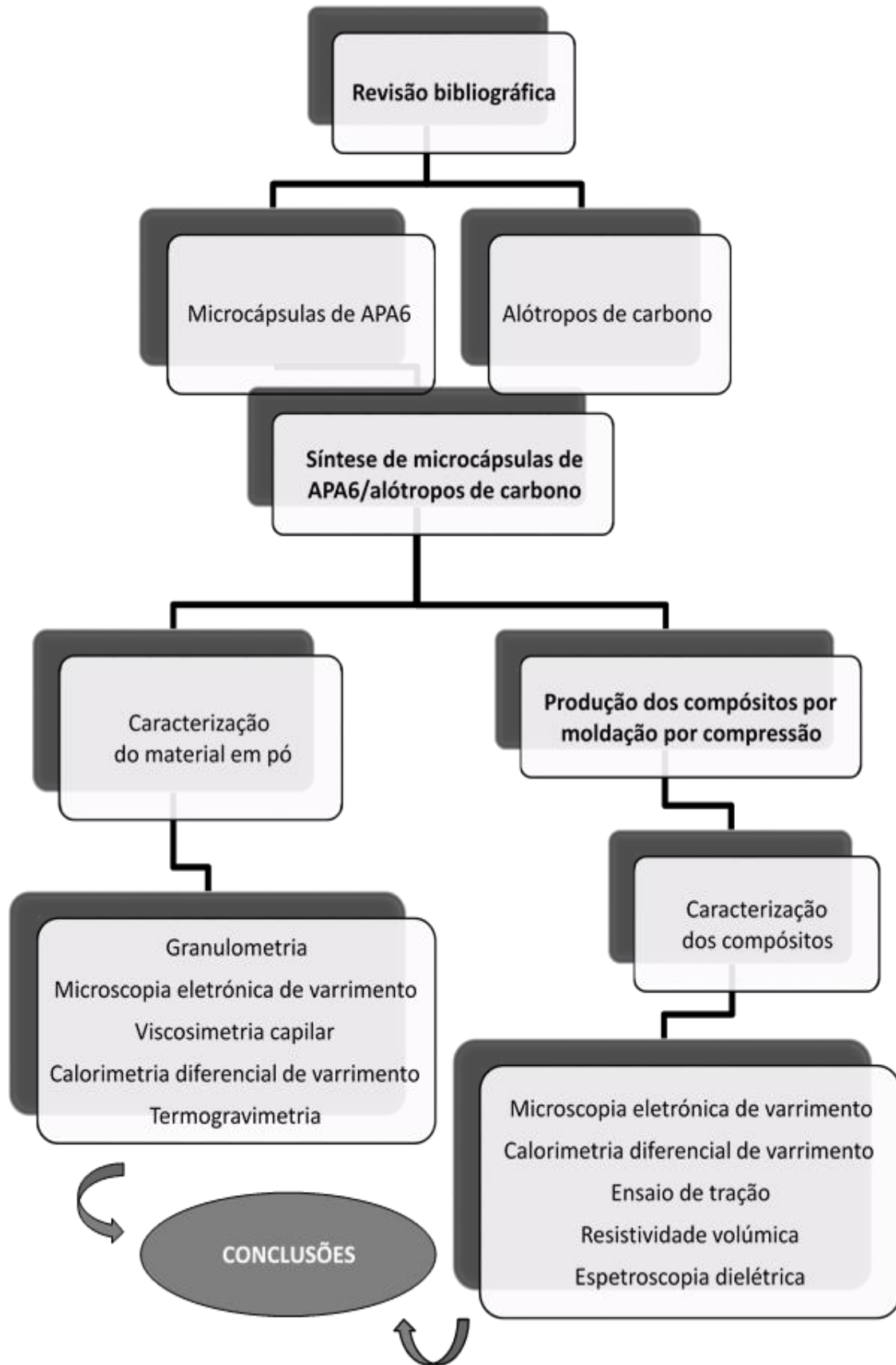
### 1.9. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Com base na revisão bibliográfica apresentada e no processo desenvolvido no DEP/IPC[5], os principais objetivos deste trabalho são:

- Sintetizar MCC de APA6 de estrutura porosa com diferentes quantidades de alótropos de carbono no seu núcleo, nomeadamente CNTs, CNFs, GR e CB. A partir destas microcápsulas, produzir compósitos de APA6/alótropos de carbono por moldação por compressão;
- Caracterizar as MCC e os compósitos de APA6/alótropos de carbono, de modo a relacionar a condutividade dos compósitos com as condições de síntese das microcápsulas e posterior moldação;

- Estudar a condutividade elétrica e as propriedades dielétricas de acordo com a influência da razão de aspeto, o estado de hibridização e a quantidade de alótropo de carbono utilizado;
- Apresentar potenciais aplicações do método de obtenção de MCC de APA6 com alótropos de carbono e dos respetivos compósitos eletrocondutores.

O fluxograma da **Figura 1.12**, apresentado na página seguinte, resume as atividades desenvolvidas ao longo desta dissertação.



**Figura 1.12:** Fluxograma das atividades desenvolvidas na dissertação.

### 1.10. REFERÊNCIAS

- [1] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [2] B. K. Green and S. Lowell, "US Patent 2730456 - Manifold record material," 1956.
- [3] S. Benita, *Microencapsulation: Methods and Industrial Applications*, 2nd ed. Taylor & Francis, 2005.
- [4] S. K. Ghosh, "Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective," in *Functional Coatings*, Gent, Belgium: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, pp. 1–28.
- [5] Z. Denchev and N. Dencheva, "Polyamide Microcapsules and Method to Produce the Same," PT 107879, 2014.
- [6] J. L. Delgado, M. a A. Herranz, and N. Martin, "The nano-forms of carbon," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 13, pp. 1417–1426, 2008.
- [7] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 109–162, 2009.
- [8] A. Hirsch, "The era of carbon allotropes," *Nat Mater*, vol. 9, no. 11, pp. 868–871, Nov. 2010.
- [9] E. H. L. Falcao and F. Wudl, "Carbon allotropes: beyond graphite and diamond," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 82, no. 6, pp. 524–531, 2007.
- [10] J. W. B., "The Origin of the Term Allotrope," *J. Chem. Educ.*, vol. 83, pp. 838–839, 2006.
- [11] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, no. 6042, pp. 162–163, Nov. 1985.
- [12] C. Popov, "Nanostructured Carbon Materials," in *Functional Properties of Nanostructured Materials*, R. Kassing, P. Petkov, W. Kulish, and C. Popov, Eds. Dordrecht, Holanda: Springer, 2006, pp. 387–398.
- [13] E. T. Thostenson, C. Li, and T.-W. Chou, "Nanocomposites in context," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, pp. 491–516, 2005.

- [14] M. Moniruzzaman and K. I. Winey, "Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes," *Macromolecules*, vol. 39, no. 16, pp. 5194–5205, 2006.
- [15] G. Boiteux, Y. P. Mamunya, E. V Lebedev, A. Adamczewski, C. Boullanger, P. Cassagnau, and G. Seytre, "From conductive polymer composites with controlled morphology to smart materials," *Synth. Met.*, vol. 157, no. 24, pp. 1071–1073, 2007.
- [16] A. N. Aleshin, "Polymer Nanofibers and Nanotubes: Charge Transport and Device Applications," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 17–27, 2006.
- [17] B. A. Higgins and W. J. Brittain, "Polycarbonate carbon nanofiber composites," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 5, pp. 889–893, 2005.
- [18] H. Deng, L. Lin, M. Ji, S. Zhang, M. Yang, and Q. Fu, "Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 4, pp. 627–655, 2013.
- [19] E. K. Sichel, *Carbon Black–Polymer Composites. The physics of Electrically Conducting Composites*. New: Marcel Dekker, Inc., 1982.
- [20] P. Cardoso, J. Silva, D. Klosterman, J. Covas, F. van Hattum, R. Simoes, and S. Lanceros-Mendez, "The influence of the dispersion method on the electrical properties of vapor-grown carbon nanofiber/epoxy composites," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 370, 2011.
- [21] S. Kirkpatrick, "Percolation and conduction," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 45, no. 4, pp. 574–588, 1973.
- [22] H. Bagheri, Z. Ayazi, and M. Naderi, "Conductive polymer-based microextraction methods: A review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 767, no. 0, pp. 1–13, 2013.
- [23] N. Hu, Z. Masuda, C. Yan, G. Yamamoto, H. Fukunaga, and T. Hashida, "The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 21, p. 215701, 2008.
- [24] G. W. Ehrenstein, *Polymeric Materials: Structure, Properties, Applications*. Munich: Hanser Publishers, 2001.
- [25] A. R. Blythe and D. Bloor, *Electrical Properties of Polymers*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

- [26] R. Faez, C. Reis, P. S. Freitas, O. K. Kosima, G. Ruggeri, and M. A. Paoli, "Polímeros condutores," *Química Nov. na Esc.*, vol. 11, pp. 13–15, 2000.
- [27] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, "Electrical conductivity in doped polyacetylene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no. 17, pp. 1098–1101, 1977.
- [28] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 16, pp. 578–580, 1977.
- [29] A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, and H. Shirakawa, "The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers - Advanced Information," 2010. [Online]. Available: [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/advanced-chemistryprize2000.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/advanced-chemistryprize2000.pdf). [Accessed: 13-Aug-2014].
- [30] T. Matsunaga, H. Daifuku, T. Nakajima, and T. Kawagoe, "Development of polyaniline–lithium secondary battery," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 33–39, 1990.
- [31] S. K. Dhawan, N. Singh, and D. Rodrigues, "Electromagnetic shielding behaviour of conducting polyaniline composites," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 105–113, 2003.
- [32] B. Wessling and J. Posdorfer, "Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results," *Electrochim. Acta*, vol. 44, pp. 2139–2147, 1999.
- [33] A. Ohtani, M. Abe, M. Ezo, T. Doi, T. Miyata, and A. Miyake, "Synthesis and properties of high-molecular-weight soluble polyaniline and its application to the 4MB-capacity barium ferrite floppy disk's antistatic coating," *Synth. Met.*, vol. 57, no. 1, pp. 3696–3701, 1993.
- [34] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," *Nature*, vol. 347, no. 6293, pp. 539–541, Oct. 1990.
- [35] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers," *Nature*, vol. 357, no. 6378, pp. 477–479, Jun. 1992.



- [36] Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, "Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 26, pp. 4108–4110, 1996.
- [37] G. Horowitz, "Organic field-effect transistors," *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 5, pp. 365–377, 1998.
- [38] R. Tchoudakov, O. Breuer, M. Narkis, and A. Siegmann, "Conductive polymer blends with low carbon black loading: Polypropylene/polyamide," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 10, pp. 1336–1346, 1996.
- [39] S. Hooshmand, A. Soroudi, and M. Skrifvars, "Electro-conductive composite fibers by melt spinning of polypropylene/polyamide/carbon nanotubes," *Synth. Met.*, vol. 161, no. 15–16, pp. 1731–1737, 2011.
- [40] Y. Osada and D. E. De Rossi, *Polymer Sensors and Actuators*. Germany: Springer, 2000.
- [41] M. T. Connor, S. Roy, T. A. Ezquerro, and F. J. B. Calleja, "Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 4, pp. 2286–2294, 1998.
- [42] M. P. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes and Systems*, 4th ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 2010.
- [43] K. K. Chawla, *Composite Materials: Science and Engineering*. New York, 1998.
- [44] M. S. Bhatnagar, "Epoxy Resins (Overview)," in *Polymeric Materials Encyclopedia*, no. vol. 2, J. C. Salamone, Ed. CRC Press, 1996, pp. 2233–2238.
- [45] J. P. Nunes, "Apontamentos teóricos - Compósitos III," Universidade do Minho.
- [46] K. van Rijswijk and H. E. N. Bersee, "Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites – An overview," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 3, pp. 666–681, 2007.
- [47] "Nylon 6 & Engineering Plastics." [Online]. Available: <http://www.npg-6.com/index.php?id=46/Nylon-6+and+Engineering+Plastics.htm>. [Accessed: 18-Nov-2013].
- [48] "Nylon 6 and Nylon 6,6 - Process Technology, Production Costs, Regional Supply/Demand Forecasts, and Economic Comparison of Alternative Production Routes are presented.," 2009. [Online]. Available:

- [http://www.chemsystems.com/reports/search/docs/abstracts/0708S6\\_abs.pdf](http://www.chemsystems.com/reports/search/docs/abstracts/0708S6_abs.pdf).  
[Accessed: 18-Nov-2013].
- [49] D. Crespy and K. Landfester, "Anionic polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam in miniemulsion: synthesis and characterization of polyamide-6 nanoparticles," *Macromolecules*, vol. 38, pp. 6882–6887, 2005.
- [50] M. Yang, Y. Gao, H. Li, and A. Adronov, "Functionalization of multiwalled carbon nanotubes with polyamide 6 by anionic ring-opening polymerization," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 12, pp. 2327–2333, 2007.
- [51] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [52] Z. Z. Denchev and N. V. Dencheva, "Transforming polymer blends into composites: a pathway towards nanostructured materials," *Polym. Int.*, vol. 57, no. 1, pp. 11–22, Jan. 2008.
- [53] Y. P. Mamunya, Y. V. Muzychenko, E. V. Lebedev, G. Boiteux, G. Seytre, C. Boullanger, and P. Pissis, "PTC effect and structure of polymer composites based on polyethylene/polyoxymethylene blend filled with dispersed iron," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 47, no. 1, pp. 34–42, 2007.
- [54] E. Bogatin, *Signal Integrity: Simplified*. New Jersey: Prentice Hall, 2004, pp. 87, 111–112, 114.
- [55] J.-F. Zou, Z.-Z. Yu, Y.-X. Pan, X.-P. Fang, and Y.-C. Ou, "Conductive mechanism of polymer/graphite conducting composites with low percolation threshold," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 40, no. 10, pp. 954–963, 2002.
- [56] T. M. Tawalbeh, S. Saq'an, S. F. Yasin, A. M. Zihlif, and G. Ragosta, "Low temperature electrical conductivity of low-density polyethylene/carbon black composites," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 16, no. 6, pp. 351–354, 2005.
- [57] T. A. Ezquerro, J. Martinez-Salazar, and F. J. B. Calleja, "Percolation threshold of conductive polycarbonate/carbon composites as revealed by electron microscopy," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 5, no. 10, pp. 1065–1066, 1986.
- [58] R. Ewing and A. Hunt, *Percolation Theory for Flow in Porous Media*, 2th ed. New York: Springer, 2008.

- [59] M. Cattani and M. C. Salvadori, “Insulator-Conductor Transition: A Brief Theoretical Review,” New York, 2009.
- [60] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction To Percolation Theory*, 2nd ed. United States of America: Taylor & Francis, 1994.
- [61] G. Pinto, C. López-González, and A. Jiménez-Martín, “Polymer composites prepared by compression molding of a mixture of carbon black and nylon 6 powder,” *Polym. Compos.*, vol. 20, no. 6, pp. 804–808, 1999.
- [62] J. Aneli, G. Zaikov, and O. Mukbaniani, “Physical principles of the conductivity of electrical conducting polymer composites (Review),” *Chem. Chem. Technology*, vol. 5, no. 1, pp. 75–87, 2011.
- [63] J.-C. Huang, “Carbon black filled conducting polymers and polymer blends,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 21, no. 4, pp. 299–313, 2002.
- [64] S. O. Kasap, *Principles of electronic materials and devices*, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2006, pp. 583–585, 606.
- [65] P. A. Tipler and G. Mosca, “Physics for Scientists and Engineers,” in *Volume 2 - Electricity and Magnetism/Light*, 6th ed., W. H. Freeman, 2007, pp. 109–111.
- [66] L. F. Chen, C. K. Ong, C. P. Neo, V. V Varadan, and V. K. Varadan, *Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization*. England: John Wiley & Sons, Ltd., 2004, pp. 7–8.
- [67] A. Linares, J. C. Canalda, M. E. Cagiao, M. C. García-Gutiérrez, A. Nogales, I. Martín-Gullón, J. Vera, and T. A. Ezquerro, “Broad-band electrical conductivity of high density polyethylene nanocomposites with carbon nanoadditives: multiwall carbon nanotubes and carbon nanofibers,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 19, pp. 7090–7097, 2008.
- [68] D. W. Schaefer and R. S. Justice, “How Nano are nano-composites?,” *Macromolecules*, vol. 40, pp. 8501–8517, 2007.
- [69] V. Ojijo and S. S. Ray, “Processing strategies in bionanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1543–1589, 2013.
- [70] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [71] A. S. Pouzada, A. M. Brito, F. M. Oliveira, N. V. Dencheva, Z. Z. Denchev, and S. Lanceros-Méndez, “Semi-automatic laboratory equipment for reactive injection

- molding,” in *PMI 2012 - Internacional Conference on Polymers & Moulds Innovations*, 2012.
- [72] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, and R. E. Gorga, “Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing and application: An overview,” *J. Compos. Mater.*, vol. 40, no. 17, pp. 1511–1575, 2006.
- [73] G. Odian, *Principles of Polimerization*, 4th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2004.
- [74] D. Suteu, D. Bilba, and F. Dan, “Synthesis and characterization of polyamide powders for sorption of reactive dyes from aqueous solutions,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, no. 4, pp. 1833–1843, 2007.
- [75] C. Vasiliu-Oprea and F. Dan, “On the relation between synthesis parameters and morphology of anionic polycaproatamide obtained in organic media. I. Influence of the Na[O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>AlH<sub>2</sub>/isophorone diisocyanate catalytic system,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 62, no. 10, pp. 1517–1527, 1996.
- [76] L. Ricco, O. Monticelli, S. Russo, A. Paglianti, and A. Mariani, “Fast-activated anionic polymerization of ε-caprolactam in suspension, 1. Role of the continuous phase on characteristics and properties of powdered PA6,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 203, no. 10–11, pp. 1436–1444, 2002.
- [77] N. Barhoumi, A. Maazouz, M. Jaziri, and R. Abdelhedi, “Polyamide from lactams by reactive rotational molding via anionic ring-opening polymerization: Optimization of processing parameters,” *eXPRESS Polym. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 76–87, 2013.
- [78] C. Yan, L. Hao, L. Xu, and Y. Shi, “Preparation, characterisation and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 16, pp. 1834–1841, 2011.
- [79] K. Shahzad, J. Deckers, S. Boury, B. Neirinck, J.-P. Kruth, and J. Vleugels, “Preparation and indirect selective laser sintering of alumina/PA microspheres,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 2, pp. 1241–1247, 2012.
- [80] B. Michel Biensan and P. Philippe Bruant, “US Pat. 3705871 - Process for obtaining of polylactam powders,” 1972.

- [81] B. Michel Biensan and P. Philippe Bruant, "DE Pat. 1964533 - Verfahren zur Herstellung von Pulverförmigen Polyamid," 1968.
- [82] H. Senff, "US Pat. Appl. 2010/0098880 - Core-shell polyamide powder," 22-Apr-2010.
- [83] K. R. Meyer, K. H. Hornung, R. Feldmann, and H. J. Smigerski, "US Pat. 4334056 - Method for polytropically precipitating polyamide powder," 08-Jun-1982.
- [84] T. Shoji, R. Konishi, Y. Asano, and S. Yao, "EP 1964875 B1 - Powder composed of inorganic compound-loaded polyamide porous particles," 07-Nov-2008.









MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

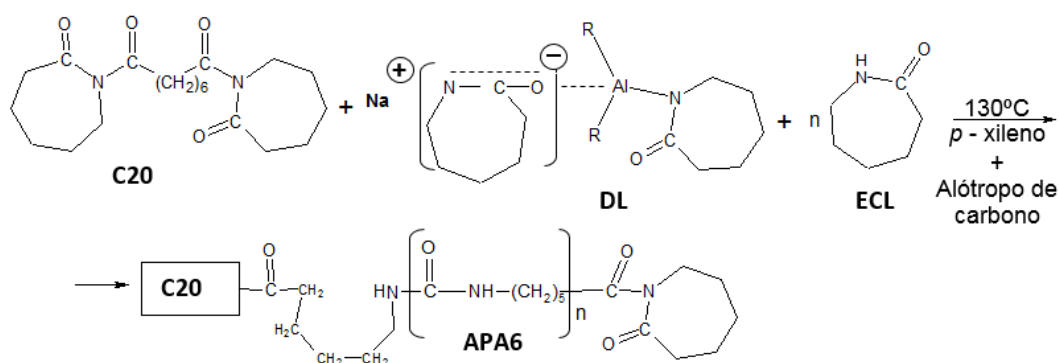
Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais, os materiais e equipamentos necessários utilizados na obtenção e caracterização dos materiais em pó e os respetivos compósitos obtidos neste projeto.

Este capítulo inicia com a descrição da forma de obtenção dos materiais em pó a partir de uma reação de síntese, seguida da sua transformação em compósitos moldados por compressão. Com estes produtos foram realizados ensaios de caracterização morfológica e estrutural, análises térmicas, ensaios de tração e estudos das suas propriedades elétricas.

2.1. SÍNTESE DE MICROCÁPSULAS DE APA6/ALÓTROPOS DE CARBONO

2.1.1. ESQUEMA REACIONAL

A síntese das microcápsulas (MCC) de poliamida 6 aniónica (APA6) realizou-se a partir da polimerização aniónica ativada por abertura de ciclo (AAROP), método de polimerização apresentado no capítulo anterior. A reação de síntese das MCC de APA6 está apresentada no **Esquema 2.1**.



**Esquema 2.1:** Reação de síntese de MCC de APA6/alótropos de carbono por AAROP.  
 Legenda: C20 – ativador; DL – iniciador; ECL – monómero de ε-caprolactama.

As MCC de APA6 podem conter no seu núcleo um ou mais alótropos de carbono, adicionados ao sistema reacional no início da reação.

### 2.1.2. MATERIAIS E REAGENTES

O monómero de  $\epsilon$ -caprolactama (ECL), adequado para a AAROP, usado foi o *AP-Nylon® Caprolactam*, distribuído pela *Brüggermann Chemical*, Alemanha. Antes da sua utilização, foi mantido sob vácuo durante 1 hora (h) a 23°C. Como ativador da reação de polimerização, foi utilizado *Bruggolen C20®* (C20), distribuído pela *Brüggermann Chemical*, Alemanha. O iniciador da polimerização foi o sódio dicaprolactama-bis-(2-metoxietoxi)-aluminato (80% em massa em tolueno), *Dilactamate®* (DL), usados sem qualquer tratamento.

Os alótropos de carbono, tipo de cargas utilizadas neste trabalho, encapsulados foram nanotubos de carbono (CNT), *Carbon nanotube, multi-walled®* distribuído pela *Sigma-Aldrich*, Portugal; nanofibras de carbono (CNF), *Carbon nanofibers®* distribuído pelo *Grupo Antolin*, Espanha; grafite (GR), *Graphite – powder, <20  $\mu$ m, synthetic®* distribuído pela *Sigma-Aldrich*, Portugal; e negro de fumo (CB), *Acetylene carbon black®* (CA) distribuído pela *S. E. A. Tudor*, Espanha. Todas as cargas foram usadas tal como recebidas, sem qualquer tratamento prévio.

Os solventes *p*-xileno e metanol, 100% puros, foram obtidos comercialmente à *Sigma-Aldrich* e usados tal como recebidos.

### 2.1.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A reação de polimerização ocorreu num balão de vidro de fundo redondo de 250 mililitros (mL) equipado com um agitador magnético, um termómetro, um condensador de refluxo com um separador *Dean-Stark*<sup>1</sup> acoplado e uma entrada para nitrogénio (N<sub>2</sub>) gasoso.

---

<sup>1</sup> O *p*-xileno, solvente orgânico, forma uma mistura azeotrópica com água, composto indesejado numa polimerização aniónica. A remoção da água ocorre através de uma destilação azeotrópica, utilizando-se, então, a montagem do tipo *Dean-Stark*.

No balão seco foram adicionadas 56.5 gramas (g) de ECL e dissolvidos 2, 6 ou 10% (percentagem em massa) de alótropo de carbono em 150 mL de *p*-xileno, em atmosfera de N<sub>2</sub>. A mistura foi aquecida sob agitação e refluxo até que não se separe-se mais água no *Dean-Stark*, aproximadamente durante 15 minutos (min). Ao fim deste tempo, a temperatura da reação foi fixada em 130°C e a uma agitação constante. Estabilizada a solução, foram adicionados o iniciador e o ativador numa proporção de 2:1. É de salientar que adição do sistema catalítico foi realizada em duas porções, isto é, depois de estabilizado o sistema foi adicionada uma parte ao fim de 1h, adicionou-se a quantidade em falta. Com isto, a reação de polimerização teve uma duração de 2h. Ao fim deste tempo, o polímero sob a forma de pó foi separado por filtração sob vácuo a quente, lavando-se diversas vezes o produto com metanol, colocando-se a secar numa estufa com vácuo à temperatura de 100°C.

À solução resultante da filtração, constituída por oligómeros, pode ser adicionado novamente o sistema catalítico e iniciar uma nova reação de polimerização nas condições acima descritas até à exaustão da solução de oligómeros.

Na síntese de APA6/mistura de alótropos de carbono foi seguido o mesmo procedimento acima apresentado. Realizam-se três sínteses misturando dois tipos de alótropos de carbono, nomeadamente: CNT/GR, CNT/CB e GR/CB. Os dois alótropos são adicionados em simultâneo. As quantidades de cada uma das cargas usadas foram 5% em massa, 10% no total.

## **2.2. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE APA6/ALÓTROPOS DE CARBONO – MOLDAÇÃO POR COMPRESSÃO**

A moldação por compressão das placas de compósito efetuou-se na prensa *Moore 2*<sup>®</sup>, do fabricante *George E. Moore & Son*. A moldação ocorreu a uma temperatura de 230°C, durante 7 min e a uma pressão constante de 2 toneladas (ton), com posterior arrefecimento com água até aos 80°C. Em cada moldação usou-se 6.5 g de material em pó, previamente seco numa estufa à temperatura de 100°C, devido à higroscopicidade da APA6. O material a fundir foi distribuído uniformemente num molde, de dimensões 750 x 900 mm, posteriormente colocado na prensa.

### 2.3. DESIGNAÇÃO DAS AMOSTRAS

As MCC de APA6/alótropo de carbono sintetizadas e posteriormente transformadas em compósitos moldados foram designados de acordo com o tipo e quantidade de alótropo de carbono utilizado, como apresentado na **Tabela 2.1**. A designação das MCC (materiais em pó) e respetivos compósitos (placas moldadas) é a mesma.

**Tabela 2.1:** Designação das amostras de APA6/alótropo de carbono.

Designação	Carga, %	Descrição
<b>APA6</b>	-	Matriz pura de PA6 aniónica
<b>APA6/CB</b>	<b>2</b>	Material em pó/ compósito de APA6 com 2% de CB
	<b>6</b>	Material em pó/ compósito de APA6 com 6% de CB
	<b>10</b>	Material em pó/ compósito de APA6 com 10% de CB
<b>APA6/CNT</b>	<b>2</b>	Material em pó/ compósito de APA6 com 2% de CNT
	<b>6</b>	Material em pó/ compósito de APA6 com 6% de CNT
	<b>10</b>	Material em pó/ compósito de APA6 com 10% de CNT
<b>APA6/GR</b>	<b>2</b>	Material em pó/ compósito de APA6 com 2% de GR
	<b>6</b>	Material em pó/ compósito de APA6 com 6% de GR
	<b>10</b>	Material em pó/ compósito de APA6 com 10% de GR
<b>APA6/CNF</b>	<b>2</b>	Material em pó/ compósito de APA6 com 2% de CNF
	<b>6</b>	Material em pó/ compósito de APA6 com 6% de CNF
	<b>10</b>	Material em pó/ compósito de APA6 com 10% de CNF

Para as amostras de APA6/mistura de alótropos de carbono, a nomenclatura é análoga, mas com dois alótropos de carbono, como apresentado na **Tabela 2.2**.

**Tabela 2.2:** Designação das amostras de APA6/mistura de alótropos de carbono.

Designação	Carga, %	Descrição
APA6/CNT-GR		Material em pó / compósito de APA6 com 5% de CNT e 5% de GR
APA6/CNT-CB	5+5	Material em pó / compósito de APA6 com 5% de CNT e 5% de CB
APA6/GR-CB		Material em pó / compósito de APA6 com 5% de GR e 5% de CB

Obtidos os materiais em pó, APA6/alótropo de carbono e APA6/mistura de alótropos de carbono, e os respetivos compósitos procedeu-se à sua caracterização.

## 2.4. CARACTERIZAÇÃO MORFÓLICA E ESTRUTURAL

### 2.4.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras, representativas dos materiais em pó sintetizados, e no tratamento estatístico das informações obtidas.[1]

Análises de granulometria foram realizadas por microscopia ótica de campo claro com o objetivo de determinar a distribuição de tamanho das MCC poliméricas produzidas. Este estudo realizou-se num microscópio de transmissão *Olympus* BH-2<sup>®</sup> da *Olympus* equipado com uma câmara digital *Leica DFC280*<sup>®</sup> da *Leica*, utilizando uma ampliação de 4x e uma abertura numérica de 1.67. O *software Leica Application Suite*<sup>®</sup> foi usado na análise de imagens e tratamento de dados dos parâmetros avaliados, como o diâmetro equivalente e a esfericidade das partículas.

### 2.4.2. MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) permite a observação e caracterização da microestrutura de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos e de superfícies, à escala nanométrica,  $nm$ , e micrométrica,  $\mu m$ . [2]

Estas análises permitem compreender de que forma as condições de preparação das MCC e, mais tarde, das placas moldadas, influenciam a morfologia, as propriedades mecânicas e as propriedades elétricas. Facultam a análise da estrutura cristalina e de fenómenos na interface entre a matriz e a carga. Permitem averiguar a granulometria e porosidade das microesferas, assim como a formação de agregados ou a facilidade de dispersão das cargas na matriz.

A análise SEM exigiu um tratamento prévio das amostras a estudar. As amostras de material compósito foram crio-fraturadas e as secções resultantes foram revestidas com uma liga de ouro-paládio (Au-Pd), 80-20% em massa, com uma espessura de  $8 nm$ , usando pulverização catódica de alta resolução. O equipamento utilizado foi um *sputter coater* de alta resolução *208HR* da *Cressington*, acoplado a um controlador de espessura de alta resolução *MTM-20* da *Cressington*. As amostras de material em pó foram apenas revestidas seguindo o mesmo método.

A análise das MCC e das secções fragmentadas dos compósitos moldados realizou-se num microscópio eletrónico de varrimento de alta resolução *Nova Nano-SEM200*<sup>®</sup> da FEI. As imagens obtidas resultaram dos eletrões secundários acelerados com uma voltagem de 5 kV.

### 2.4.3. VISCOSIMETRIA CAPILAR

Uma das propriedades mais importantes do ponto de vista de caracterização de um polímero é a sua massa molecular,  $M_v$ , que condiciona muitas das suas propriedades. [3, 4]

No estudo de soluções diluídas de polímeros, o método mais comum consiste em determinar a viscosidade da solução em relação ao solvente puro. Este método baseia-se na medição do tempo necessário para o escoamento de um determinado volume de

solução através de um tubo capilar, sob o efeito da gravidade, em que a viscosidade de um solvente puro é alterada pela dissolução de um polímero.[4] A razão entre o tempo de escoamento da solução de polímero,  $t$ , e o tempo de escoamento de igual volume de solvente puro,  $t_0$ , define a viscosidade relativa,  $\eta_r$ , de uma solução diluída, Equação 2.1:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2.1)$$

A partir da Eq. 2.1, obtém-se a viscosidade específica,  $\eta_{sp}$ , definida como o aumento fracional da viscosidade,  $\eta$ , de uma solução em relação à viscosidade do solvente puro,  $\eta_0$ , Equação 2.2:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (2.2)$$

A razão entre a viscosidade específica e a concentração da solução de polímero,  $c$ , é definida como viscosidade reduzida,  $\eta_{red}$ , Equação 2.3:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{red}, \text{ (dL/g)} \quad (2.3)$$

Determinados todos estes parâmetros, a viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , é calculada a partir da Equação 2.4:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{red}, \text{ (dL/g)} \quad (2.4)$$

A viscosidade intrínseca relaciona-se com a massa molecular média do polímero,  $\bar{M}_v$ , polímero a partir da equação de Mark-Houwink-Sakurada, Equação 2.5:

$$[\eta] = k\bar{M}_v^a \quad (2.5)$$

Os valores de  $k$  e  $a$  são constantes que dependem do polímero, do solvente e da temperatura de realização de ensaio.

Nos ensaios de viscosimetria utilizou-se um viscosímetro capilar *Ubbelohde* e os ensaios realizaram-se à temperatura de 24°C. Prepararam-se soluções com amostras em pó dissolvidas em ácido sulfúrico, *Sulfuric acid 95.0-98.0%* comprado à *Sigma-Aldrich* e utilizado tal como recebido, com uma concentração de cerca de 0.2 g/L. A calibração do viscosímetro foi realizada com o solvente puro. Os tempos de escoamento do solvente e das soluções poliméricas foram medidos com um cronómetro. A massa molecular das amostras analisadas foi determinada a partir da Eq. 2.5. Os valores de  $k$  e  $\alpha$  utilizados foram  $5.066 \times 10^{-4}$  e 0.74074, respetivamente[5].

## 2.5. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

### 2.5.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. É um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento, rigorosamente controlado.[6]

A realização de ensaios de DSC permite a determinação de temperaturas características, como a temperatura de fusão,  $T_f$ , a temperatura de cristalização,  $T_c$ , e a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e o grau de cristalinidade,  $\chi_c$ , do material polimérico em estudo.

O grau de cristalinidade é calculado a partir da Equação 2.6:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{w \cdot \Delta H_f^0} \quad (2.6)$$



em que  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão das amostras,  $w$  é a fração mássica de polímero existente na amostra e  $\Delta H_f^0$  é a entalpia de fusão padrão do polímero 100% cristalino.[7] Neste trabalho, o valor utilizado de  $\Delta H_f^0$  da PA6 foi de 190J/g.[8]

Os ensaios de DSC foram realizados com amostras em pó e com os respectivos compósitos num equipamento *DSC 200 F3 Maia*<sup>®</sup> da *Netzsch*. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio fechados com uma prensa manual, ambos da *Netzsch*. Cada amostra foi submetida ao seguinte programa de temperatura: inicialmente fez-se um aquecimento desde 0°C até 250°C, com uma velocidade de varrimento de 10°C/min. Seguidamente foi provocado um arrefecimento à velocidade de 20°C/min. Por fim, foi feito um segundo aquecimento (2º ensaio), com o mesmo intervalo de temperaturas e à mesma velocidade de varrimento. Os ensaios realizaram-se em atmosfera de N<sub>2</sub>. As massas médias das amostras foram entre 6-8 mg. O tratamento de dados efetuou-se no *software Proteus*<sup>®</sup> da *Netzsch*.

### 2.5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A termogravimetria é um método de análise térmica na qual a perda de peso de uma dada amostra é medida em função do tempo ou da temperatura. As curvas termogravimétricas são características de cada composto ou sistema, uma vez que cada um possui uma sequência única de reações numa determinada gama de temperatura e a uma determinada velocidade de aquecimento, de acordo com a sua composição.[3]

A importância da realização de uma análise termogravimétrica (TGA) neste trabalho deve-se a alguns fatores como: conhecer a influência do ativador e iniciador da reação na degradação térmica; conhecer as quantidades reais de cargas constituintes dos compósitos e de que forma influenciam a degradação dos mesmos.

O ensaio de TGA efetuou-se com material em pó no equipamento *TA Q500*<sup>®</sup> da *TA Instruments*, com uma velocidade de 20°C/min, desde os 40°C até aos 600°C numa atmosfera de N<sub>2</sub>. As massas médias das amostras foram entre 10-20 mg.

## 2.6. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA – ENSAIO DE TRAÇÃO

Num ensaio de tração, um provete é submetido a um esforço que tende a alongá-lo até à rutura. O provete é fixado nas amarras de uma máquina onde são aplicados esforços crescentes na sua direção axial.

A preparação dos provetes a utilizar no ensaio de tração efetuou-se na prensa *Moore 2<sup>o</sup>* à temperatura de 80°C, utilizando um molde cortante de acordo com a norma DIN 53504-S3. Os provetes apresentavam um comprimento de 25 mm e uma largura de 4 mm. Prepararam-se provetes para todas as placas de compósito obtidas. Antes de realizar o ensaio, foi calculada a área de secção transversal (mm<sup>2</sup>) de cada provete, a partir da medida da largura e a da espessura de cada um deles em três pontos.

Preparados os provetes, o ensaio realizou-se numa máquina *Instron 4505<sup>o</sup>*, a 23±2°C, a uma velocidade de ensaio 50 mm/min, com uma célula de carga de 1kN e com uma distância entre amarras de 25 mm, de acordo com a norma ASTM D 638-03.

O número de ensaios por cada compósito variou entre seis e oito, selecionando-se os cinco provetes com melhores propriedades. Esta seleção fez-se de acordo com o Módulo de Young (*E*) determinado no *software OriginPro8<sup>o</sup>*, calculando o declive da reta. No *software Excel<sup>o</sup>* calcularam-se a tensão de cedência e a deformação na rutura, a partir dos resultados de deslocamento e de força obtidos no ensaio.

Após o tratamento de resultados, calculou-se o fator de melhoramento (FM) das propriedades mecânicas de cada compósito em relação às propriedades da APA6. Este parâmetro é calculado da seguinte forma, Equação 2.7:

$$FM = \frac{\text{Propriedade mecânica do compósito} - \text{Propriedade mecânica da PA6}}{\text{Propriedade mecânica da PA6}} \cdot 100(\%) \quad (2.7)$$

## 2.7. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A realização de ensaios de resistividade volúmica e de espectroscopia dielétrica tem como objetivo estudar a influência da variação da quantidade de carga a usar e a transformação de materiais isolantes em compósitos condutores de eletricidade.

Permitem ainda relacionar as propriedades condutoras com a estrutura das microcápsulas e dos compósitos moldados.

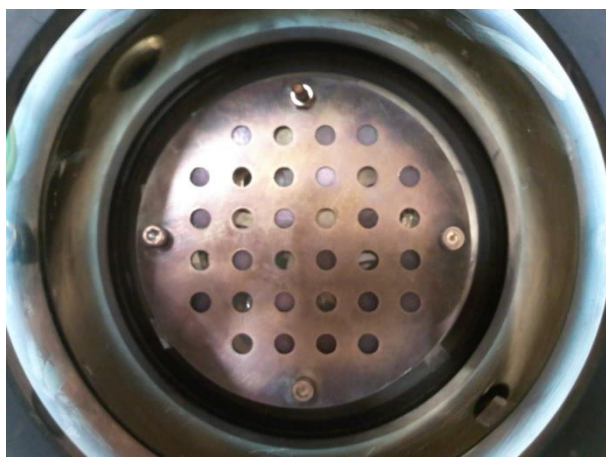
### 2.7.1. DEPOSIÇÃO DE ELÉTODOS POR *SPUTTERING*

A realização de ensaios de espectroscopia dielétrica e de resistividade volúmica exigiu um tratamento prévio das amostras, efetuada a partir da deposição de elétrodos por *sputtering*. Neste procedimento o equipamento utilizado foi um *sputter coater* *Polaron SC502*<sup>®</sup> da *Fisions Instruments*, **Figura 2.1**, com alvo de Au e plasma Árgon (Ar).

As amostras de material compósito a analisar foram colocadas entre duas máscaras metálicas com moldes circulares, cada um deles com um diâmetro de 3 mm. De seguida, o conjunto é colocado no interior do *sputter coater*, **Figura 2.2**, procedendo-se à deposição dos elétrodos nas duas faces de cada amostra. A deposição ocorreu durante 3 min (3x0.5 min por cada face), a uma pressão de  $10^{-2}$  mbar e com uma intensidade de corrente de plasma de 20 mA.



**Figura 2.1:** *Sputter coater* utilizado na deposição dos elétrodos.



**Figura 2.2:** Conjunto de máscara e amostras no interior do *sputter coater*.

### 2.7.2. RESISTIVIDADE VOLÚMICA

Nos ensaios de resistividade volúmica, as medições realizaram-se com o equipamento *487 Picoammeter/ Voltage Source*<sup>®</sup> da *Keithley*, **Figura 2.3**. O ensaio

realizou-se à temperatura e pressão ambiente, variando a voltagem aplicada entre  $\pm 10V$ . O porta-amostras encontrava-se no interior de uma gaiola de Faraday, **Figura 2.3**.



**Figura 2.3:** Disposição dos equipamentos utilizados nos ensaios de espectroscopia dielétrica e de resistividade volúmica. À esquerda, a gaiola de Faraday.

### 2.7.3. ESPETROSCOPIA DIELETRICA

As medições das propriedades dielétricas realizaram-se com o equipamento 1920 Precision LRC Meter® da QuadTech, **Figura 2.3**, variando a frequência entre 20 Hz e 1 MHz, à temperatura e pressão ambiente, sendo aplicada uma voltagem de 1V. O porta-amostras encontrava-se no interior de uma gaiola de Faraday, **Figura 2.3**.

### 2.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. J. Orts, B. Campos, M. Pico, and A. Gozalbo, "Methods of granulometric analysis: application in the granulometry control of raw materials," *Tile Brick Int. Man.*, vol. 9, pp. 143–150, 1993.
- [2] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd ed. New York: Springer, 2003, p. 1.

- [3] E. F. Lucas, B. G. Soares, and E. Monteiro, *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001, pp. 129, 217.
- [4] J. F. W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984, pp. 208–213.
- [5] L. Ivanova, S. Kulichikhin, O. Alkaeva, N. Akimushkina, U. Vyrsky, and A. Malkin, “Determining of molecular characteristics of polycaproamide,” *Vysok. Soedin*, vol. A20, no. 12, pp. 2813–2816, 1978.
- [6] D. G. W. H. Höhne, D. W. F. Hemminger, and D. H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd ed. Berlin: Springer, 2003, p. 1.
- [7] A. Dufresne, *Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials*. Berlin: De Gruyter, 2012, p. 302.
- [8] G.-F. Shan, W. Yang, M. Yang, B. Xie, J. Feng, and Q. Fu, “Effect of temperature and strain rate on the tensile deformation of polyamide 6,” *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 10, pp. 2958–2968, 2007.









## CAPÍTULO 3

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos segundo os procedimentos e técnicas de caracterização enunciadas no capítulo anterior.

A apresentação e discussão dos resultados obtidos na caracterização dos produtos em pó, microcápsulas (MCC), e dos respectivos compósitos, quando aplicável, serão feitas em conjunto. Os resultados obtidos têm como comparação a matriz aniônica pura poliamida 6 (APA6), de modo a avaliar a influência de formas alótropas de carbono no desenvolvimento de partículas microestruturadas de APA6 com alótropos de carbono e a sua transformação em compósitos poliméricos condutores (CPC).

### 3.1. SÍNTESE DE MICROCÁPSULAS DE APA6/ALÓTROPOS DE CARBONO

As reações de síntese de MCC de APA6/alótropos de carbono realizadas a partir da polimerização aniônica ativada por abertura de ciclo (AAROP) de  $\epsilon$ -caprolactama (ECL), na presença de um solvente apolar (*p*-xileno) e com o ativador (C20) e iniciador (DL) selecionados, decorreram de uma forma controlada.

As condições da reação de polimerização, temperatura e duração, assim como as concentrações do monómero e sistema catalítico foram selecionadas a partir de estudos prévios de polimerização de ECL em solventes apolares[1] e de AAROP em massa[2], [3].

Na **Tabela 3.1** estão apresentados os rendimentos obtidos e as quantidades de cargas reais encapsuladas em cada uma das sínteses, sendo a carga teórica a quantidade de alótropo de carbono que se pretendia inserir nas MCC vazias de APA6, e a carga real a quantidade de alótropo de carbono verdadeiramente encapsulada.

Da reação de polimerização da matriz aniônica pura resultou um rendimento de 56.2%. Nas sínteses de MCC de APA6/alótropos de carbono, obtiveram-se rendimentos entre 44.4 e 60.4%.

**Tabela 3.1:** Rendimentos obtidos e quantidades de cargas reais encapsuladas em cada uma das sínteses de MCC de APA6/alótropos de carbono.

Amostra	Carga teórica, %	Rendimento, %	Carga real, %
<b>APA6</b>	-	<b>56.2</b>	-
<b>APA6/CB</b>	<b>2</b>	60.4	1.64
	<b>6</b>	47.0	6.20
	<b>10</b>	57.0	8.35
<b>APA6/CNT</b>	<b>2</b>	45.3	2.21
	<b>6</b>	52.1	5.61
	<b>10</b>	54.1	8.81
<b>APA6/GR</b>	<b>2</b>	44.4	2.23
	<b>6</b>	46.2	6.31
	<b>10</b>	47.7	10.00
<b>APA6/CNF</b>	<b>2</b>	44.8	2.22
	<b>6</b>	48.4	6.01
	<b>10</b>	53.7	8.87

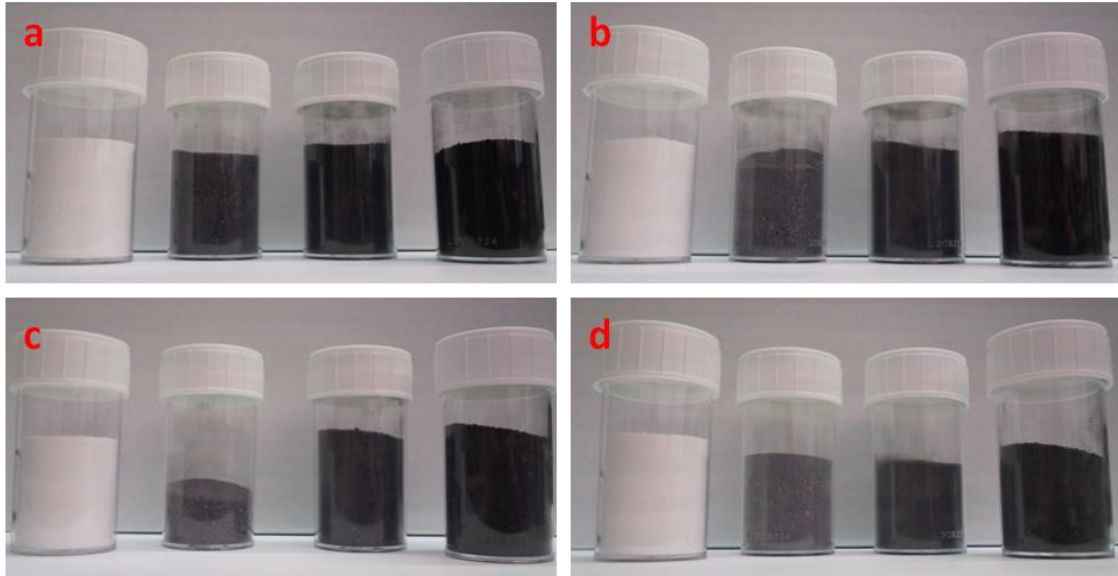
**Legenda:** CB – negro de fumo; CNT – nanotubos de carbono; GR – grafite; CNF – nanofibras de carbono.

À medida que aumenta a quantidade de carga, o rendimento da reação aumenta ligeiramente. Nas polimerizações em que foi usado CB, os rendimentos com 2 e 10% são da mesma ordem enquanto com 6% o rendimento é mais baixo. Este menor rendimento pode dever-se a perdas maiores no processo de lavagem e purificação das MCC.

Ao obter rendimentos análogos aos da matriz aniônica pura, demonstra-se que os alótropos de carbono não impedem o processo de polimerização aniônica. É de salientar que apesar de as cargas utilizadas não serem organicamente modificadas, tratamento que melhora a compatibilidade com a matriz, as reações de polimerização decorreram com sucesso.

Constata-se que a relação iniciador/ativador e as condições da reação estabelecidas podem ser utilizadas na obtenção de MCC de APA6 com diferentes tipos de cargas, inclusive a mistura de diferentes alótropos de carbono.

Quanto ao aspeto visual e gradiente de cor dos produtos resultantes, na **Figura 3.1** estão apresentados os materiais em pó para as diferentes formas alotrópicas.



**Figura 3.1:** Produtos em pó obtidos na síntese de MCC de APA6/alótropos de carbono: a) APA6/CB; b) APA6/CNT; c) APA6/CNF; d) APA6/GR.

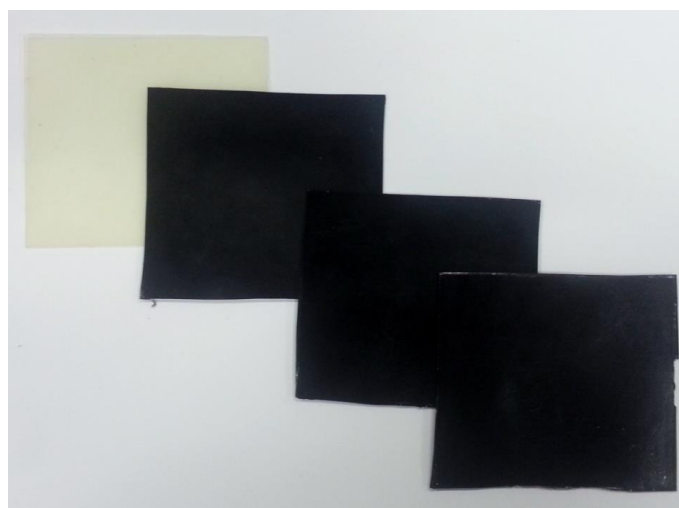
A **Figura 3.2** mostra em maior pormenor as diferentes tonalidades de cor das MCC APA6, APA6/CNT e APA6/CNF, de acordo com as quantidades de carga utilizadas.

A partir de uma análise visual é possível distinguir a quantidade de carga através das diferentes tonalidades dos materiais, ou seja, à medida que aumenta a quantidade de carga, o gradiente de cor torna-se mais intenso.

Obtidas as partículas microestruturadas de APA6 com alótropos de carbono, procedeu-se à moldação por compressão das mesmas de forma a obter peças de compósito de APA6/alótropo de carbono. Na **Figura 3.3** estão apresentadas peças de compósito de APA6/CNF, como exemplo de placas moldadas, com diferentes quantidades de carga.



**Figura 3.2:** Diferentes tonalidades de materiais em pó obtidos. Legenda: a) APA6; b) APA6/CNT 2; c) APA6/CNT 10; d) APA6/GR 2; e) APA6/GR 10.



**Figura 3.3:** Peças de compósito de APA6/CNF. Da esquerda para a direita: APA6, APA6/CNF 2, APA6/CNF 6, APA6/CNF 10.

### 3.2. SÍNTESE DE MICROCÁPSULAS DE APA6/MISTURA DE ALÓTROPOS DE CARBONO

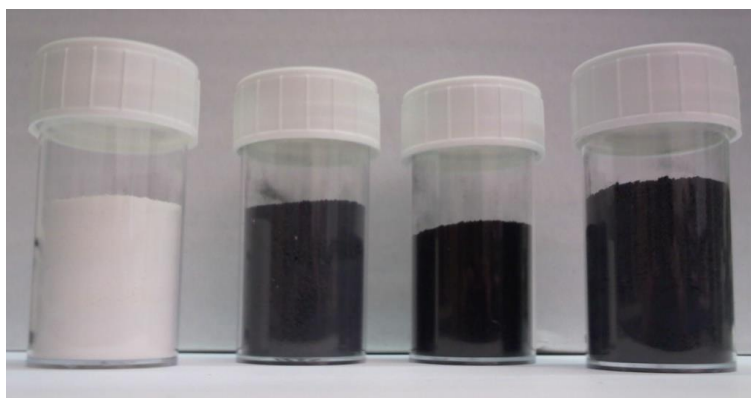
As condições das reações de polimerização foram as mesmas atrás utilizadas.

Na **Tabela 3.2** estão apresentados os rendimentos obtidos e as quantidades de cargas reais encapsuladas em cada uma das sínteses. Nas sínteses de MCC de APA6/mistura de alótropos de carbono, obtiveram-se rendimentos entre 48.6 e 50.5%.

**Tabela 3.2:** Rendimentos e quantidades de cargas reais encapsuladas em cada uma das sínteses de MCC de APA6/misturas de alótropos de carbono.

Amostra	Carga teórica, %	Rendimento, %	Carga real, %
APA6	-	56.2	-
APA6/CNT-GR		50.5	9.43
APA6/CNT-CB	5+5	48.6	9.79
APA6/GR-CB		50.0	9.52

Na **Figura 3.4** estão apresentados os produtos em pó resultantes das sínteses de APA6/mistura de alótropos de carbono.



**Figura 3.4:** Produtos resultantes da mistura de alótropos de carbono. Da esquerda para a direita: APA6, APA6/CNT-GR, APA6/CNT-CB, APA6/GR-CB.

Tal como na síntese de MCC de APA6/alótropo de carbono, ao obter rendimentos bastante próximos aos da matriz aniônica pura, demonstra-se que a mistura alótropos de carbono não impede o processo de polimerização aniônica.

Comprova-se, mais uma vez, a ocorrência das polimerizações com sucesso apesar de as cargas não serem organicamente modificadas e de a relação iniciador/ativador e as condições da reação estabelecidas poderem ser utilizadas na obtenção de partículas microestruturadas de APA6 com diferentes tipos de cargas.

A nível visual verifica-se que os produtos constituídos por GR têm uma tonalidade mais clara em relação à mistura de APA6/CNT-CB.

Obtidas as partículas microestruturadas de APA6 com misturas de alótropos de carbono, procedeu-se à moldação por compressão das mesmas de forma a obter peças de compósito de APA6/mistura de alótropos de carbono, análogas às apresentadas na **Figura 3.3**.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGIA E ESTRUTURAL

#### 3.3.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Com o método de polimerização *in-situ* utilizado, foram obtidas MCC de APA6 com diâmetros de 10-55  $\mu m$ , carregadas com certas percentagens de um alótropo de carbono ou uma mistura destes.

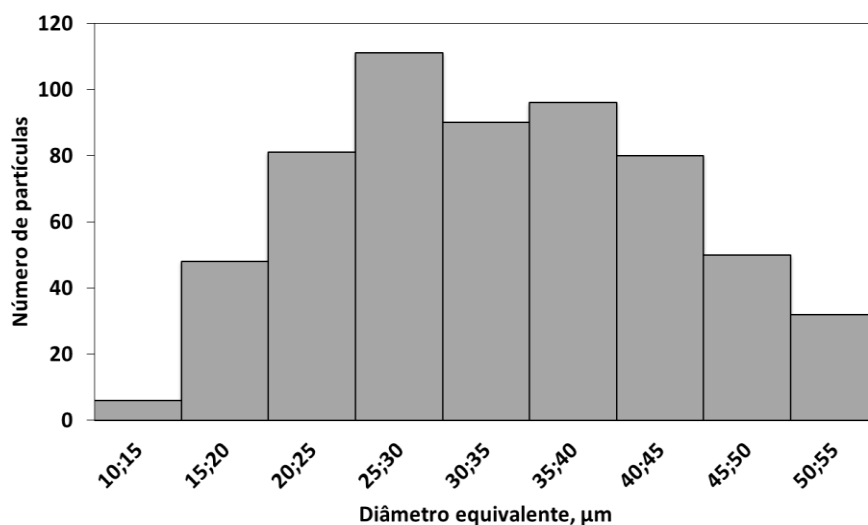
A forma e tamanho das partículas em pó obtidas dependem de alguns parâmetros da reação de síntese, como o tipo de solvente, da relação monómero/solvente, temperatura, velocidade de agitação e do tipo e relação iniciador/catalisador utilizado.[4]

Recorrendo à microscopia ótica de campo claro, determinou-se a distribuição de tamanhos do material em pó, nomeadamente o seu diâmetro equivalente e a esfericidade das partículas.

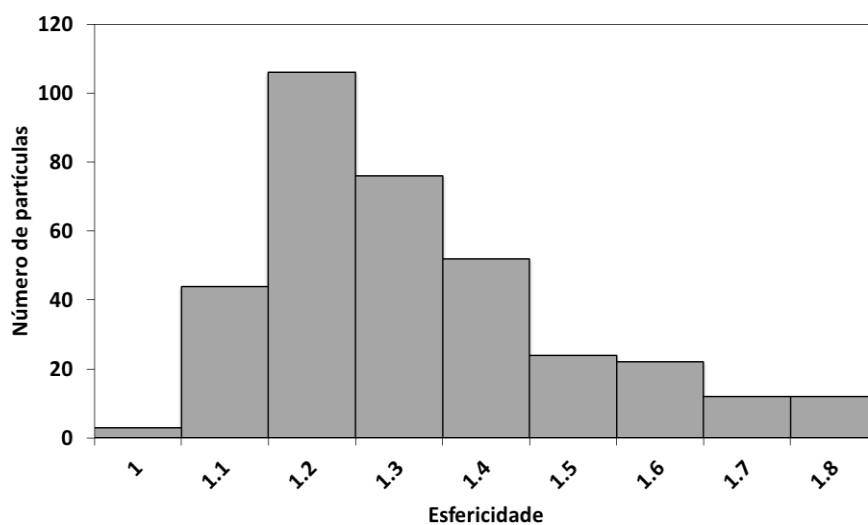
A dimensão de uma partícula não esférica pode ser determinada a partir do diâmetro equivalente, que define o diâmetro de uma partícula hipoteticamente esférica.[5] A esfericidade,  $\phi$ , é uma medida de quão esférica é uma partícula, ou seja, é a relação entre a superfície de uma esfera que tem o mesmo volume de uma dada partícula e a superfície real dessa partícula. Para uma esfera,  $\phi = 1$ . [5]

Para cada amostra capturaram-se imagens panorâmicas e a partir do *software* utilizado, *Leica Application Suite*, as partículas foram identificadas como individuais. Com este método, o *software* quantifica de imediato o número de microestruturas presentes numa dada amostra e calcula para cada uma delas o seu diâmetro equivalente e esfericidade. Para estes parâmetros construíram-se histogramas em que as suas classes são apresentadas em função da frequência do número de partículas.

Nas **Figura 3.5** e **Figura 3.6** estão apresentados os histogramas, respectivamente, do diâmetro equivalente e de esfericidade da APA6.



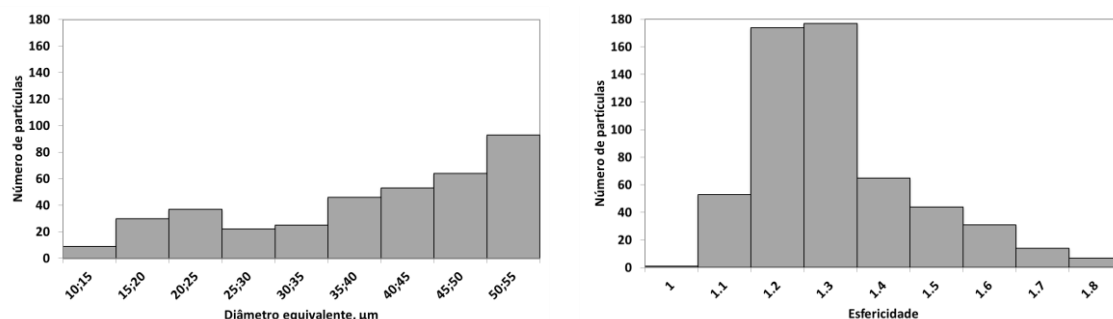
**Figura 3.5:** Histograma do diâmetro equivalente das MCC vazias de APA6.



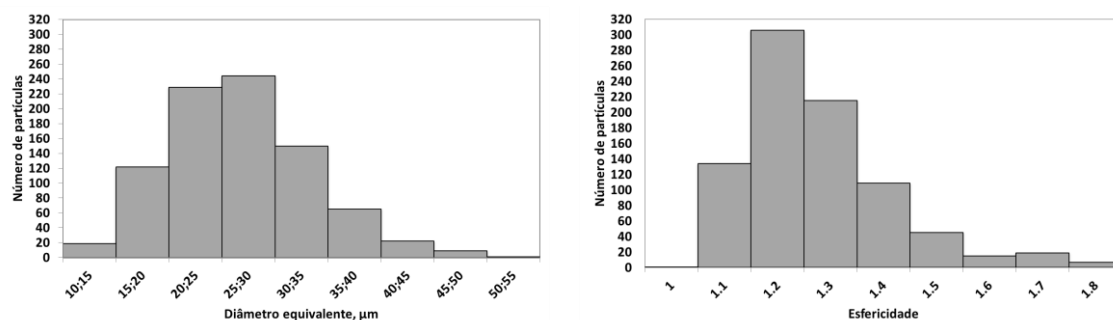
**Figura 3.6:** Esfericidade das MCC vazias de APA6.

De acordo com os dados obtidos para a matriz aniônica pura, observa-se que as microestruturas apresentam um diâmetro equivalente, com uma distribuição Gaussiana, entre 10-15 a 50-55  $\mu\text{m}$ , predominando as partículas com um diâmetro entre 25-30  $\mu\text{m}$ . Quanto à esfericidade, as partículas apresentam, maioritariamente, um afastamento da forma esférica de 1.2.

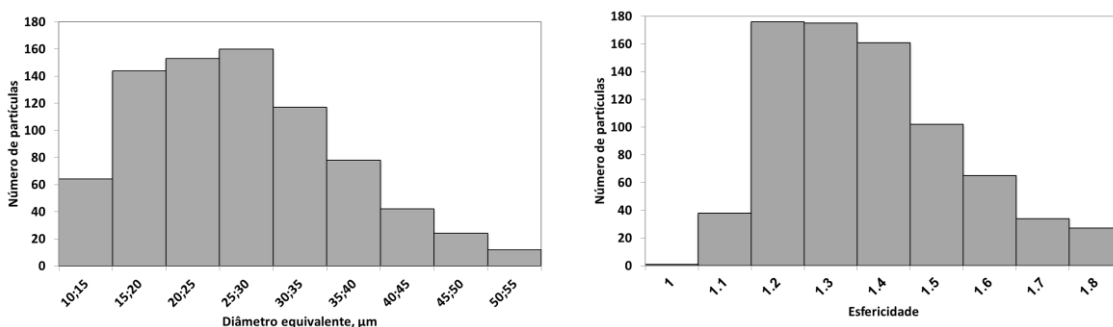
Nas figuras abaixo (**Figuras 3.7-3.9**) estão apresentados os histogramas do diâmetro equivalente e da esfericidade do material APA6/CB com várias quantidades de cargas.



**Figura 3.7:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CB 2.



**Figura 3.8:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CB 6.



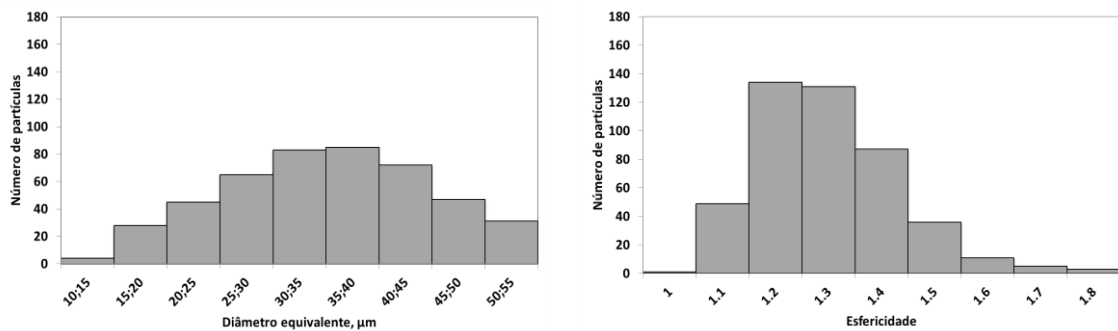
**Figura 3.9:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CB 10.



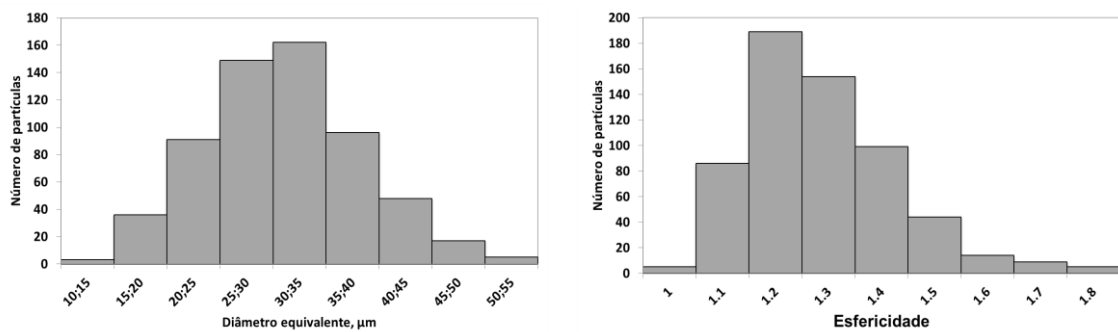
Ao considerar a influência da quantidade de carga no tamanho e forma das MCC de APA6/CB, verifica-se que com a menor quantidade de carga as partículas apresentam maioritariamente um diâmetro equivalente de 50-55  $\mu\text{m}$ . Isto pode dever-se à presença de aglomerados de partículas com diâmetros inferiores, que influenciam ainda a esfericidade, uma vez que há um número considerável de partículas com esfericidade de 1.3, superior à das MCC vazias de APA6 pura.

Com uma maior quantidade de CB, verifica-se uma maior frequência do número de partículas nas várias classes, quer na determinação do diâmetro equivalente, quer na determinação da esfericidade das partículas. Contudo, predominam as partículas com uma distribuição de tamanhos idênticos aos da matriz polimérica.

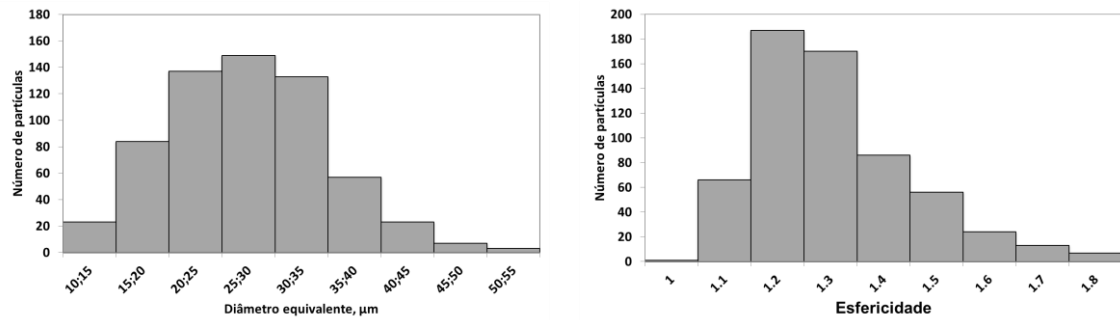
Nas figuras abaixo (**Figuras 3.10-3.12**) estão apresentados os histogramas do diâmetro equivalente e da esfericidade do material APA6/CNT com várias quantidades de cargas.



**Figura 3.10:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNT 2.



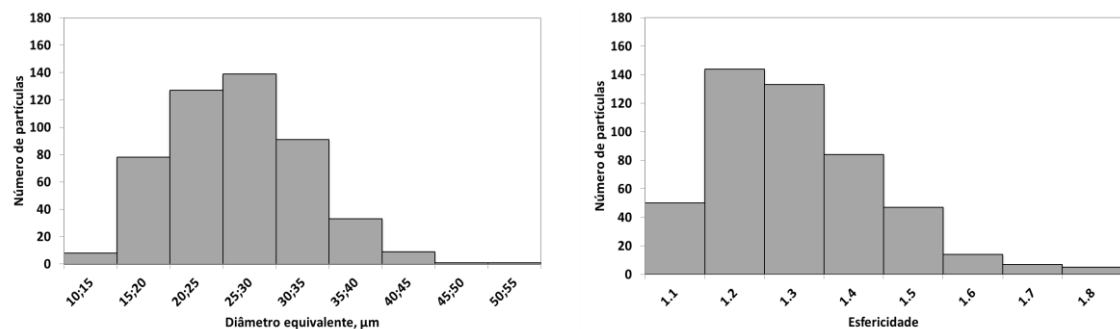
**Figura 3.11:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNT 6.



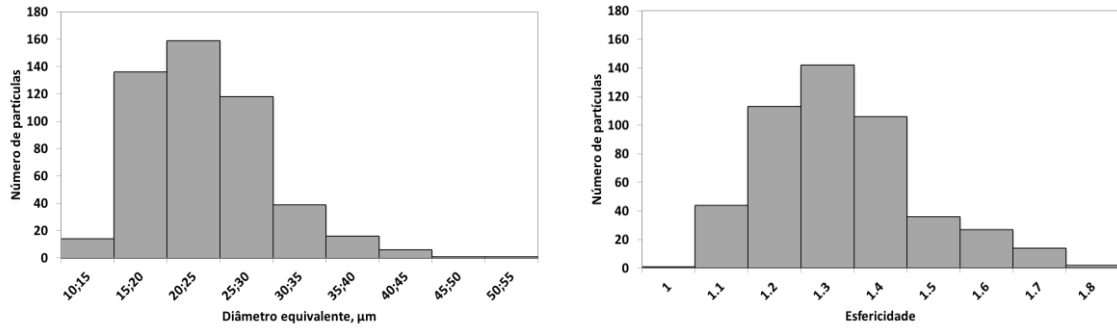
**Figura 3.12:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNT 10.

No caso do material APA6/CNT, à medida que aumenta a quantidade de carga, verifica-se a tendência para uma distribuição de tamanhos idênticos à da matriz pura, ou seja, um diâmetro equivalente entre 25-30  $\mu\text{m}$  e uma esfericidade de 1.2. Apesar da elevada razão de aspecto comprimento/diâmetro (L/D) dos CNTs e da sua tendência para a formação de agregados, é interessante observar que, com a maior quantidade de carga, a forma das partículas se assemelha às partículas de APA6. Isto indica de forma indireta que, mesmo com maiores quantidades de CNTs, houve uma boa dispersão do alótropo na matriz polimérica.

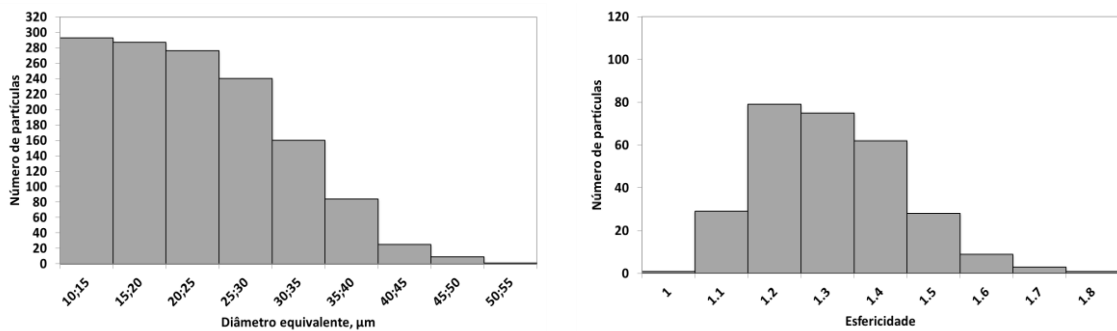
Nas figuras abaixo (**Figuras 3.13-3.15**) estão apresentados os histogramas do diâmetro equivalente e da esfericidade do material APA6/GR com várias quantidades de cargas.



**Figura 3.13:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/GR 2.



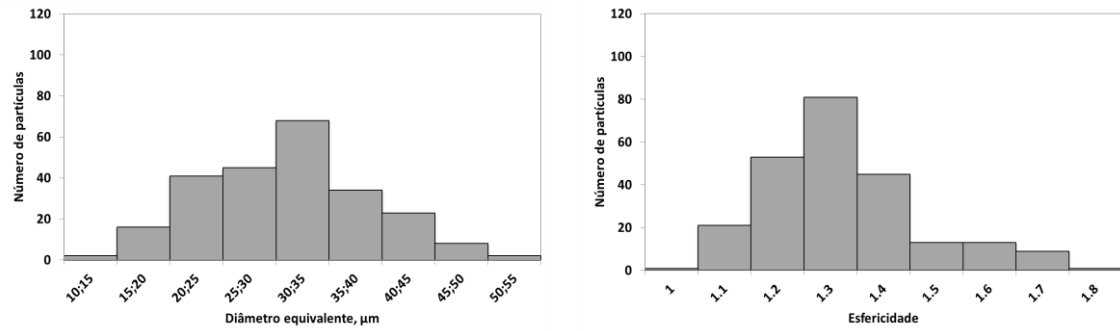
**Figura 3.14:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/GR 6.



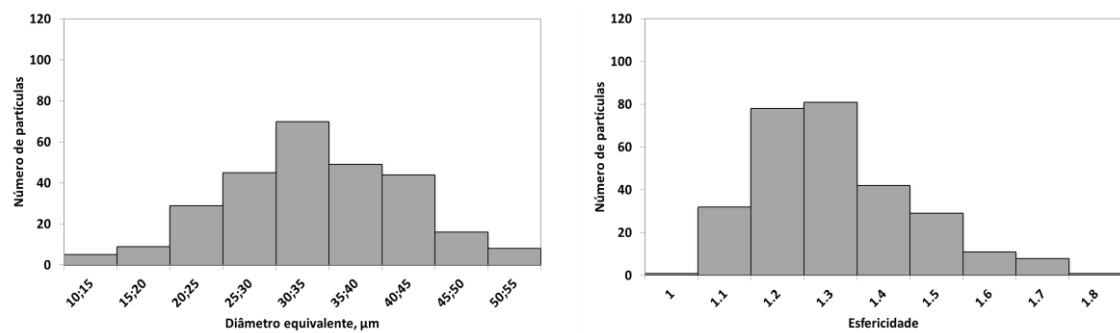
**Figura 3.15:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/GR 10.

O material APA6/GR tem um comportamento diferente dos casos acima apresentados. Com menor quantidade de carga, subsiste uma distribuição em que os valores de diâmetro equivalente e de esfericidade predominantes coincidem com os da APA6. Por outro lado, com o aumento de quantidade de carga, ocorre um aumento significativo do número de microestruturas com menor diâmetro equivalente, em particular no caso de APA6/GR 10. Quanto à esfericidade, não há variações expressivas em relação à variação da quantidade de carga e à matriz aniônica pura.

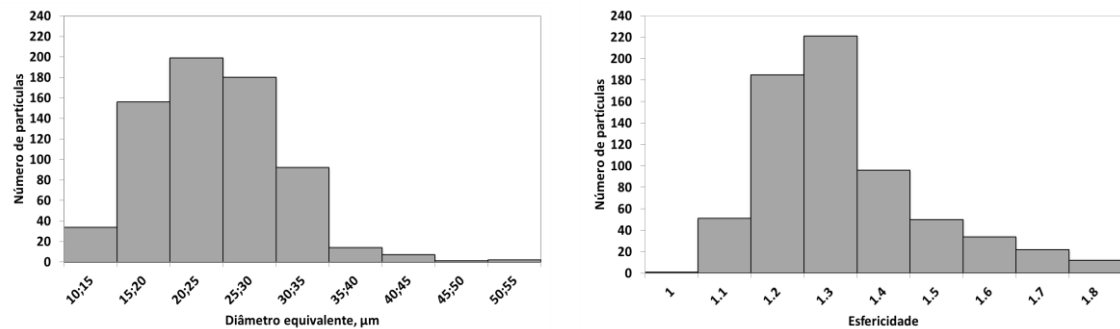
Nas figuras abaixo (**Figuras 3.16-3.18**) estão apresentados os histogramas do diâmetro equivalente e da esfericidade do material APA6/CNF com diferentes quantidades de cargas.



**Figura 3.16:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNF2.



**Figura 3.17:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNF6.



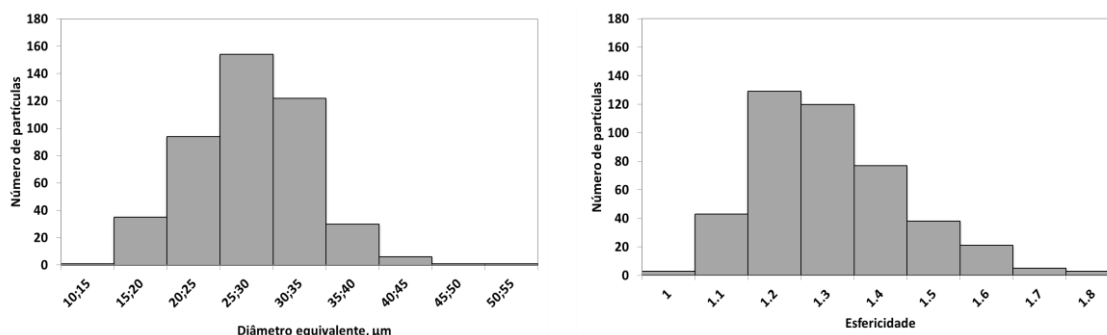
**Figura 3.18:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNF10.

Com APA6/CNF os resultados obtidos para o diâmetro equivalente e esfericidade seguem uma distribuição normal para qualquer uma das quantidades de carga utilizada. Com 2 e 6% de CNF, predominam as partículas com uma distribuição de tamanhos ligeiramente superiores aos da APA6. Com a quantidade de carga máxima,

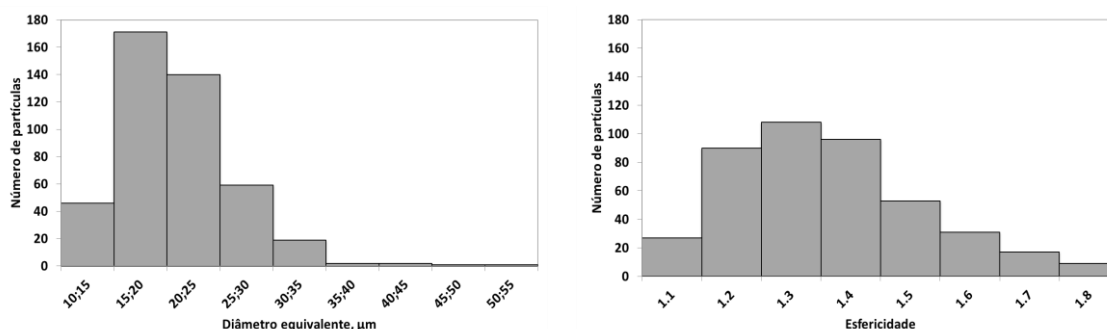
verifica-se que o diâmetro equivalente reduz para a classe 25-30  $\mu\text{m}$ , mantendo-se a distribuição da esfericidade idêntica à dos materiais com menores quantidades de carga.

De uma forma geral observa-se que à medida que aumenta a quantidade de alótropo de carbono, a distribuição de tamanhos das microestruturas tende a aproximar-se à do material puro. De forma indireta, isto indica que não há aglomeração da carga dentro das MCC com o aumento da percentagem da mesma. Estes resultados mostram que com condições otimizadas, a AAROP em solução permite um bom controlo da granulometria das MCC e, aparentemente, uma boa distribuição de cargas nas microcápsulas vazias de APA6 pura.

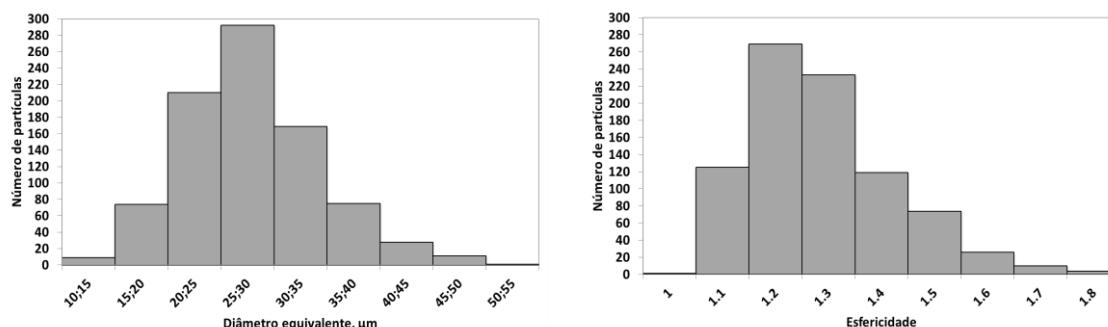
No que diz respeito à mistura de alótropos de carbono, nas figuras abaixo (**Figuras 3.19-3.21**) estão apresentados os histogramas do diâmetro equivalente e da esfericidade dos materiais APA6/CNT-GR, APA6/CNT-CB e APA6/GR-CB, por esta ordem.



**Figura 3.19:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNT-GR.



**Figura 3.20:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/CNT-CB.



**Figura 3.21:** Histogramas do diâmetro equivalente (à direita) e da esfericidade (à esquerda) das microestruturas APA6/GR-CB.

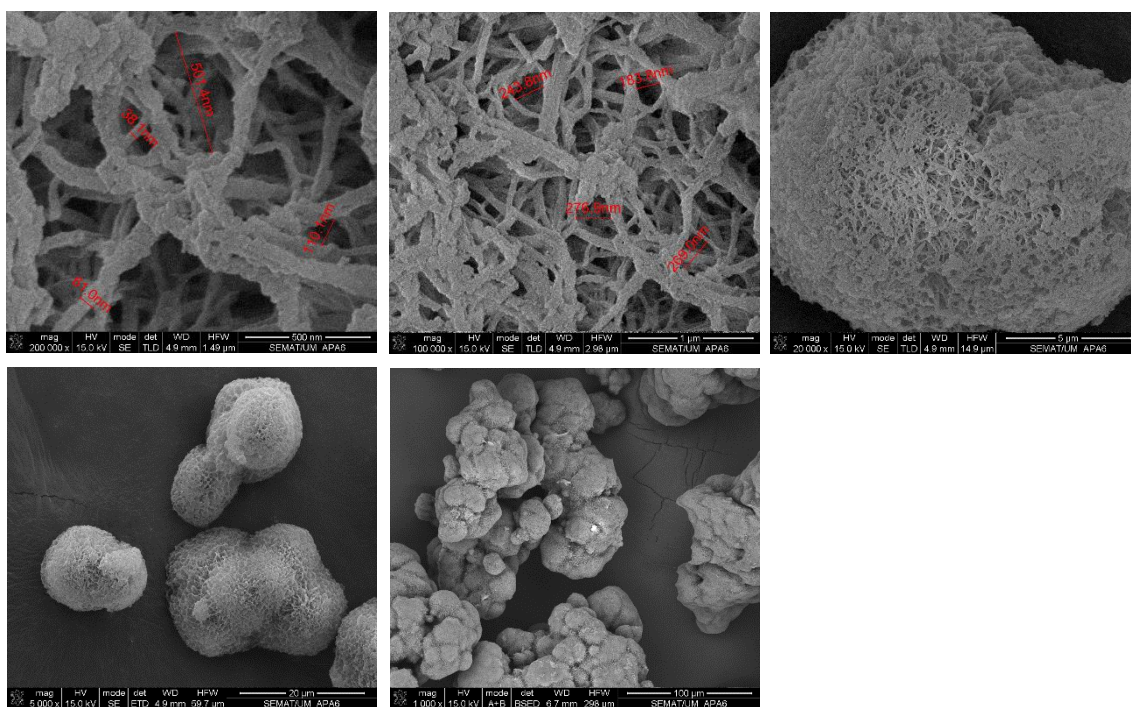
Nas misturas em que é utilizada GR, APA6/CNT-GR e APA6/GR-CB, predominam as partículas com um diâmetro equivalente de 25-30  $\mu m$  e uma esfericidade de 1.2, tal como a APA6. Na mistura APA6/CNT-CB, surgem em maior quantidade partículas com um diâmetro equivalente de 15-20  $\mu m$  e de esfericidade 1.3.

Assim, demonstra-se que a mistura alótropos de carbono em solução não provoca alterações consideráveis na distribuição de tamanhos em relação aos materiais que são compostos por um alótropo de carbono e em relação às partículas vazias de APA6.

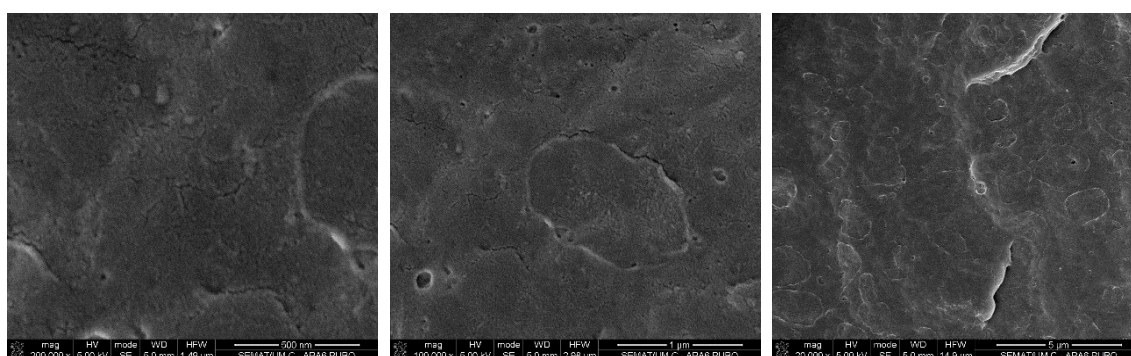
### 3.3.2. MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO

As análises de microscopia eletrónica de varrimento (SEM), além de complementar a análise granulométrica, permitem avaliar a porosidade das MCC, a eventual presença de agregados formados e a forma das cargas no seu estado puro, quando dispersas na matriz polimérica e após a moldação por compressão.

Na **Figura 3.22** observa-se a morfologia das microestruturas de APA6 a várias ampliações. A **Figura 3.23** mostra o resultado da análise SEM à APA6 após moldação por compressão.



**Figura 3.22:** Imagens obtidas por SEM de MCC vazias de APA6.



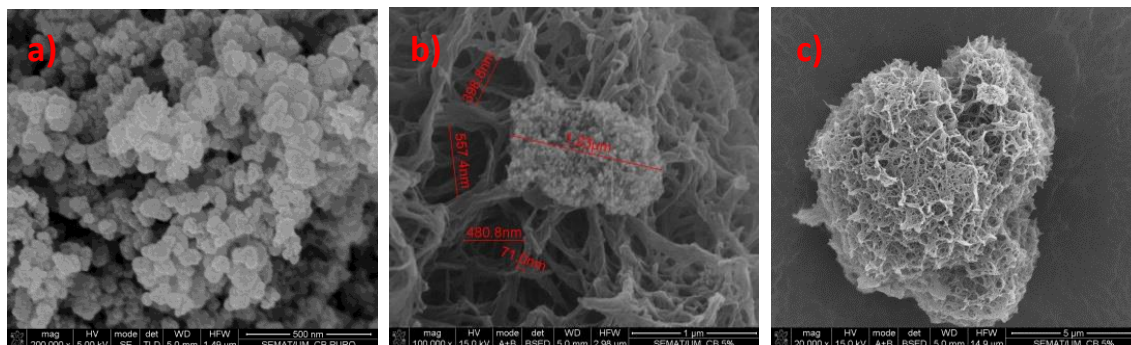
**Figura 3.23:** Imagens obtidas por SEM de APA6 após moldação por compressão.

A partir destas imagens observa-se que as MCC de APA6 vazias obtidas são estruturas altamente porosas do tipo *scaffold*, cujos tamanhos dos poros podem variar bastante como demonstrado nas imagens, entre 38-280 *nm*. Verifica-se que as estruturas se aproximam de uma forma esférica, como mostraram os resultados no estudo granulométrico.

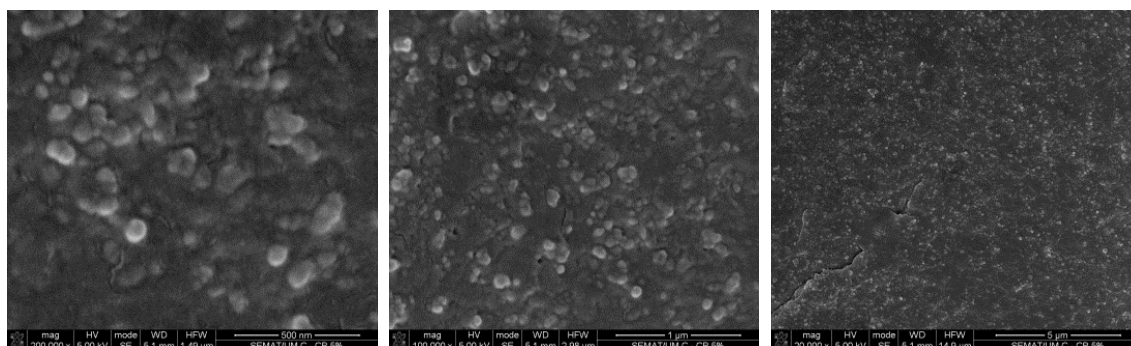
A existência de aglomerados compostos por várias esferas unidas deve-se ao facto de o sistema catalítico ser adicionado em duas partes, acabando por existir duas polymerizações: a primeira polymerização ocorre aquando da adição da primeira parte do sistema catalítico e, ao adicionar a restante quantidade de iniciador e catalisador, a

segunda polimerização pode consumir-se em volta de microestruturas já formadas. Assim, o resultado é a junção de várias MCC de APA6.

Procedendo à análise das MCC e respetivos compósitos de APA6/alótropo de carbono, a **Figura 3.24** mostra o aspeto do CB antes da adição à matriz polimérica e após a reação de polimerização, o material em pó APA6/CB 10. A **Figura 3.25** mostra o resultado após a moldação por compressão do respetivo compósito.



**Figura 3.24:** À esquerda (a): SEM do CB no estado puro. Ao centro (b) e à direita (c): SEM de MCC de APA6/CB 10.

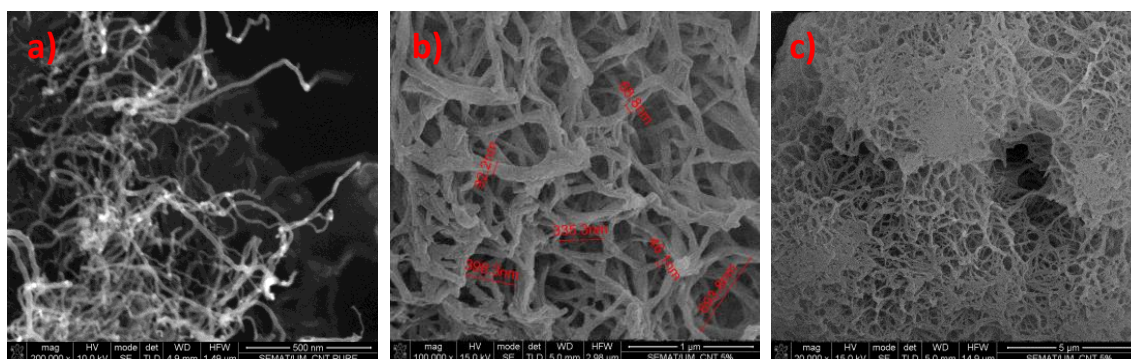


**Figura 3.25:** SEM do compósito APA6/CB 10.

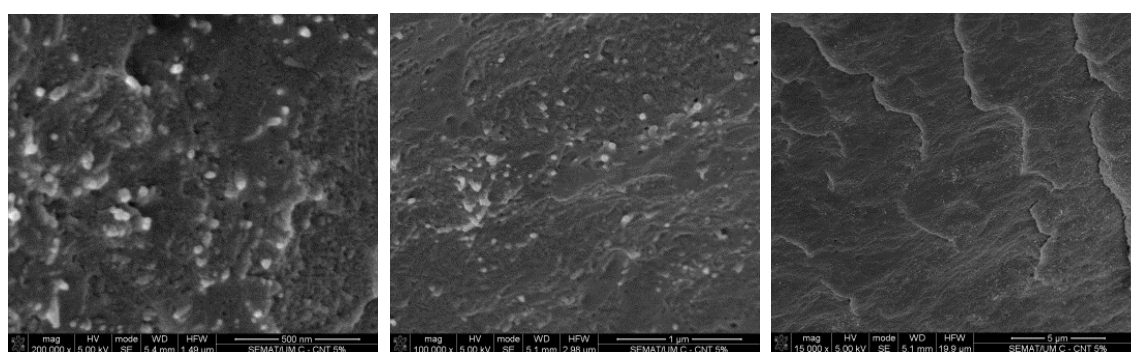
Verifica-se que com a introdução de CB, obtiveram-se MCC de maior porosidade em relação à APA6. Os arranjos micrométricos das esferas de CB mantêm-se após a polimerização na superfície de algumas MCC (**Fig. 3.24 b**). Nas placas moldadas (**Fig. 3.25**) verifica-se a boa dispersão nanométrica da carga na matriz polimérica e que o método da polimerização utilizado não destrói a estrutura do CB – esferas de 80-100 nm que estão em contacto.



Relativamente ao material APA6/CNT 10, a **Figura 3.26** mostra o aspeto dos CNTs antes da adição à matriz polimérica e após a reação de polimerização, o material em pó APA6/CNT 10. A **Figura 3.27** mostra o resultado após a moldação por compressão do respetivo compósito.



**Figura 3.26:** À esquerda (a): SEM dos CNTs no estado puro. Ao centro (b) e à direita (c): SEM de MCC de APA6/CNT 10.

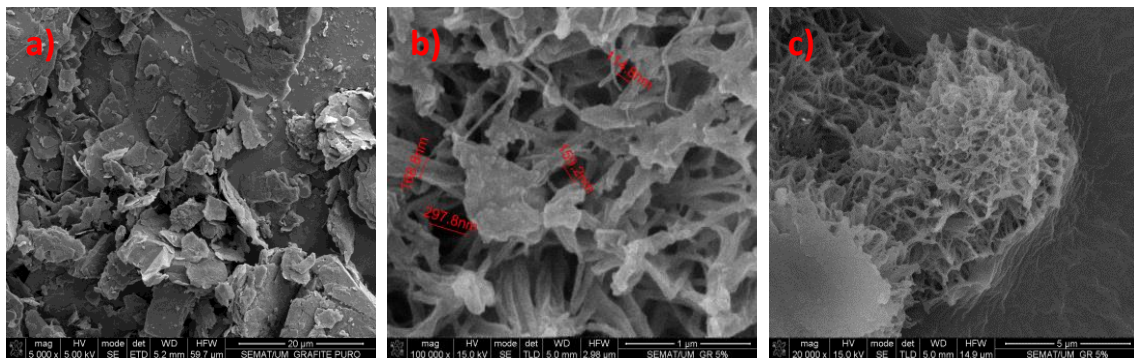


**Figura 3.27:** SEM do compósito APA6/CNT 10.

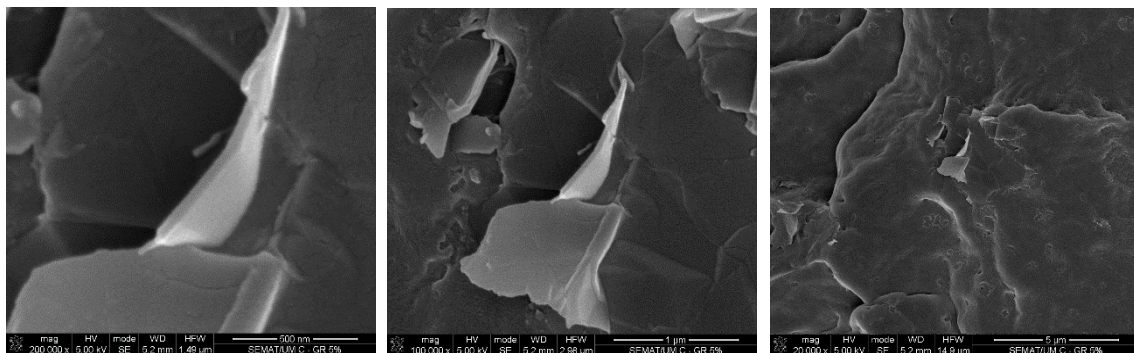
Os CNTs no seu estado puro apresentam uma forma emaranhada e com um comprimento considerável (**Fig. 3.26 a**). Como tal, a porosidade das microestruturas varia de acordo com a forma como as cargas ficaram dispostas nos núcleos das cápsulas, da intensidade das ligações que estabelecem entre si e do seu grau de dispersão na matriz polimérica. Contudo, o diâmetro dos poros mantém-se inferior a  $1 \mu\text{m}$  (**Fig. 3.26 b**), sendo uma característica global nas microcápsulas bastante porosas (**Fig. 3.26 c**). Estes fatores influenciam o compósito após a moldação (**Fig. 3.27**), pois nas imagens SEM observa-se que existem zonas com núcleos isolados em relação a outras em que os núcleos parecem estabelecer ligação entre si, aspeto que contribui

para a formação de uma rede condutora de eletricidade, de acordo com a teoria da percolação.

Em relação ao material APA6/GR 10, a **Figura 3.28** mostra o aspeto da GR antes da adição à matriz polimérica e após a reação de polimerização, o material em pó APA6/GR 10. A **Figura 3.29** mostra o resultado após a moldação por compressão do respetivo compósito.



**Figura 3.28:** À esquerda (a): SEM da GR no estado puro. Ao centro (b) e à direita (c): SEM de MCC de APA6/GR 10.

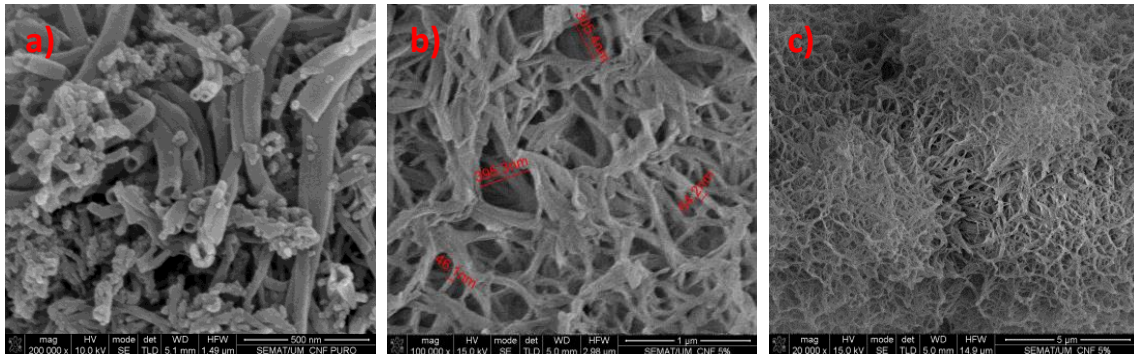


**Figura 3.29:** SEM do compósito APA6/GR 10.

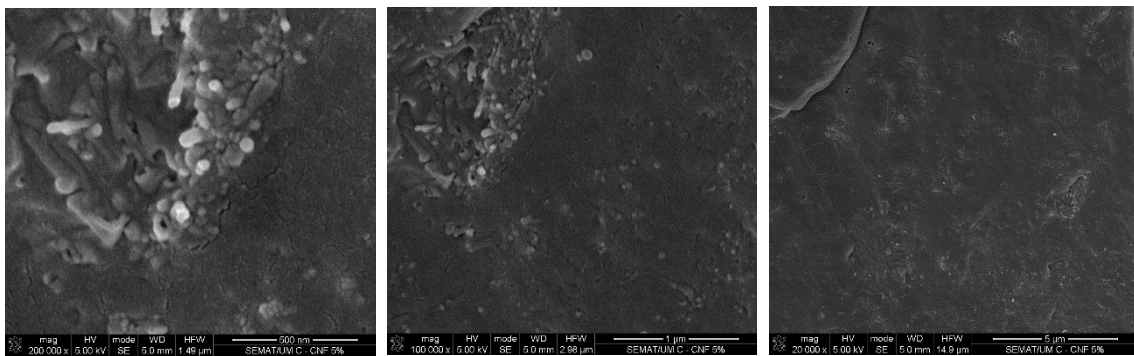
No SEM da GR no seu estado puro é bem perceptível a estrutura lamelar desta carga. Esta forma bidimensional mantém-se inalterável após reação de polimerização, mas sem impedir a formação de microestruturas porosas, e após a moldação por compressão, como é visível nas imagens acima.

No que diz respeito ao material APA6/CNF 10, a **Figura 3.30** mostra o aspeto das CNFs antes da adição à matriz polimérica e após a reação de polimerização, o material

em pó APA6/CNF 10. A **Figura 3.31** mostra o resultado após a moldação por compressão do respectivo compósito.



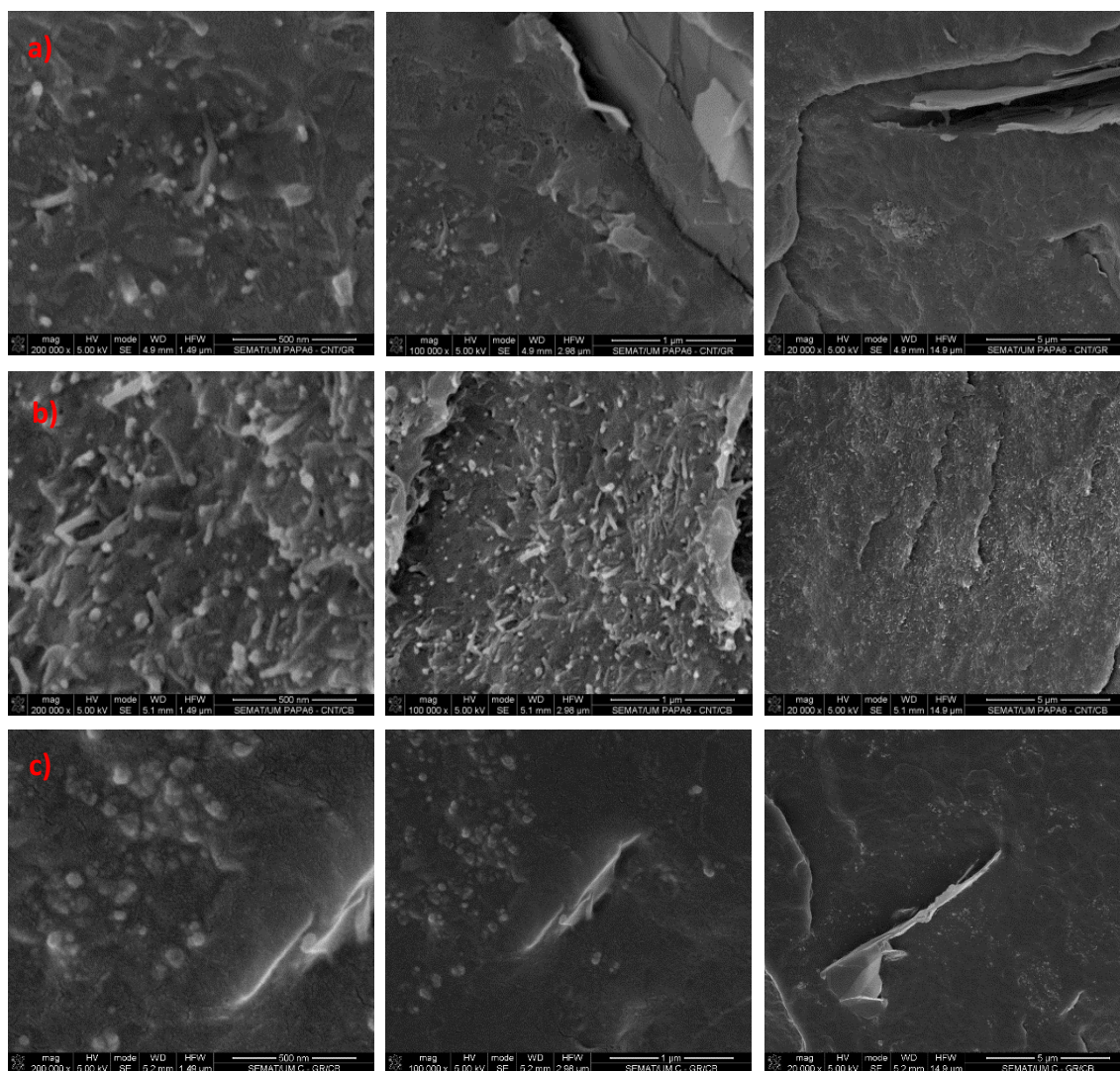
**Figura 3.30:** À esquerda (a): SEM das CNFs no estado puro. Ao centro (b) e à direita (c): SEM de MCC de APA6/CNF 10.



**Figura 3.31:** SEM do compósito APA6/CNF 10.

As CNFs no seu estado puro apresentam uma estrutura tubular, como é visível na imagem do SEM resultante (**Fig. 3.30 a**). O material em pó obtido, aparentemente, tem uma porosidade idêntica à APA6. Tal como os CNTs, as CNFs têm tendência a emaranhar-se entre si, resultando zonas com mais aglomerados em relação a outras. É de esperar que este fator influenciará as propriedades físicas, mecânicas, elétricas, entre outras.

Por fim, na **Figura 3.32** estão apresentadas as imagens obtidas por SEM dos compósitos APA6/CNT-GR, APA6/CNT-CB e APA6/GR-CB, por esta ordem, de forma a avaliar o resultado da mistura de APA6/alótropos de carbono.



**Figura 3.32:** Imagens obtidas por SEM dos compósitos resultantes da mistura de alótropos de carbono. De cima para baixo: a) APA6/CNT-GR; b) APA6/CNT-CB; c) APA6/GR-CB.

Nos compósitos em que são utilizados CNTs observa-se que estes parecem estabelecer ligação entre si, dada a proximidade a que se encontram uns em relação aos outros. Como referido anteriormente, este fator poderá contribuir para a formação de uma rede condutora de eletricidade.

Por outro lado, na mistura APA6/GR-CB, as partículas de CB parecem constituir zonas isoladas, não apresentam a mesma boa dispersão quando comparado com o material APA6/CB. A GR mantém o mesmo comportamento como expresso anteriormente.

### 3.3.3. VISCOSIMETRIA CAPILAR

Com base no procedimento enunciado no capítulo anterior (2.4.3) determinou-se a massa molecular média,  $\bar{M}_v$ , das MCC vazias de APA6 e de APA6/CB6 e de quatro PA6 hidrolíticas produzidas na indústria, BASF - Alemanha (PA6-I1, PA6-I2, PA6-I3, PA6-I4), com o intuito de mostrar que o método inovador de síntese de MCC de APA6 utilizado permite obter materiais com  $\bar{M}_v$  semelhantes a materiais formulados industrialmente. Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 3.3**.

**Tabela 3.3:** Resultados obtidos na determinação da  $\bar{M}_v$

Amostra	$t_{\text{médio}}, \text{s}$	$\eta_{sp}$	$m, \text{g}$	$C, \text{g/dl}$	$[\eta]$	$\bar{M}_v$
APA6	130.46	0.2016	0.0402	0.1608	1.130	3.31E+04
APA6/CB6	138.95	0.2799	0.0484	0.1936	1.235	3.74E+04
PA6-I1	139.84	0.2180	0.0381	0.1524	1.228	3.71E+04
PA6-I2	140.56	0.2250	0.0368	0.1472	1.279	3.92E+04
PA6-I3	135.39	0.1800	0.0386	0.1544	1.079	3.12E+04
PA6-I4	139.83	0.2180	0.0328	0.1312	1.354	4.23E+04

De acordo com os dados da **Tabela 3.3** verifica-se que as amostras analisadas têm massas moleculares com a mesma ordem de grandeza.

No caso de APA6/CB6, a carga não influencia a  $\bar{M}_v$  do material, uma vez que esta não se dissolve no solvente utilizado na reação de polimerização. Este facto foi de imediato comprovado na preparação da amostra para o ensaio, pois a carga precipitou da solução de ácido sulfúrico.

Quanto às amostras de PA6 obtidas industrialmente, os seus valores de  $\bar{M}_v$  são típicos de uma PA6 hidrolítica de alta resistência mecânica destinada à extrusão. É de

esperar que as amostras moldadas obtidas das MCC vazias e com alótropos de carbono apresentem boas propriedades mecânicas comparáveis com as de marcas industriais.

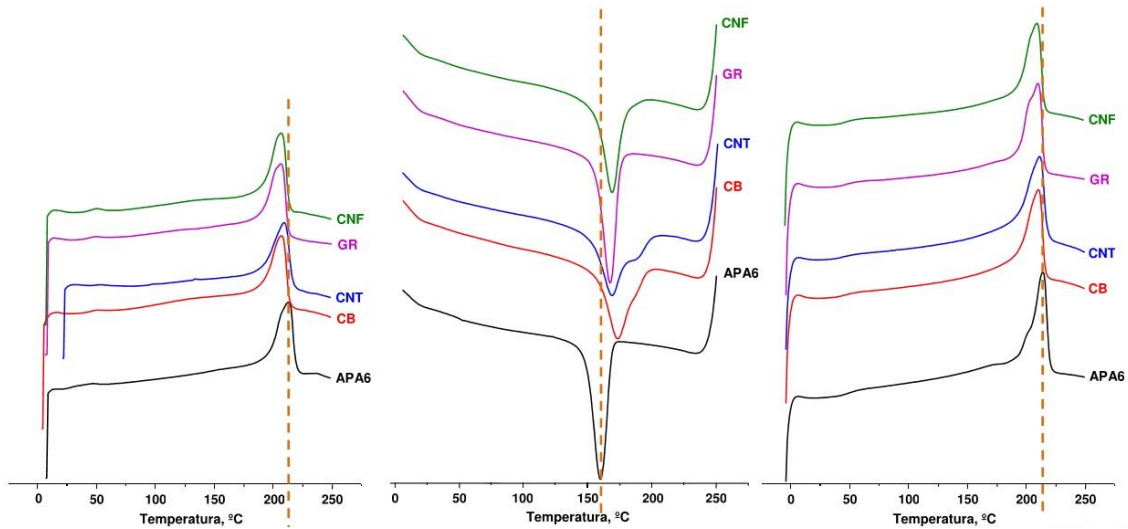
### 3.4. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

#### 3.4.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO

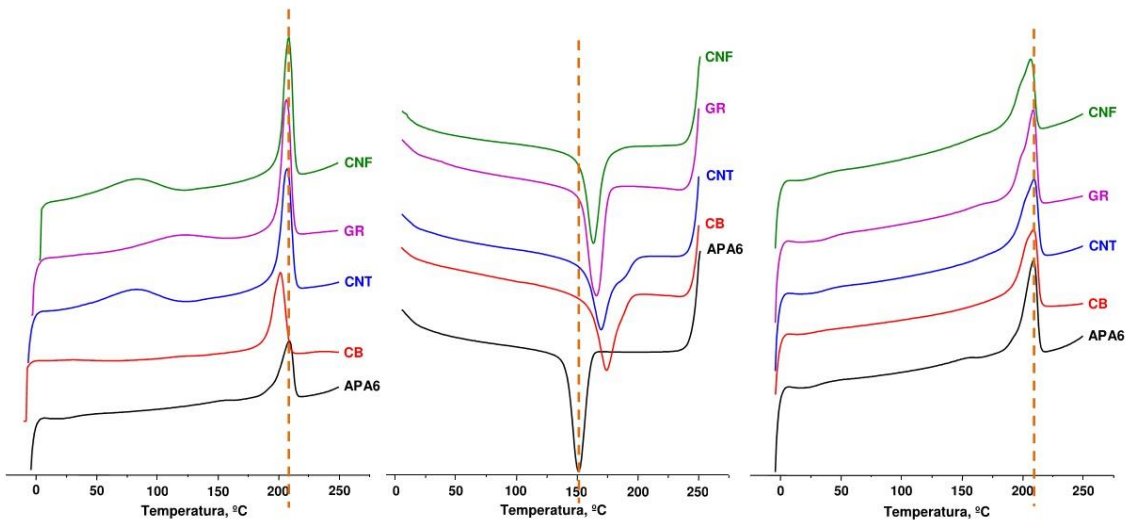
A PA6 é um polímero semi-cristalino com duas formas cristalinas: a forma  $\alpha$ , monoclinica, e a forma  $\gamma$ , pseudo-ortorrômbica. A forma cristalina  $\alpha$  caracteriza-se pelos planos cristalinos, em que as cadeias poliméricas são antiparalelas. Ao contrário desta, a forma  $\gamma$  é formada por cadeias paralelas. Normalmente, estas duas formas cristalinas coexistem, sendo uma predominante em relação à outra.[6], [7] A predominância de uma das formas polimórficas depende das condições de obtenção das amostras, como da temperatura de cristalização,  $T_c$ , de forças externas aplicadas, da presença de humidade ou do uso de cargas. Enquanto a forma  $\alpha$  apresenta uma estrutura cristalina mais organizada, resultado de um arrefecimento lento ou de temperaturas de cristalização mais elevadas, o aparecimento da forma  $\gamma$  deve-se a um arrefecimento mais brusco ou a uma menor temperatura de cristalização.[6], [7]

Como tal, além dos parâmetros que a realização de um ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) permite determinar, já mencionados no capítulo anterior (2.5.1.), será analisada a predominância das formas cristalinas  $\alpha$  ou  $\gamma$  na APA6 e nos compósitos estudados.

Nas **Figura 3.33** e **Figura 3.34** estão apresentados os termogramas resultantes das análises DSC realizadas às MCC de APA6 e APA6/alótropo de carbono com 6% de carga e respetivos compósitos. Nas **Tabelas 3.4-3.6** são apresentados os resultados numéricos obtidos para os vários parâmetros atrás enunciados.



**Figura 3.33:** Resultados DSC das MCC de APA6/alótropo de carbono com 6% de carga. Da esquerda para a direita: primeiro varrimento, cristalização e segundo varrimento.



**Figura 3.34:** Resultados DSC dos compósitos de APA6/alótropo de carbono com 6% de carga. Da esquerda para a direita: primeiro varrimento, cristalização e segundo varrimento.

No primeiro varrimento, a temperatura de fusão,  $T_f$ , da APA6, quer em pó, quer após a moldação por compressão, é a mais elevada em relação aos materiais APA6/alótropo de carbono. Verifica-se o mesmo no segundo varrimento, podendo os valores exatos ser consultados na **Tabela 3.4**.

**Tabela 3.4:** Entalpias e temperaturas de fusão – primeiro e segundo varrimentos.

Amostra	Primeiro varrimento		Segundo varrimento		
	$\Delta H_f, \text{J/g}$	$T_f, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f, \text{J/g}$	$T_f, ^\circ\text{C}$	
APA6	MCC	66.5	211.3	39.2	208.7
	Moldada	46.0	212.8	41.4	214.0
APA6/CB 6	MCC	54.9	201.2	46.7	208.7
	Compósito	52.5	206.9	52.5	210.1
APA6/CNT 6	MCC	74.8	207.0	43.8	209.2
	Compósito	50.3	209.3	50.3	209.3
APA6/GR 6	MCC	72.1	206.1	43.3	208.4
	Compósito	54.7	206.6	51.0	209.7
APA6/CNF 6	MCC	72.5	208.2	37.0	206.4
	Compósito	55.4	206.6	50.9	209.4

O segundo varrimento, que ocorre após o arrefecimento, revela a existência das duas fases cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$  da APA6 em algumas das amostras estudadas, na forma de pó ou após a moldação por compressão.

Neste varrimento, um pequeno pico de fusão, provavelmente indicando um fenómeno de recristalização, é observado a temperaturas próximas dos 200°C. Este pico de fusão surge de forma evidente nas amostras de material em pó de APA6/GR6 e de APA6/CNF6 e nas amostras moldadas de APA6 e de APA6/GR6.

O único pico de fusão no primeiro varrimento pode ser atribuído à forma cristalina  $\alpha$ .

No segundo varrimento, onde o processo de fusão é mais complexo, o pico de fusão principal, a temperatura mais alta, é relativo à forma  $\alpha$ , enquanto o pequeno pico de fusão, a temperatura mais baixa, presente em algumas das amostras diz respeito à forma  $\gamma$ .

A temperatura de cristalização,  $T_c$ , para qualquer um dos materiais estudados é superior à da matriz polimérica, sejam MCC ou compósitos moldados. Isto indica que a incorporação de partículas de alótropos de carbono influencia e incita a cristalização do material, agindo, provavelmente, como núcleos de cristalização.



É de realçar as diferenças na fusão/recristalização do material em pó APA6/CB6 e no respetivo compósito. Em ambos os casos apresentam uma  $T_c$  superior à dos restantes materiais e bem mais elevada em relação à APA6.

**Tabela 3.5:** Entalpias e temperaturas de cristalização – primeiro varrimento.

Amostra		$\Delta H_c, \text{J/g}$	$T_c, ^\circ\text{C}$
APA6	MCC	50.5	151.1
	Moldada	56.3	159.8
APA6/CB 6	MCC	50.3	174.3
	Compósito	54.9	173.3
APA6/CNT 6	MCC	50.3	169.7
	Compósito	47.6	168.8
APA6/GR 6	MCC	54.3	165.8
	Compósito	56.5	167.4
APA6/CNF 6	MCC	48.3	163.3
	Compósito	55.0	169.0

Ainda acerca do segundo varrimento, verifica-se que a  $T_f$  de todas as amostras analisadas aumenta em relação à  $T_f$  dos mesmos no primeiro varrimento. Devido à cristalização já ocorrida no primeiro varrimento, a tendência é a formação de estruturas cristalinas mais perfeitas.

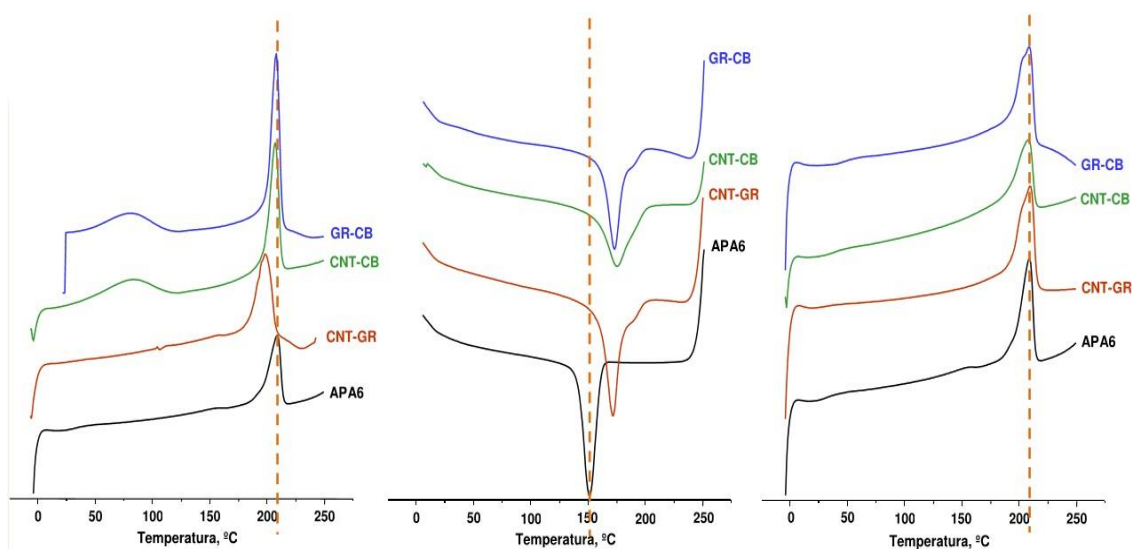
A determinação do grau de cristalinidade efetuou-se de acordo com a **Equação 2.6.** expressa no capítulo anterior. Os resultados estão apresentados na **Tabela 3.6.**

Ao preparar sistemas com os alótropos CB, CNT e GR, o grau de cristalinidade aumenta em relação à matriz aniónica pura, sendo mais elevado nas amostras de APA6/CB 6, como evidenciado acima devido à sua maior  $T_c$  em relação aos restantes materiais.

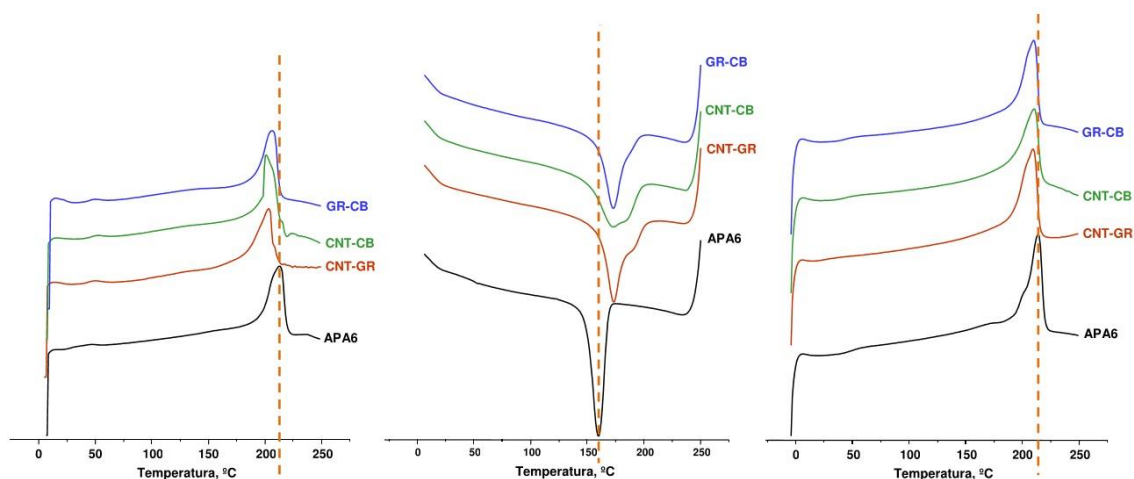
**Tabela 3.6:** Características da estrutura cristalina das MCC de APA6/alótropo de carbono e dos respectivos compósitos – segundo varrimento.

Amostra		$\Delta H_f, \text{J/g}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\chi_c, \%$
APA6	MCC	39.2	34.4	20.6
	Moldada	41.4	46.8	21.8
APA6/CB 6	MCC	46.7	37.4	26.2
	Compósito	52.5	42.9	29.5
APA6/CNT 6	MCC	43.8	33.2	24.4
	Compósito	50.3	45.8	28.1
APA6/GR 6	MCC	43.3	42.9	24.7
	Compósito	51.0	45.5	28.7
APA6/CNF 6	MCC	37.0	29.2	20.7
	Compósito	50.9	45.8	28.5

No que diz respeito às misturas de alótropos de carbono, nas **Figura 3.35** e **Figura 3.36** estão apresentados os termogramas resultantes das análises DSC realizadas às MCC de APA6/mistura de alótropos de carbono e aos respectivos compósitos. Nas **Tabelas 3.7-3.9** são apresentados os resultados numéricos obtidos para os vários parâmetros atrás enunciados.



**Figura 3.35:** Resultados DSC das MCC de APA6/mistura de alótropos de carbono. Da esquerda para a direita: primeiro varrimento, cristalização e segundo varrimento.



**Figura 3.36:** Resultados DSC dos compósitos de APA6/mistura de alótropos de carbono. Da esquerda para a direita: primeiro varrimento, cristalização e segundo varrimento.

No primeiro varrimento, a  $T_f$  da APA6, quer na forma de MCC, quer na forma moldada, é mais elevada em relação aos compósitos de APA6/mistura de alótropos de carbono.

No segundo varrimento, ao contrário do que aconteceu nos casos anteriores, a  $T_f$  das amostras de APA6/mistura de alótropos de carbono mantém-se bastante próxima da  $T_f$  da APA6, mas sem ultrapassar este valor.

**Tabela 3.7:** Entalpias e temperaturas de fusão – Primeiro e segundo varrimentos.

Amostra	Primeiro varrimento		Segundo varrimento		
	$\Delta H_f, \text{J/g}$	$T_f, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f, \text{J/g}$	$T_f, ^\circ\text{C}$	
APA6	MCC	66.5	211.3	39.2	208.7
	Moldada	46.0	212.8	41.4	214.0
APA6/CNT-GR	MCC	61.5	198.0	52.5	209.6
	Compósito	44.5	203.1	54.3	209.3
APA6/CNT-CB	MCC	58.6	206.9	37.4	207.9
	Compósito	58.1	200.9	49.2	210.3
APA6/GR-CB	MCC	78.6	207.9	50.7	208.7
	Compósito	50.9	206.3	50.3	209.9

Com a mistura de alótropos de carbono também no segundo varrimento surgem duas fases cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$  da APA6 em algumas das amostras, sob a forma de pó ou enquanto compósito.

Tal como nos casos anteriores, neste varrimento surge um pequeno pico de fusão a temperaturas próximas dos 200°C relativo à forma  $\gamma$ . Este pico de fusão sobrevém nas amostras de material em pó de APA6/CNT-GR e de APA6/GR-CB. Com os respetivos compósitos destas amostras, este pico de fusão não é tão evidente mas parece querer realçar-se em relação à mistura de APA6/CNT-CB.

A temperatura de cristalização,  $T_c$ , para qualquer uma das misturas é superior à da matriz polimérica, sejam MCC ou compósitos moldados. Uma vez mais, prova-se que incorporação de alótropos de carbono promove a cristalização do material, mesmo quando diferentes cargas são misturadas.

**Tabela 3.8:** Entalpias e temperaturas de cristalização – primeiro varrimento.

Amostra		$\Delta H_c, J/g$	$T_c, ^\circ C$
APA6	MCC	50.5	151.1
	Moldada	56.3	159.8
APA6/CNT-GR	MCC	57.4	171.4
	Compósito	50.5	173.3
APA6/CNT-CB	MCC	46.7	171.4
	Compósito	45.6	173.0
APA6/GR-CB	MCC	48.8	172.9
	Compósito	52.6	172.9

Com temperaturas de cristalização tão elevadas, há uma clara predominância da fase  $\alpha$  na estrutura cristalina destes materiais resultantes da mistura de alótropos de carbono.

O grau de cristalinidade foi calculado para cada um dos casos, estando os resultados apresentados na **Tabela 3.9**.

**Tabela 3.9:** Características da estrutura cristalina das MCC de APA6/mistura de alótropos de carbono e dos respetivos compósitos – segundo varrimento.

Amostra		$\Delta H_f, \text{J/g}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\chi_c, \%$
APA6	MCC	39.2	34.4	20.6
	Moldada	41.4	46.8	21.8
APA6/CNT-GR	MCC	52.5	51.4	30.5
	Compósito	54.3	47.2	31.6
APA6/CNT-CB	MCC	37.4	41.5	21.8
	Compósito	49.2	42.3	28.7
APA6/GR-CB	MCC	50.7	44.1	29.5
	Compósito	50.3	42.6	29.3

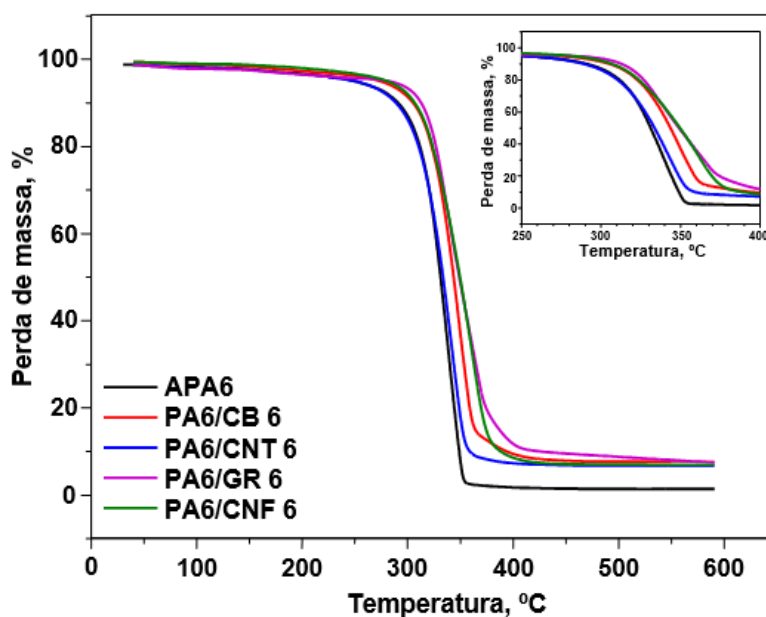
A mistura de alótropos de carbono com APA6 permitiu obter materiais com uma  $T_c$  bastante elevada, aumentando assim o grau de cristalinidade,  $\chi_c$ , em relação à matriz polimérica. Com a mistura de APA6/CNT-GR obteve-se um maior  $\chi_c$  em relação às restantes misturas.

### 3.4.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

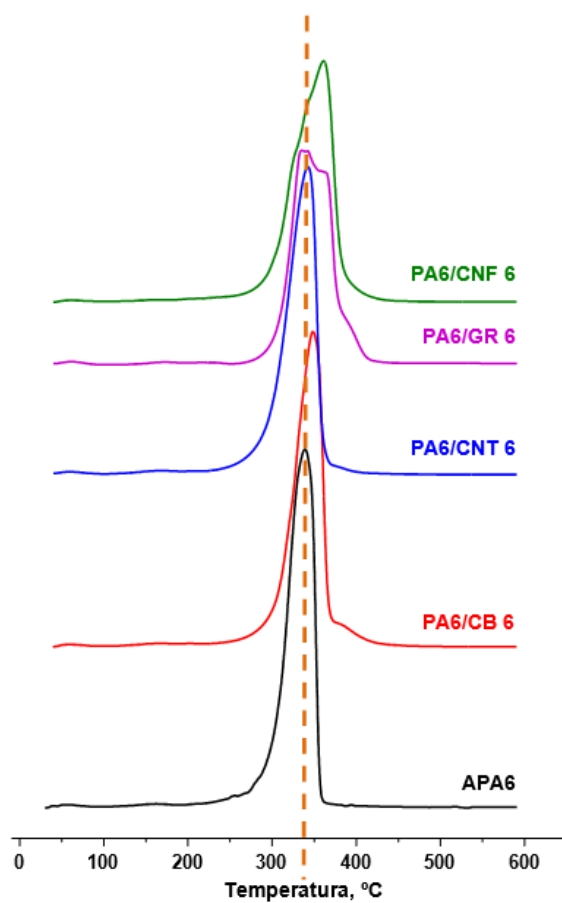
A importância de realização de uma análise termogravimétrica (TGA) neste trabalho deve-se ao facto de o processo de polimerização ocorrer na presença de um iniciador e ativador, havendo necessidade de controlar a degradação térmica. Além disto, pretende-se conhecer as quantidades reais de cargas constituintes dos produtos em pó, avaliando assim a eficácia do método inovador de síntese de MCC de APA6 contendo nos seus núcleos alótropos de carbono.

A análise dos resultados será subdividida em três grupos: *i)* APA6/alótropo de carbono com 6% de carga; *ii)* APA6/CNT com diferentes quantidades de carga; *iii)* APA6/mistura de alótropos de carbono.

As **Figura 3.37** e **Figura 3.38** ilustram, respetivamente, as curvas integrais e a curvas da primeira derivada das MCC de APA6/alótropo de carbono com 6% de carga.



**Figura 3.37:** Curva integral do TGA, em atmosfera de N<sub>2</sub>, da APA6 e de APA6/alótropos de carbono com 6% de carga.



**Figura 3.38:** Curva da primeira derivada do TGA, em atmosfera de N<sub>2</sub>, da APA6 e de APA6/alótropos de carbono com 6% de carga.

As curvas termogravimétricas mostram que as perdas mássicas iniciam a temperaturas acima dos 300°C, temperaturas superiores à temperatura de fusão da matriz polimérica, aspeto importante num ciclo de processamento e na definição da temperatura de serviço de um produto. Nesta gama de temperaturas ocorrem as perdas de massa. Em comparação à matriz polimérica, constata-se que os materiais de APA6/alótropo de carbono apresentam uma taxa de degradação mais lenta.

A quantidade de resíduo final da APA6 a 600°C é de 1.37%. Este valor é subtraído ao resíduo final dos produtos de APA6/alótropo de carbono, obtendo-se a quantidade de carga real inserida na matriz polimérica para cada um dos compósitos. A quantidade de carga real varia entre 5.33-6.26%.

Na **Tabela 3.10** estão apresentados os resultados numéricos obtidos no TGA realizado com as amostras de APA6/alótropo de carbono com 6% de carga.

**Tabela 3.10:** Resultados numéricos do TGA da APA6 e de APA6/alótropo de carbono.

Amostra	Carga teórica, %	$T_{1deg}, ^\circ C$	$T_{degm\acute{a}x}, ^\circ C$	$v_{degm\acute{a}x}, \%/^\circ C$	Perda de massa, %	Resíduo final, %	Carga real, %
APA6	-	295.4	339.3	2.34	67.2	1.37	-
APA6/CB		307.1	348.6	2.05	59.4	7.63	6.26
APA6/CNT		292.8	342.6	2.01	66.3	6.70	5.33
APA6/GR	6	315.5	342.3	1.40	29.4	7.46	6.09
			364.4	1.26	27.9		
APA6/CNF		308.6	361.4	1.57	66.9	6.94	5.57

**Legenda:**  $T_{1deg}, ^\circ C$  – Temperatura de início de degradação (temperatura após 10% de perda de massa);  $T_{degm\acute{a}x}, ^\circ C$  – Temperatura de degradação máxima (temperatura no máximo da primeira derivada);  $v_{degm\acute{a}x}, \%/^\circ C$  – Velocidade máxima de degradação (velocidade no máximo da primeira derivada).

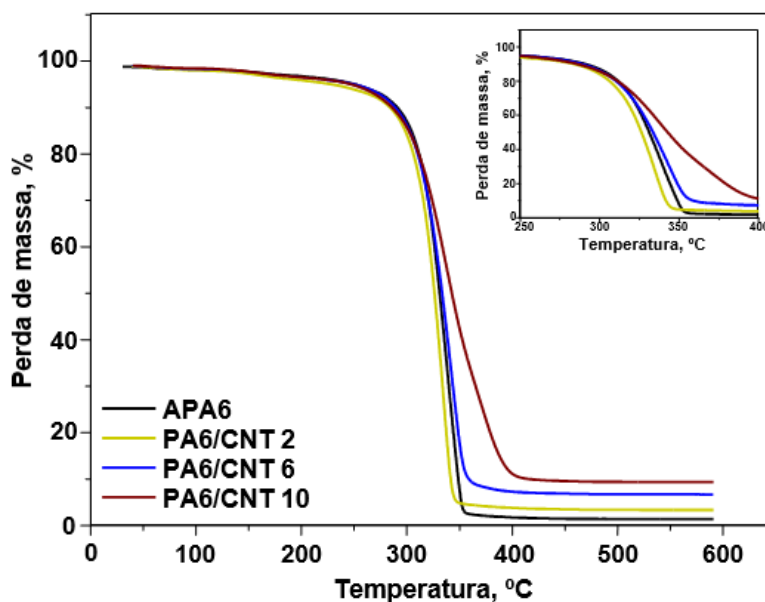
A partir das curvas da primeira derivada, verifica-se que o material APA6/GR tem três processos de degradação, com perdas de massa de 29.4, 39.6 e 68.4%, por esta ordem. Estes acontecimentos podem dever-se à morfologia da GR, uma vez que a sua estrutura lamelar parece aumentar a interação entre com as cadeias poliméricas, aumentando a sua resistência térmica.

As MCC de APA6/CNF também apresentam uma velocidade de degradação baixa, sendo, tal como acontece com APA6/GR, um material termicamente estável devido a uma taxa de degradação mais lenta.

Apesar de os materiais APA6/CB e APA6/CNT não terem uma taxa de degradação tão baixa quanto os APA6/GR e APA6/CNF, há melhorias das suas estabilidades térmicas em relação à matriz polimérica.

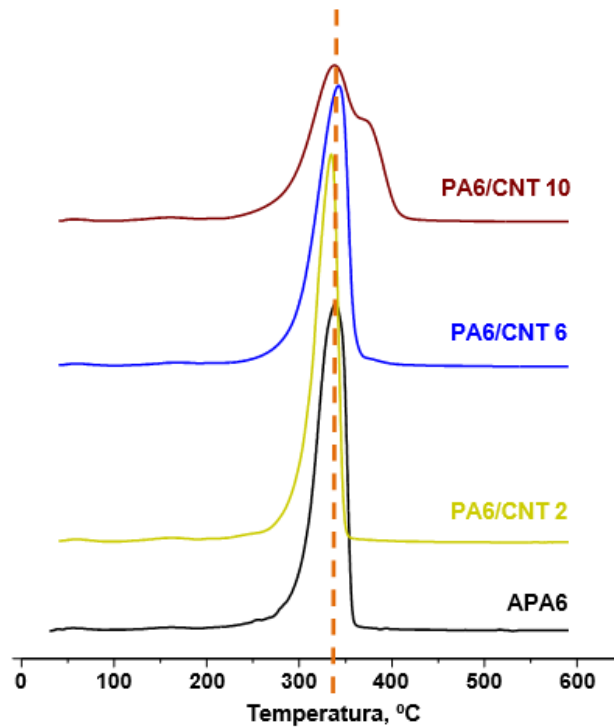
Comprova-se, então, que o ativador e o iniciador da reação não afetam a degradação térmica da APA6. Os alótropos de carbono não desativam nem impedem a reação de polimerização, tornando a taxa de degradação mais lenta.

Para avaliar o efeito da variação da quantidade de carga, todos os produtos de APA6/CNT foram sujeitos ao TGA. As **Figura 3.39** e **Figura 3.40** representam, respetivamente, as curvas integrais e a curvas da primeira derivada de APA6/CNT com 2, 6 e 10% de quantidade de carga.



**Figura 3.39:** Curva integral do TGA, em atmosfera de N<sub>2</sub>, da APA6 e de APA6/CNT com diferentes quantidades de carga.





**Figure 3.40:** Curva da primeira derivada do TGA, em atmosfera de N<sub>2</sub>, da APA6 e de APA6/CNT com diferentes quantidades de carga.

Na **Tabela 3.11** estão apresentados de uma forma detalhada os resultados obtidos nos TGA realizados com as MCC de APA6/CNT com diferentes quantidades de carga.

Como mencionado anteriormente, as perdas mássicas iniciam a temperaturas acima dos 300°C e em comparação à matriz polimérica, os produtos resultantes das sínteses de APA6/CNT apresentam uma taxa de degradação mais lenta. A quantidade de carga real varia entre 1.97-7.99%.

A partir das curvas da primeira derivada, constata-se que a amostra de APA6/CNT 10 tem dois processos de degradação, com perdas de massa de 43.7 e 74.4%, cujas velocidades de degradação são bastante reduzidas em relação a APA6/CNT 2. Isto pode dever-se ao facto de os CNTs, entre outras propriedades físicas, possuírem boa resistência térmica, que se torna mais evidente com o aumento da quantidade de carga.

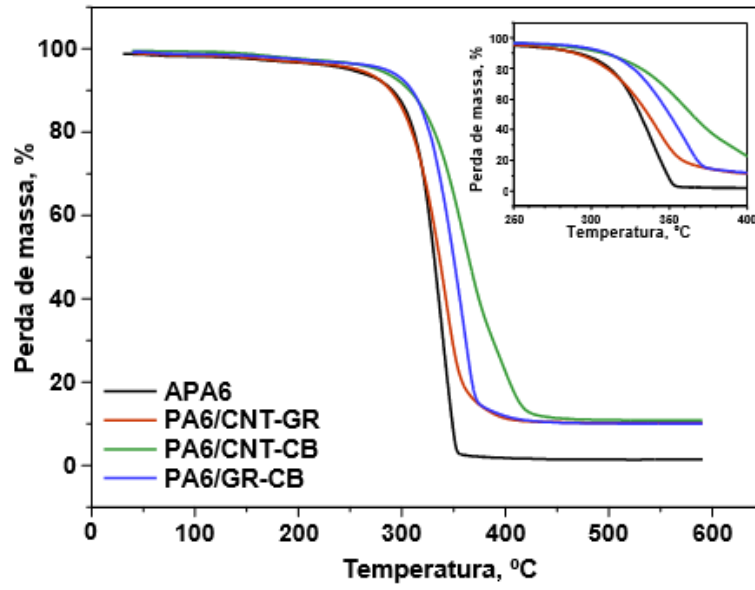
Assim, o aumento da quantidade de carga, além de não impedir o processo de polimerização aniônica, torna a taxa de degradação mais lenta e, conseqüentemente, os materiais de APA6/CNT são termicamente mais estáveis.

**Tabela 3.11:** Resultados numéricos do TGA da APA6 e de APA6/CNT com diferentes quantidades de carga.

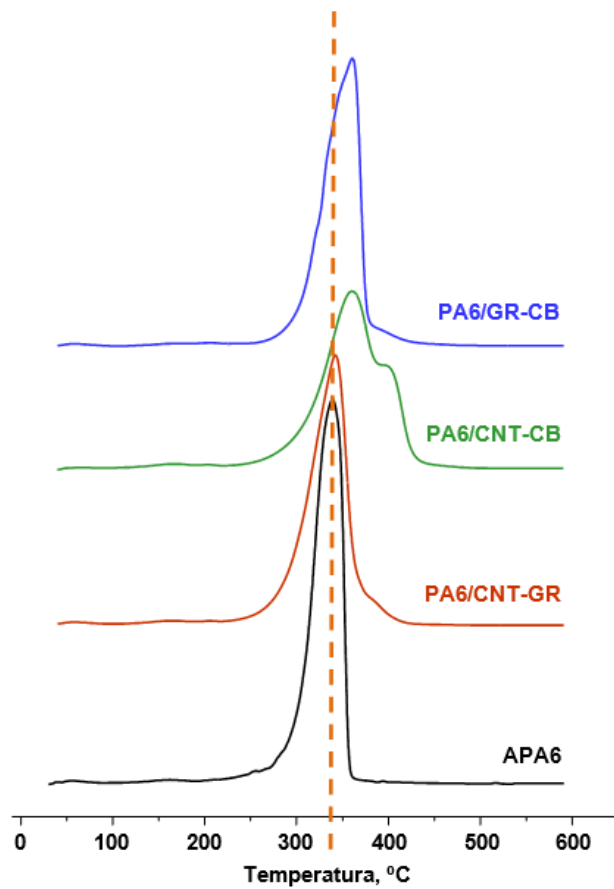
Amostra	Carga teórica, %	$T_{ideg}, ^\circ C$	$T_{degm\acute{a}x}, ^\circ C$	$v_{degm\acute{a}x}, \%/^\circ C$	Perda de massa, %	Resíduo final, %	Carga real, %
APA6	-	295.4	339.3	2.34	67.2	1.37	-
	2	288.5	334.6	2.77	70.5	3.34	1.97
APA6/CNT	6	292.8	342.6	2.01	66.3	6.70	5.33
	10	290.1	338.1 372.7	1.12 0.72	43.7 30.7	9.36	7.99

No que diz respeito aos produtos resultantes da mistura de alótropos de carbono, as **Figura 3.41** e **Figura 3.42** representam, respetivamente, as curvas integrais e a curvas da primeira derivada dos materiais analisados.

Na **Tabela 3.12** estão apresentados de uma forma detalhada os resultados obtidos no TGA realizado com os compósitos de APA6/mistura de alótropos de carbono.



**Figura 3.41:** Curva integral do TGA, em atmosfera de N<sub>2</sub>, das MCC de APA6 e de APA6/mistura de alótropos de carbono.



**Figura 3.42:** Curva da primeira derivada do TGA, em atmosfera de N<sub>2</sub>, da APA6 e dos compósitos de APA6/mistura de alótropos de carbono.

Tal como nos casos anteriores, as perdas mássicas iniciam a temperaturas acima dos 300°C e em comparação à matriz polimérica, a mistura de APA6/alótropos de carbono também permite obter materiais termicamente mais estáveis. A quantidade de carga real varia entre 8.67-9.49%.

O material APA6/CNT-CB tem dois processos de degradação, com perdas de massa de 45.3 e 75.8%, cujas velocidades de degradação são bastante reduzidas em relação às restantes misturas de APA6/alótropos de carbono. Estes dois eventos podem dever-se a uma maior interação entre as partículas de CB e de CNT, o que dificulta a degradação térmica do material. Assim como uma maior influencia dos CNTs em relação ao CB devido às suas melhores propriedades térmicas.

Apesar de as misturas APA6/CNT-GR e APA6/GR-CB possuírem uma taxa de degradação mais elevada, têm maior estabilidade térmica em relação à matriz polimérica.

**Tabela 3.12:** Resultados numéricos do TGA da APA6 e de APA6/mistura de alótropos de carbono.

Amostra	Carga teórica, %	$T_{i\text{deg}}, ^\circ C$	$T_{\text{deg máx}}, ^\circ C$	$v_{\text{deg máx}}, \%/^\circ C$	Perda de massa, %	Resíduo final, %	Carga real, %
APA6	-	295.40	339.3	2.34	67.2	1.37	-
APA6/ CNT-GR		292.57	342.5	1.64	58.8	10.22	8.85
APA6/ CNT-CB	5+5	309.56	360.6 400.2	1.08 0.62	45.3 22.9	10.86	9.49
APA6/ GR-CB		311.86	360.7	1.75	67.3	10.04	8.67

Com estes resultados, demonstra-se que a mistura alótropos torna a taxa de degradação mais lenta e que as condições de reação utilizadas permitem obter materiais com uma resistência térmica considerável, mesmo quando são misturados diferentes alótropos de carbono.

### 3.5. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA – ENSAIO DE TRAÇÃO

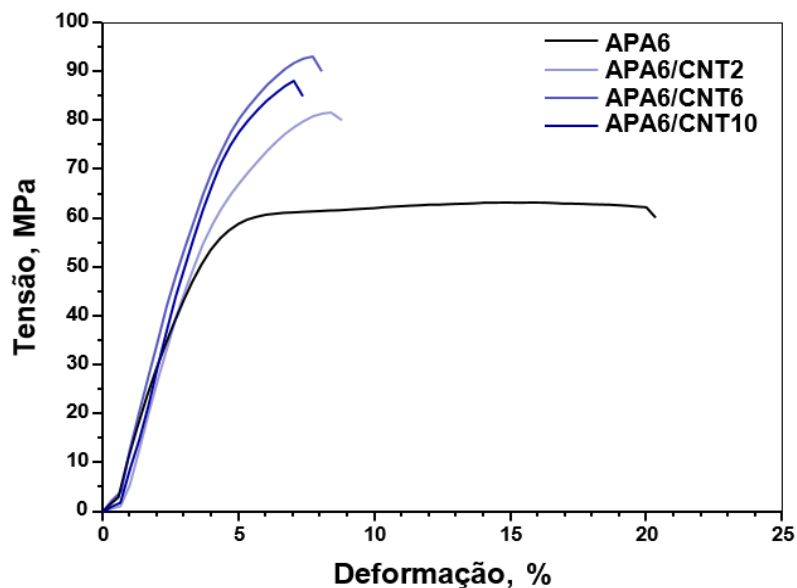
Com este ensaio pretende-se avaliar as melhorias no comportamento à tração dos vários compósitos obtidos quando são incorporadas diferentes quantidades de alótropos de carbono em APA6.

Os resultados médios do ensaio de tração dos compósitos de APA6/alótropo de carbono estão apresentados na **Tabela 3.13**.

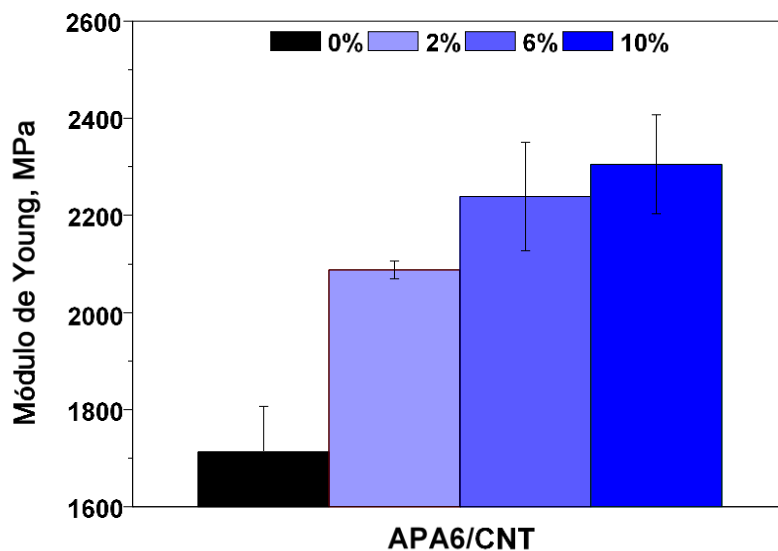
**Tabela 3.13:** Propriedades mecânicas dos compósitos APA6/alótropo de carbono.

Amostra	Reforço, %	Módulo de Young, GPa	FM, %	Tensão de cedência, MPa	FM, %	Deformação na rutura, %
APA6	-	1.72±0.09	-	71.8±4.3	-	19.2±1.5
APA6/CB	2	2.03±0.15	18.0	73.1±3.5	1.81	4.3±0.22
	6	2.27±0.03	32.0	53.3±3.9	-25.8	2.6±0.31
	10	2.37±0.13	37.8	60.0±4.5	-16.4	3.6±0.67
APA6/CNT	2	2.09±0.02	21.5	81.3±1.6	13.2	9.3±1.8
	6	2.24±0.11	30.2	91.3±1.3	27.1	7.3±1.5
	10	2.31±0.10	34.3	87.2±4.9	21.5	6.2±1.3
APA6/GR	2	2.01±0.04	16.9	80.1±1.3	11.6	19.4±2.9
	6	2.30±0.02	33.7	84.7±1.7	18.0	8.6±0.65
	10	2.43±0.08	41.3	76.9±2.6	7.1	6.8±1.3
APA6/CNF	2	2.13±0.04	23.8	74.0±11.5	3.1	5.6±2.0
	6	2.11±0.11	22.7	77.3±4.3	7.7	4.9±0.61
	10	2.14±0.06	24.4	74.4±4.3	3.6	4.3±0.37

Nas **Figura 3.43** e **Figura 3.44** estão ilustradas, respectivamente, as curvas tensão-deformação e a variação do módulo de Young dos compósitos de APA6/CNT com diferentes quantidades de CNTs, como exemplo dos gráficos obtidos no estudo do comportamento mecânico dos compósitos de APA6/alótropo de carbono. Estes materiais mostram melhorias mais significativas no módulo de Young,  $E$ , e na tensão de cedência.



**Figura 3.43:** Curvas tensão-deformação dos compósitos APA6/CNT.



**Figura 3.44:** Módulo de Young dos compósitos APA6/CNT.

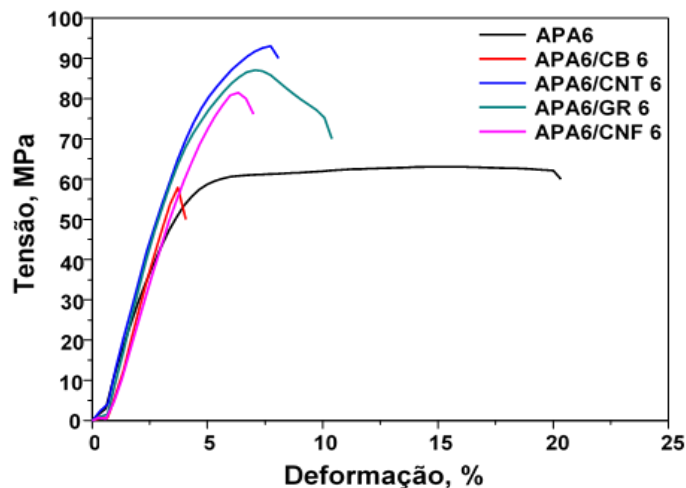
Como indica a **Tabela 3.13**, nos compósitos de APA6/CB, o módulo de Young melhora em relação à APA6, aumentando proporcionalmente com a quantidade de reforço utilizada. Apesar de a tensão de cedência ser maior com a menor quantidade de reforço, a deformação aumenta em relação aos restantes compósitos de APA6/CB. Estes compósitos são menos dúcteis em relação à APA6, sendo a deformação na rutura do compósito APA6/CB 10 quase cinco vezes inferior ao valor da matriz pura. No **Anexo A, Figura 5.1**, estão apresentadas as curvas tensão-deformação dos compósitos APA6/CB.

Ao reforçar a matriz polimérica com CNTs, tal como aconteceu com os compósitos de APA6/CB, o módulo de Young aumenta proporcionalmente com a quantidade de reforço, havendo melhorias estatisticamente significativas (**Fig. 3.44**) em relação à APA6 – superior a 34%. A relação entre a quantidade de CNTs e a tensão de cedência apresenta um valor máximo de 91 MPa com 6% de carga, 27.1% mais elevado em relação à APA6 pura (**Tabela 3.13**). Por outro lado, à medida que aumenta a quantidade de CNTs, os compósitos falham a uma deformação de 6-7%, cerca de menos três vezes que a deformação da matriz pura. Como se vê da **Fig. 3.43**, o patamar de fluxo frio característico para a APA6 pura, não está presente nos compósitos de APA6/CNT 2-10%, o que é típico para compósitos termoplásticos com cargas rígidas.

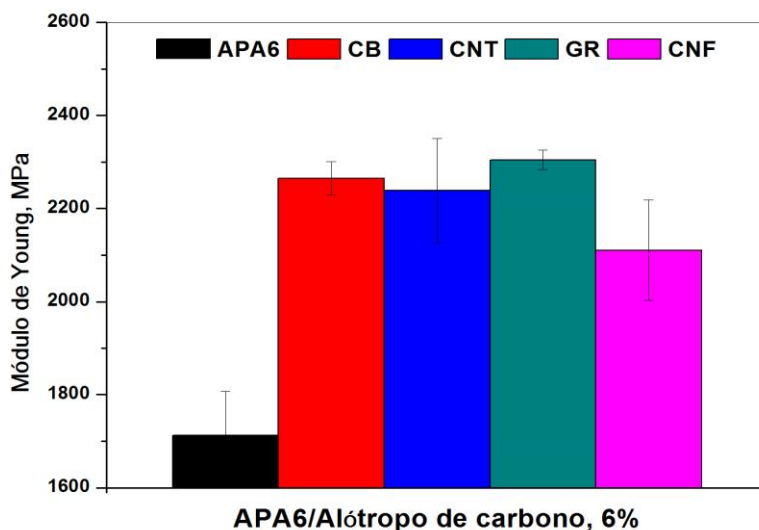
Os compósitos de APA6/GR comportam-se de forma idêntica aos compósitos de APA6/CNT no que diz respeito às alterações provocados pelo aumento da quantidade de reforço (**Tabela 3.13**). No **Anexo A, Figura 5.2**, estão apresentadas as curvas tensão-deformação dos compósitos APA6/GR.

Em relação aos compósitos APA6/CNF só é notável o efeito do aumento de módulo de Young em comparação com a matriz pura, com melhorias superiores a 20% (**Tabela 3.13**). A tensão de cedência dos compósitos mantém-se quase igual à da matriz pura. Como era de esperar, a deformação da rutura nos compósitos APA6/CNF baixou, quatro vezes, sendo as razões as mesmas como no caso de APA6/CNT. No **Anexo A, Figura 5.3**, estão apresentadas as curvas tensão-deformação dos compósitos APA6/CNF.

De forma a analisar diferenças no comportamento à tração entre os diferentes compósitos com a mesma quantidade de reforço, nas **Figura 3.45** e **Figura 3.46** estão ilustradas, respetivamente, as curvas tensão-deformação e a variação do módulo de Young dos compósitos de APA6 com 6% de reforço de carbono.



**Figura 3.45:** Curvas tensão-deformação dos compósitos APA6/alótropo de carbono com 6% de reforço.



**Figura 3.46:** Módulos de Young dos compósitos APA6/alótropo de carbono com 6% de reforço.

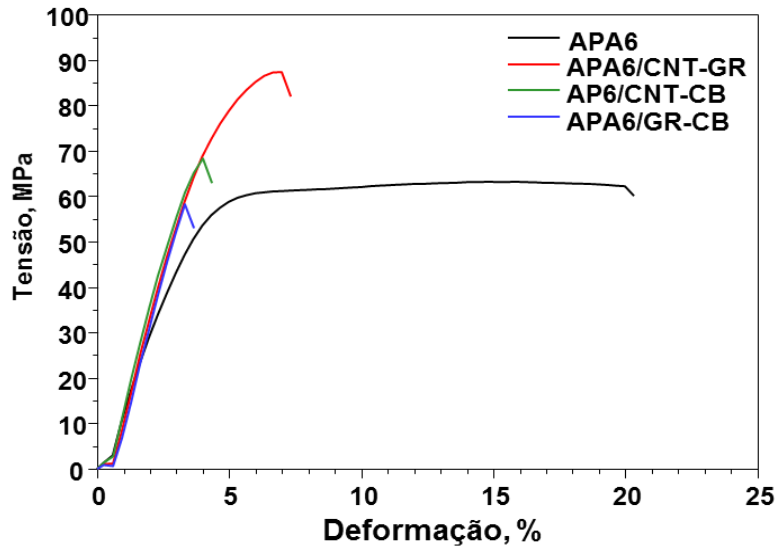


Ao comparar a deformação dos materiais durante o estiramento, verifica-se que a deformação na rutura diminui significativamente em todos os compósitos de forma quase igual (**Figura 3.45**). Em relação à tensão de cedência, à exceção do compósito APA6/CB, verifica-se um aumento expressivo dos valores nos compósitos em relação à APA6. As **Figura 3.45** e **Figura 3.46** sugerem um aumento significativo do módulo de Young dos compósitos. Parece que um parâmetro importante que determina o módulo e a tensão de cedência em tensão dos compósitos APA6/alótropos de carbono é a razão L/D dos reforços. A maior melhoria destas propriedades é registada com CNTs onde a razão L/D é a maior, sendo a distribuição da carga também muito boa (**Fig. 3.26** e **Fig. 3.27** – análises SEM). O reforço CB, que tem partículas quase esféricas com muito boa dispersão (**Fig. 3.25** – análise SEM), aumenta ligeiramente os valores do módulo de Young, mas as tensões finais ficam mais baixas comparativamente às da matriz polimérica. A GR e as CNFs aparentemente atribuem valores intermédios aos compósitos obtidos, sendo que a razão L/D nestas cargas também é intermédia (**Fig. 3.28** e **Fig. 3.30** – análise SEM).

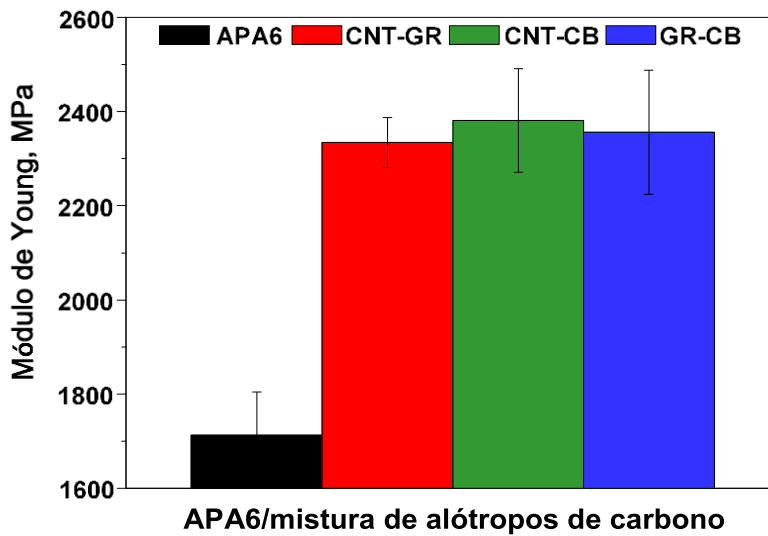
Quanto aos compósitos de APA6/mistura de alótropos de carbono, na **Tabela 3.14** constam os resultados médios do ensaio de tração realizados. Nas **Figura 3.47** e **Figura 3.48** estão ilustradas, respetivamente, as curvas tensão-deformação e a variação do módulo de Young dos compósitos de APA6/mistura de alótropos de carbono.

**Tabela 3.14:** Propriedades mecânicas dos compósitos APA6/mistura de alótropos de carbono.

Amostra	Reforço, %	Módulo de Young, GPa	FM, %	Tensão de cedência, MPa	FM, %	Deformação na rutura, %
APA6	-	1.72±0.09	-	71.8±4.3	-	19.2±1.5
APA6/ CNT-GR		2.33±0.05	35.5	84.9±2.1	18.3	6.3±0.25
APA6/ CNT-CB	5+5	2.38±0.11	38.4	67.3±3.4	-6.3	3.4±0.26
APA6/ GR-CB		2.36±0.13	37.2	59.1±3.9	-17.7	2.9±0.19



**Figura 3.47:** Curvas tensão-deformação dos compósitos APA6/mistura de alótropos de carbono.



**Figura 3.48:** Módulo de Young dos compósitos APA6/mistura de alótropos de carbono.

Com a mistura de alótropos de carbono, tal como referido atrás, a razão L/D influencia positivamente o módulo e a tensão de cedência destes compósitos. A maior melhoria destas propriedades é registada com CNTs onde a razão L/D é a maior, sendo a distribuição da carga também muito boa.

Com os restantes compósitos, apesar de uma menor tensão de cedência em relação à APA6 e APA6/CNT-GR, o regime elástico apresenta um declive mais

acentuado, o que resulta num maior módulo de Young. As baixas deformações mostram o comportamento frágil destes materiais.

Demonstra-se, assim, que a mistura de diferentes alótropos de carbono permite melhorar as propriedades mecânicas da matriz polimérica. Este resultado pode ter importância para uma possível aplicação industrial. Os CNTs são bastante caros e a possibilidade de substituir metade da sua quantidade por um reforço mais barato sem grandes perdas na melhoria das propriedades parece interessante.

Os resultados obtidos no ensaio de tração para todos os compósitos estudados, reforçados com um ou dois alótropos de carbono, confirmam, novamente, que o método de polimerização utilizado permite uma boa dispersão dos reforços na matriz polimérica, mesmo quando utilizada uma maior quantidade de alótropos de carbono – até 10% em massa. Confirma-se a existência de uma boa interface entre a APA6 e os alótropos de carbono nos compósitos moldados sem qualquer funcionalização. Como tal, resultam compósitos termoplásticos híbridos cujas propriedades mecânicas em tensão podem ser customizadas para serem melhores em relação às da matriz APA6.

### 3.6. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

#### 3.6.1. RESISTIVIDADE VOLÚMICA

A obtenção de curvas de intensidade de corrente-voltagem (I-V) permite determinar se os materiais são condutores *ohmicos* e qual o valor da sua condutividade elétrica. A **Figura 3.49** mostra a curva I-V da APA6.

O inverso do declive da reta é a resistência,  $R$ , do material. Calculada a resistência, a resistividade,  $\rho$ , foi determinada a partir da Equação 3.1:

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad (3.1)$$

em que  $A$  e  $d$  são, respetivamente, a área e espessura do eletrodo. A condutividade foi calculada a partir da Equação. 1.3.

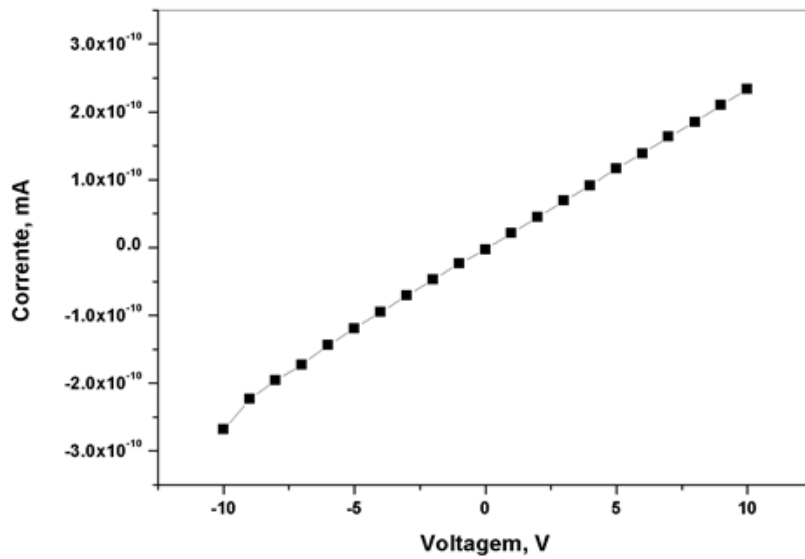


Figura 3.49: Curva I-V da APA6.

Na Figura 3.50 está apresentada a variação da condutividade destes materiais em função da quantidade de carga utilizada.

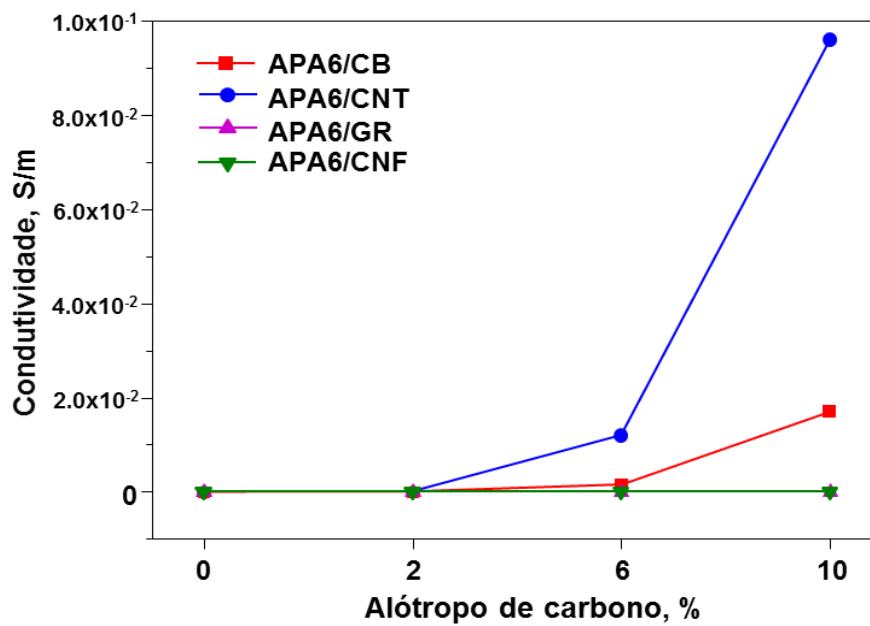


Figura 3.50: Condutividade elétrica dos compósitos APA6/alótropo de carbono com a variação da quantidade de carga.

Na **Tabela 3.15** estão apresentados os resultados das medidas I-V realizadas com todos os compósitos de APA6/alótropo de carbono preparados.

**Tabela 3.15:** Resultados das medidas I-V (intensidade-voltagem) dos compósitos APA6/alótropo de carbono.

Amostra	Carga, %	$R, \Omega$	$\rho, \Omega.m$	$\sigma, S/m$
<b>APA6</b>	-	5.00E+10	1.61E+09	6.21E-10
<b>APA6/CB</b>	<b>2</b>	9.4E+09	2.4E+08	4.6E-09
	<b>6</b>	2.7E+05	7.2E+03	1.5E-03
	<b>10</b>	3.0E+03	7.9E+01	1.7E-02
<b>APA6/CNT</b>	<b>2</b>	3.6E+06	1.2E+05	6.6E-05
	<b>6</b>	3.5E+03	9.2E+01	1.2E-02
	<b>10</b>	1.8E+03	4.9E+01	9.6E-02
<b>APA6/GR</b>	<b>2</b>	5.00E+09	1.68E+08	6.0E-09
	<b>6</b>	1.00E+10	2.93E+08	3.4E-09
	<b>10</b>	1.00E+10	2.85E+08	3.5E-09
<b>APA6/CNF</b>	<b>2</b>	1.11E+10	3.26E+08	3.1E-09
	<b>6</b>	5.00E+06	1.53E+05	6.5E-06
	<b>10</b>	3.33E+07	8.86E+05	1.1E-06

A APA6, como esperado, é um material isolante, com uma condutividade de  $10^{-10}$  S/m. Da dispersão de CB e de CNTs nesta matriz e do aumento da quantidade destes alótropos, resultam compósitos semicondutores[8]. Ao contrário destes dois alótropos, quando é utilizada GR, não se verificam alterações no compósito obtido, pois ambas as fases são isolantes. No caso do compósito APA6/CNF, observa-se um aumento de condutividade com 6 e 10% de carga, mas não o suficiente quando comparado aos compósitos de APA6/CB e APA6/CNT.

No caso de APA6/CB 10, a maior porosidade das microcápsulas em relação à APA6 e a boa dispersão da carga parecem ter contribuído para formação de uma rede condutora, aumentando assim a condutividade do material.

Como aconteceu anteriormente, a razão L/D influencia as propriedades dos materiais, e, pelos resultados, confirma-se a sua grande influencia na condutividade

elétrica. A maior melhoria de condutividade é registada com CNTs onde a razão L/D é a maior.

Com os compósitos APA6/CNT, os resultados mostram que ficaram suficientemente bem dispersos na matriz para obter compósitos semi-condutores. A maior razão L/D e as ligações fortes que estabelecem entre si contribuíram para o efeito alcançado.

Com as CNFs, as microestruturas menos porosas, comparativamente aos compósitos semi-condutores obtidos, e a maior tendência para a formação de agregados impediram a melhoria da condutividade elétrica na mesma ordem de grandeza.

Para os compósitos de APA6/mistura de alótropos de carbono realizou-se o mesmo ensaio cujos resultados estão apresentados na **Tabela 3.16**.

**Tabela 3.16:** Resultados das medidas I-V realizadas com os compósitos APA6/mistura de alótropos de carbono.

Amostra	Carga, %	$R, \Omega$	$\rho, \Omega.m$	$\sigma, S/m$
APA6	-	5.00E+10	1.61E+09	6.21E-10
APA6/CNT-GR		5.2E+03	1.5E+02	1.6E-02
APA6/CNT-CB	5+5	1.7E+03	4.0E+01	8.9E-02
APA6/GR-CB		1.11E+10	3.21E+08	3.1E-09

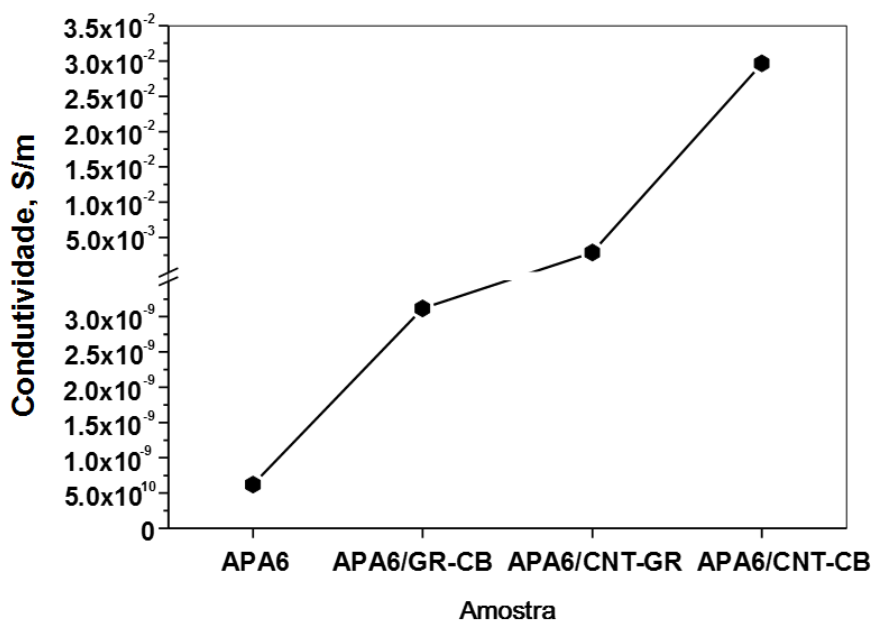
Observa-se que nos compósitos em que são utilizados CNTs, resultaram compósitos semi-condutores com condutividades entre 1.6E-02 e 8.9E-02 S/m.[8] Este aumento de condutividade é maior no material APA6/CNT-CB, ou seja, com os dois alótropos de carbono que, quando sozinhos, melhoram as propriedades elétricas dos materiais.

A melhoria das propriedades elétricas nos compósitos com CNTs certifica as análises SEM realizadas a estes materiais, uma vez que estes aparentavam estabelecer ligação entre si, facto que contribui para a formação de uma rede condutora.

Por outro lado, na mistura APA6/GR-CB, as partículas de CB formavam núcleos afastados que juntamente com as características isolantes da matriz e da GR,

impediram a melhoria de condutividade elétrica. Isto deve-se à estrutura lamelar da GR que impossibilita a boa dispersão desta carga na matriz (**Fig. 3.29** – análise SEM).

A **Figura 3.51** ilustra graficamente as diferenças de condutividade entre os compósitos de APA6/mistura de alótropos de carbono.



**Figura 3.51:** Condutividade elétrica nos compósitos APA6/mistura de alótropos de carbono.

### 3.6.2. ESPETROSCOPIA DIELÉTRICA

As propriedades dielétricas dos compósitos de APA6/alótropo de carbono determinaram-se a partir da espectroscopia dielétrica, em que os valores da constante dielétrica,  $\epsilon'$ , e do fator de perdas,  $\tan \delta$ , foram obtidos diretamente a partir do *software* do equipamento, utilizando as Equações 1.6 e 1.8.

Da medição da constante dielétrica da APA6 e dos compósitos APA6/alótropo de carbono em função da frequência resultaram gráficos idênticos ao da **Figura 3.52**, sendo este relativo à APA6. Na **Tabela 3.17** estão apresentados os resultados de  $\epsilon'$  e de  $\tan \delta$  da APA6 e dos compósitos APA6/alótropo de carbono, à frequência de 1 mega Hertz (MHz).

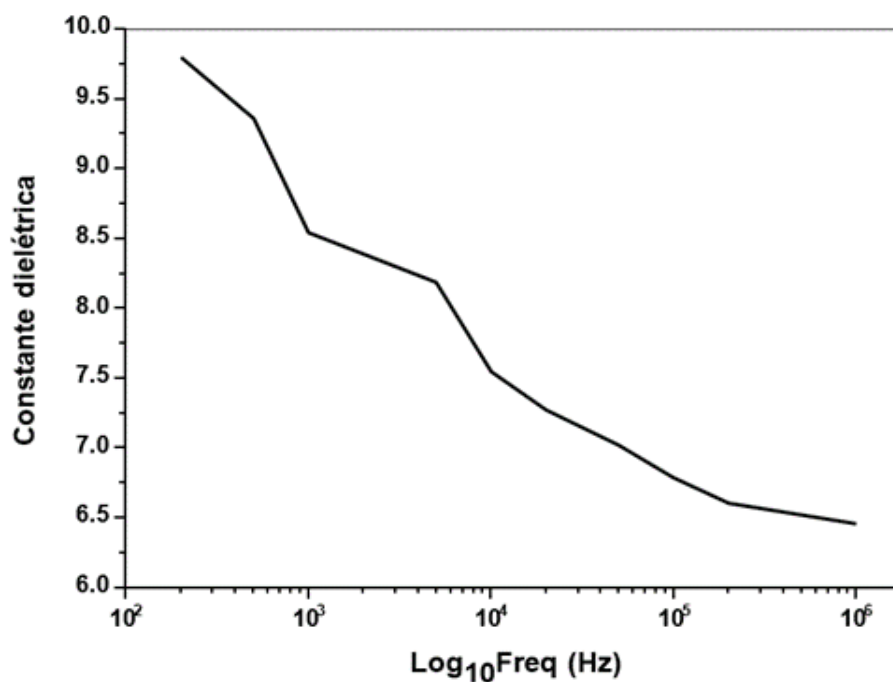


Figura 3.52: Constante dielétrica da APA6 em função da frequência.

A constante dielétrica dos compósitos de APA6/alótropo de carbono à frequência de 1 MHz, em função da quantidade de carga, é apresentada na **Figura 3.53**.

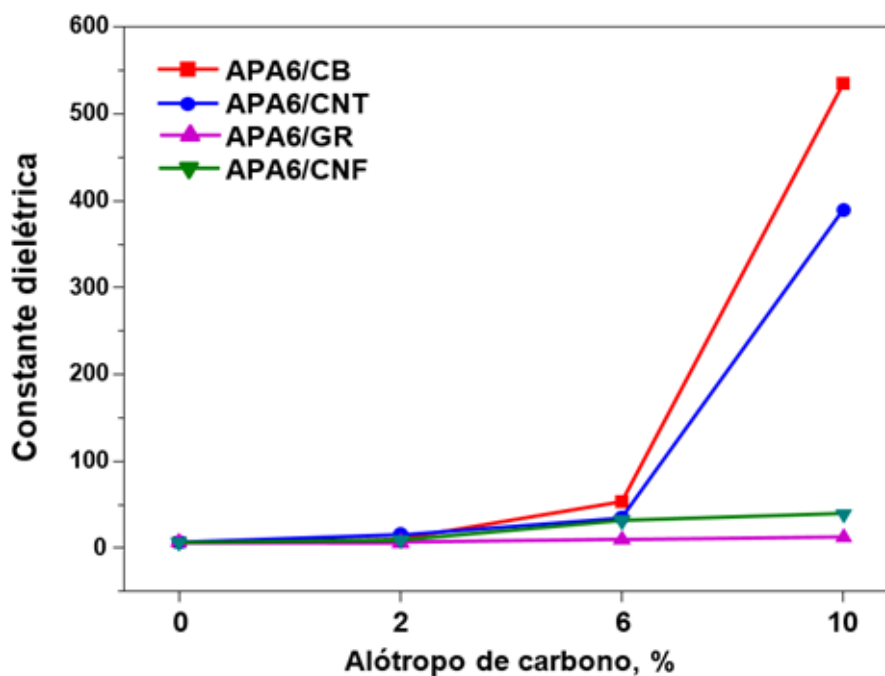
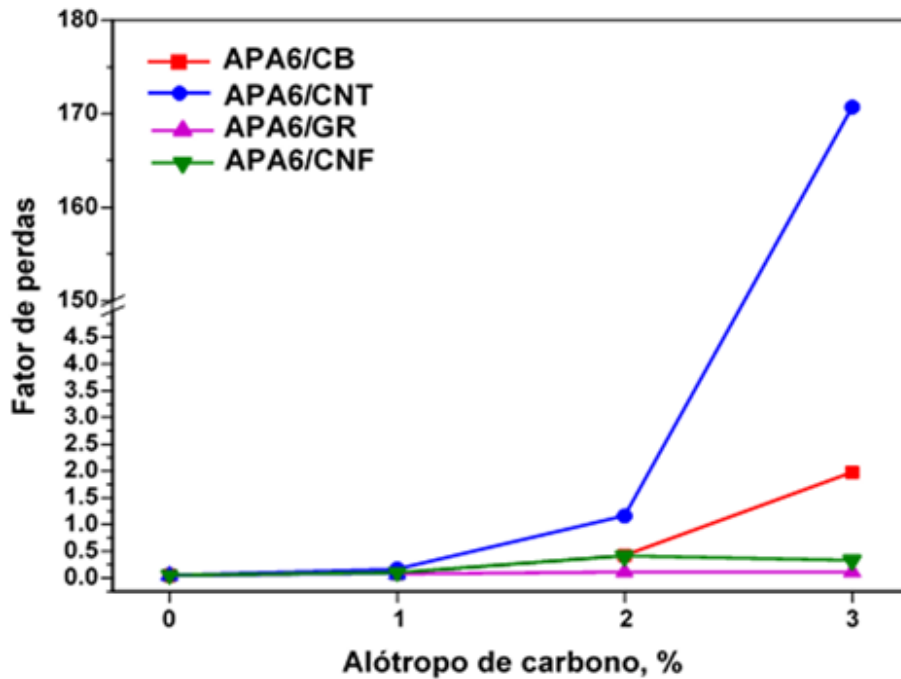


Figura 3.53: Constante dielétrica dos compósitos APA6/alótropo de carbono a 1 MHz.



Quanto às perdas dielétricas, na **Figura 3.54** estão apresentados os resultados das perdas dielétricas dos compósitos de APA6/alótropo de carbono em função da quantidade de carga, à frequência de 1 MHz.



**Figura 3.54:** Perdas dielétricas dos compósitos APA6/alótropo de carbono a 1 MHz.

Verifica-se que a constante dielétrica aumenta com o aumento da quantidade de carga nos compósitos de APA6/CB e APA6/CNT, compósitos que exibiram igual relação na melhoria da condutividade elétrica. Para estes compósitos, o fator de perdas aumenta da mesma forma, sendo bem mais elevado no compósito APA6/CNT 10, material que dissipa mais energia. Como tal, o compósito APA6/CB 10 parece ser um melhor condensador em relação ao APA6/CNT 10, uma vez que tem menores perdas dielétricas.

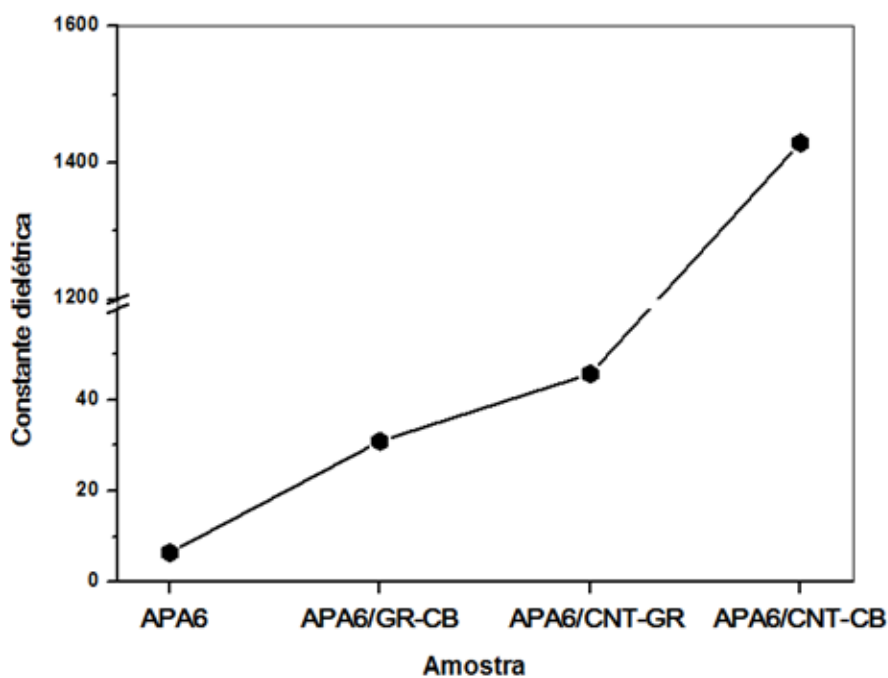
Os compósitos de APA6/CNF e de APA6/GR, revelam um fraco comportamento como dielétrico, demonstrando que os alótropos de carbono em questão não provocam melhorias nas propriedades elétricas da APA6.

**Tabela 3.17:** Resultados numéricos da  $\varepsilon'$  e do  $\tan \delta$  da APA6 e dos compósitos APA6/alótropo de carbono a 1 MHz.

Amostra	Carga, %	$\varepsilon'$	$\tan \delta$
APA6	-	6.50E+00	5.31E-02
APA6/CB	2	1.11E+01	8.39E-02
	6	5.38E+01	4.19E-01
	10	5.32E+02	1.97E+00
APA6/CNT	2	1.53E+01	1.64E-01
	6	3.48E+01	2.90E-02
	10	3.93E+02	1.19E+02
APA6/GR	2	7.27E-02	7.27E-02
	6	9.60E+00	1.01E-01
	10	1.23E+01	1.13E-01
APA6/CNF	2	8.77E+00	9.51E-02
	6	2.90E+01	3.72E-01
	10	3.95E+01	3.23E-01

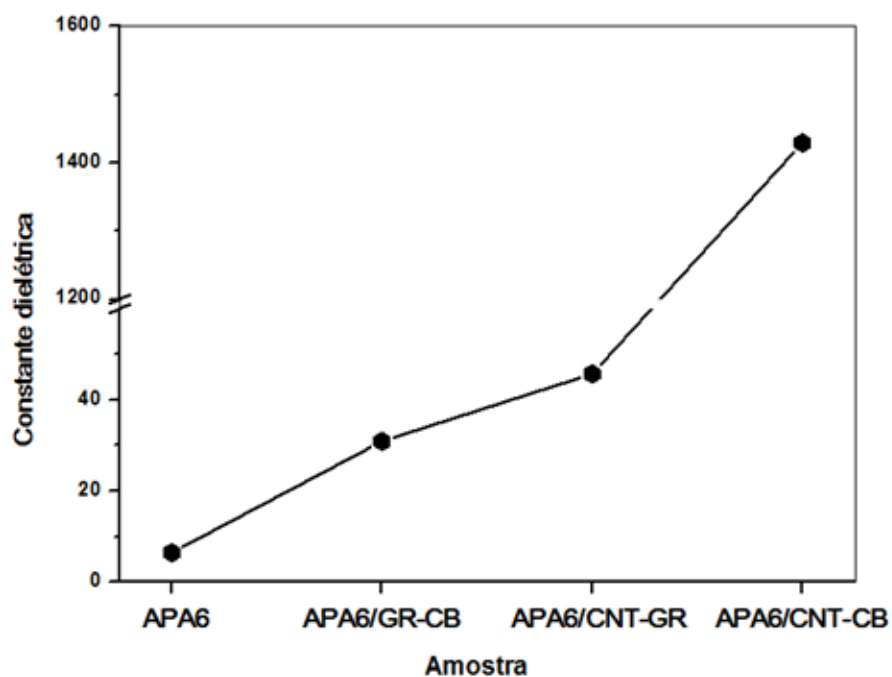
No estudo dos compósitos de APA6/mistura de alótropos de carbono, realizou-se o mesmo procedimento atrás apresentado.

Na **Figura 3.55** são apresentados os resultados obtidos na determinação da constante dielétrica destes compósitos, comparados ao fator de perdas da APA6. Na **Tabela 3.18** estão apresentados os resultados de  $\varepsilon'$  e de  $\tan \delta$  dos compósitos APA6/mistura de alótropos de carbono, a 1 MHz.



**Figura 3.55:** Constante dielétrica dos compósitos de APA6/mistura de alótropos de carbono a 1 MHz.

O fator de perdas dos compósitos de APA6/mistura de alótropos de carbono comparada ao fator de perdas da APA6, à frequência de 1 MHz, é apresenta na **Figura 3.56**.



**Figura 3.56:** Perdas dielétricas dos compósitos de APA6/alótropo de carbono a 1 MHz.

Tal como aconteceu na determinação da condutividade, verifica-se que nos compósitos em que são utilizados CNTs, resultaram compósitos com maior constante dielétrica, sendo esta mais elevada no material APA6/CNT-CB. Constata-se novamente que os alótropos CB e CNTs, de forma individual ou em conjunto, melhoram as propriedades elétricas dos compósitos, quer seja a condutividade elétrica ou a constante dielétrica. Este comportamento não se observa no compósito APA6/GR-CB, como já evidenciado anteriormente.

**Tabela 3.18:** Resultados numéricos da  $\varepsilon'$  e do  $\tan \delta$  dos compósitos APA6/alótropo de carbono, a 1 MHz.

Amostra	Carga, %	$\varepsilon'$	$\tan \delta$
APA6	-	6.50E+00	5.31E-02
APA6/CNT-GR		4.80E+01	1.89E+01
APA6/CNT-CB	5+5	1.42E+03	5.53E+00
APA6/GR-CB		3.10E+01	2.20E-01

As melhorias alcançadas nos compósitos de APA6 com alótropos de carbono, propriedades elétricas, sugerem uma boa dispersão dos alótropos de carbono na matriz polimérica. Estes dados revelam que este novo conceito de obter compósitos eletrocondutores, sem qualquer funcionalização ou compatibilização química, pode resultar em aplicações de elevado potencial.

### 3.7. REFERÊNCIAS

- [1] C. Vasiliu-Oprea and F. Dan, "On the relation between synthesis parameters and morphology of anionic polycaproatamide obtained in organic media. I. Influence of the Na[O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>AlH<sub>2</sub>/isophorone diisocyanate catalytic system," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 62, no. 10, pp. 1517–1527, 1996.
- [2] N. Dencheva and Z. Denchev, "Clay distribution and crystalline structure evolution in polyamide 6/montmorillonite composites prepared by activated

- anionic polymerization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 2, pp. 1228–1238, 2013.
- [3] N. Dencheva, Z. Denchev, A. S. Pouzada, A. S. Sampaio, and A. M. Rocha, “Structure–properties relationship in single polymer composites based on polyamide 6 prepared by in-mold anionic polymerization,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 20, pp. 7260–7273, 2013.
- [4] F. Dan and C. Vasiliu-Oprea, “Anionic polymerization of caprolactama in organic media. Morphological aspects,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 276, no. 6, pp. 483–495, 1998.
- [5] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC - Compendium of Chemical Terminology - Gold book*, 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [6] N. V. Dencheva, “Development and Investigation of Novel in situ Reinforced Nanocomposites Based on Oriented Polymer Blends,” Universidade do Minho, 2008.
- [7] L. Penel-Pierron, C. Depecker, R. Séguéla, and J.-M. Lefebvre, “Structural and mechanical behavior of nylon 6 films part I. Identification and stability of the crystalline phases,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 484–495, Mar. 2001.
- [8] A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, and H. Shirakawa, “The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers - Advanced Information,” 2010. [Online]. Available: [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/advanced-chemistryprize2000.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/advanced-chemistryprize2000.pdf). [Accessed: 13-Aug-2014].









## CAPÍTULO 4

### CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Os resultados discutidos no capítulo anterior permitem concluir que o objetivo geral deste projeto – sintetizar novas microcápsulas (MCC) de APA6 com cargas de alótropos de carbono e produzir os respectivos compósitos e caracterizar todos os produtos preparados – foi atingido. As conclusões mais particulares serão apresentadas de forma individual de acordo com cada vertente deste trabalho.

De salientar que na sequência de realização deste trabalho, foi realizada uma apresentação em painel na conferência internacional *Internacional Conference on Polymers and Moulds Innovations – PMI2014* (ver **Anexo B**).

#### 4.1. MICROENCAPSULAÇÃO DE ALÓTROPOS DE CARBONO EM APA6

- Sintetizaram-se com êxito MCC vazias de APA6 e MCC de APA6/alótropo de carbono ou a mistura destes;
- Os rendimentos das reações, similares aos da matriz pura, aumentam ligeiramente com o aumento da quantidade de carga, de 46.2 para 60.4%, demonstrando que as cargas não impedem o processo de polimerização;
- O gradiente de cor dos materiais torna-se mais intenso com o aumento da quantidade de carga;
- A relação iniciador/ativador e as condições de reação estabelecidas podem ser utilizadas na obtenção de MCC de APA6 com diferentes tipos de cargas ou a sua mistura.

#### 4.2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR MICROCOPIA ÓTICA DE CAMPO CLARO

- Obtiveram-se MCC de APA6 com diâmetros equivalentes na gama de 10-50  $\mu\text{m}$ , em que os diâmetros 25-30  $\mu\text{m}$  predominaram nas MCC carregadas com certas percentagens de um alótropo de carbono ou uma mistura destes;

- De uma forma geral, observa-se que à medida que aumenta a quantidade de alótropo de carbono, a distribuição de tamanhos das microestruturas tende a aproximar-se à do material puro;
- Com condições otimizadas, a AAROP em solução permite um bom controlo da granulometria das MCC e, aparentemente, uma boa distribuição de cargas nas microcápsulas vazias de APA6 pura;
- A mistura alótropos de carbono não provoca alterações na distribuição de tamanhos das respetivas MCC em relação aos outros materiais em pó obtidos.

#### 4.3. SEM

- As MCC de APA6 vazias aproximam-se de uma forma esférica e são estruturas altamente porosas do tipo *scaffold*, cujos tamanhos dos poros podem variar bastante entre 38-280 nm, o que está de acordo com a análise granulométrica;
- A existência de aglomerados compostos por várias esferas unidas, com tamanhos típicos entre 0.005-0.5 mm, deve-se ao facto de o sistema catalítico ser adicionado em duas partes, acabando por existir duas polimerizações, resultando assim a junção de várias microcápsulas de APA6;
- As MCC de APA6/CB são de maior porosidade em relação à matriz pura, sendo o diâmetro predominante dos poros de 398-560  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4. VISCOSIMETRIA

- As massas moleculares médias,  $\bar{M}_v$ , das MCC sintetizadas – 3.31E+04 - 3.74E+04 – são semelhantes às  $\bar{M}_v$  de PA6 hidrolíticas obtidas industrialmente – 3.12E+04 - 4.23E+04.

#### 4.5. DSC

- No primeiro e segundo varrimento, a temperatura de fusão,  $T_f$ , da APA6, quer na forma de pó (208.7°C), quer sob a forma moldada (214.0°C), é mais elevada

em relação aos materiais de APA6/alótropos de carbono e APA6/mistura de alótropos de carbono;

- O único pico de fusão no primeiro varrimento pode ser atribuído à forma cristalina  $\alpha$ ;
- O segundo varrimento revela a existência das duas fases cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$  da APA6 em algumas das amostras estudadas;
- A temperatura de cristalização,  $T_c$ , para qualquer um dos materiais estudados é superior à da matriz polimérica, 151.1°C e 159.8°C, respetivamente na forma de pó e sob a forma moldada, sejam MCC ou compósitos moldados;
- Ao preparar compósitos com os alótropos CB, CNT e GR, o grau de cristalinidade,  $\chi$ , aumenta em relação à matriz aniónica pura (21.8%), sendo mais elevado nas amostras de APA6/CB 6 (29.5%) e APA6/CNT-GR (31.6%).

#### 4.6. TGA

- As curvas termogravimétricas mostram que as perdas mássicas iniciam a temperaturas acima dos 300°C, temperaturas superiores à temperatura de fusão da matriz polimérica;
- Os produtos resultantes das sínteses de APA6/CNT apresentam uma taxa de degradação mais lenta em comparação com a matriz pura;
- O aumento da quantidade de carga, além de não impedir o processo de polimerização aniónica, torna a taxa de degradação mais lenta e, consequentemente torna os materiais termicamente mais estáveis;
- Na mistura APA6/CNT-CB, a maior interação entre as partículas de CB e CNTs dificulta a degradação térmica do material;
- O ativador e o iniciador da reação não afetam a degradação térmica da APA6;
- Os alótropos de carbono não desativam nem impedem a reação de polimerização, tornando a taxa de degradação mais lenta, mesmo quando são misturados diferentes alótropos de carbono.

#### 4.7. PROPRIEDADES MECÂNICAS – TRAÇÃO

- Os compósitos de APA6/alótropos de carbono apresentam melhorias significativas no módulo de Young e na tensão cedência, com fatores de melhoria máxima, respetivamente, de 41% e de 27%;
- Nos compósitos APA6/CB, o módulo de elasticidade aumenta proporcionalmente com a quantidade de reforço encapsulada de 2.0 para 2.4 GPa;
- Nos compósitos APA6/CNT, as melhorias no módulo de Young de 38% são análogas às de APA6/CB e a tensão de cedência atinge um valor máximo com 6% de reforço;
- A razão de aspeto (L/D) dos CNTs é superior à dos restantes alótropos, fator que determina as melhorias registadas nos materiais em que este reforço foi utilizado;
- Os compósitos APA6/GR comportam-se de forma idêntica aos compósitos de APA6/CNT no que diz respeito às alterações provocados pelo aumento da quantidade de reforço;
- Nos compósitos APA6/CNF há melhorias no módulo em relação à matriz pura, melhorias até 24%, mas a tensão de cedência mantém-se idêntica;
- A mistura de diferentes alótropos de carbono permitiu melhorar as propriedades mecânicas da matriz polimérica, em particular quando foram utilizados CNTs, sendo a melhoria de 36-38%;
- A substituição de metade da quantidade de CNTs por outro alótropo de carbono parece ser interessante em aplicações industriais, diminuindo o custo do produto final e sem grandes perdas na melhoria de propriedades;
- Os resultados obtidos sugerem a existência de uma boa interface entre a APA6 e os alótropos de carbono nos compósitos moldados sem qualquer funcionalização.

#### 4.8. PROPRIEDADES ELÉTRICAS

- A boa dispersão de CB e de CNTs em APA6 e o aumento da quantidade destes alótropos na matriz polimérica resultou em compósitos semicondutores, respetivamente com condutividades de  $1.7E-02$  e  $9.6E-02$  S/m, e de maior constante dielétrica, respetivamente  $5.32E+02$  e  $3.93E+02$ ;
- A melhoria das propriedades elétricas dos compósitos APA6/CB e APA6/CNT, em ambos uma melhoria de oito ordens de grandeza, deve-se à maior porosidade das MCC de APA6/CB e à maior razão L/D dos CNTs;
- Nos compósitos APA6/mistura de alótropos de carbono em que foram utilizados CNTs, resultaram compósitos semi-condutores com uma condutividade de  $1.2E-02$  e  $9.6E-02$ , respetivamente, com 6 e 10% percentagem em massa de CNTs;
- O compósito APA6/CB 10 parece ser um melhor condensador em relação ao APA6/CNT 10, uma vez que tem menores perdas dielétricas,  $\tan \delta = 1.97$ ;
- Os compósitos de APA6/CNF e de APA6/GR, demonstram que os alótropos de carbono em questão não provocam melhorias nas propriedades elétricas da APA6 ( $\sigma = 6.21E-10$  S/m,  $\varepsilon' = 6.50$  e  $\tan \delta = 5.31E-02$ );
- Os alótropos CB e CNTs, de forma individual ou em conjunto, melhoram as propriedades elétricas dos compósitos, quer seja a condutividade elétrica ou as suas constantes dielétricas.

Este novo conceito de produzir MCC de APA6/alótropos de carbono e a sua posterior transformação em compósitos com boas propriedades elétricas, sem necessidade de qualquer funcionalização ou compatibilização química pode resultar em novas aplicações a nível industrial. Como tal, sugere-se a continuidade do trabalho desenvolvido nesta dissertação.

Sugere-se a investigação de aplicação dos produtos obtidos na produção de peças tridimensionais utilizando novas tecnologias como a sinterização seletiva a laser (SLS – *Selective Laser Sintering*), na produção de monofilamentos têxteis e em sensores que possam ser integrados em artigos têxteis usados no quotidiano ou em aplicações biomédicas, e na indústria da embalagem.









CAPÍTULO 5

ANEXOS

ANEXO A – Curvas tensão-deformação dos compósitos APA6/alótropos de carbono

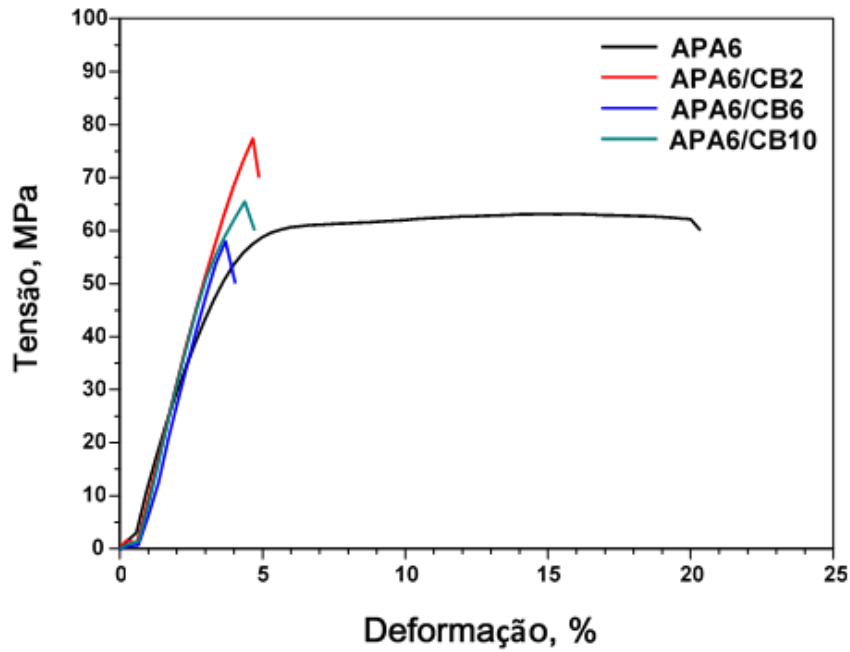


Figura 5.1: Curvas tensão-deformação dos compósitos APA6/CB.

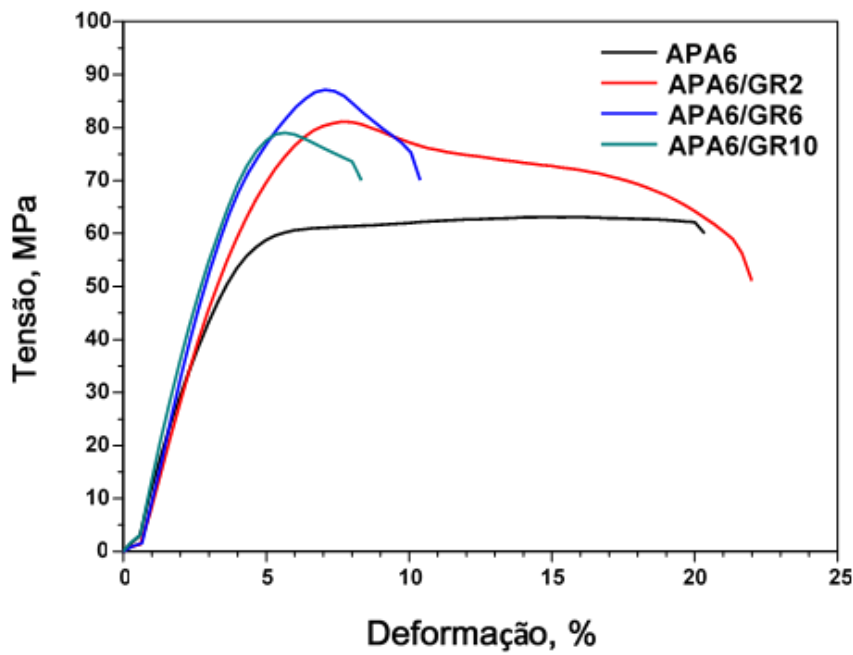


Figura 5.2: Curvas tensão-deformação dos compósitos APA6/GR.

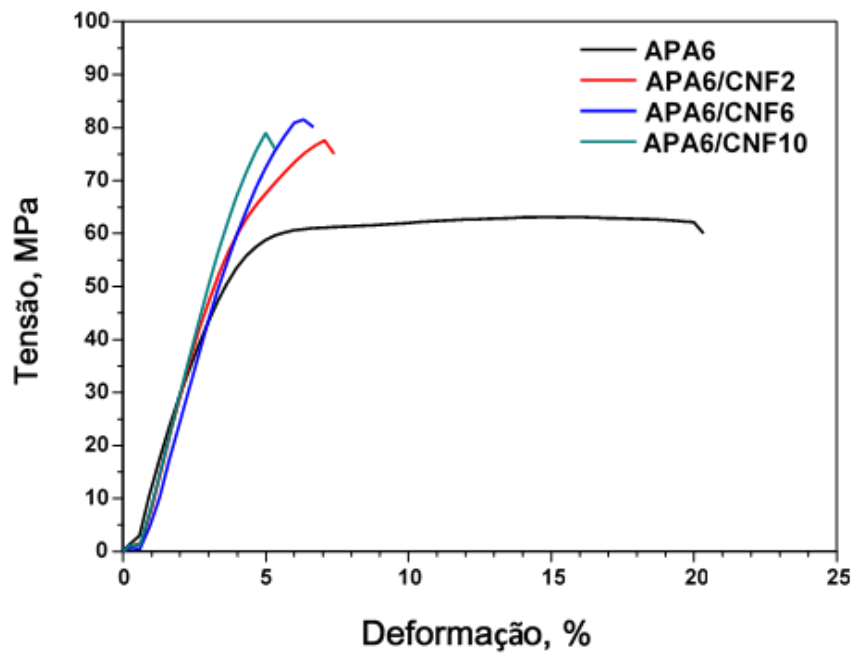


Figura 5.3: Curvas tensão-deformação dos compósitos APA6/CNF

**ANEXO B – Comunicação em painel na conferência internacional *Internacional Conference on Polymers and Moulds Innovations – PMI2014*, Setembro de 2014.**



6th Bi-Annual  
**PMI**



## One-Pot Synthesis of Shell-Core Polyamide 6@ Carbon Allotrope Microcapsules and Conductive Composites on Their Basis

*Filipa Oliveira, Nadya Dencheva<sup>1</sup>, Senentxu Lanceros-Méndez<sup>2</sup>, Pedro Martins<sup>2</sup>, Tiberio Ezquerro<sup>3</sup>, Zlatan Denchev<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>I3N – Institute for Polymers and Composites, University of Minho, Portugal

<sup>2</sup>Center of Physics – Electroactive Smart Materials Group, University of Minho, Braga, Portugal

<sup>3</sup>Soft and Polymeric Matter Group, Macromolecular Physics Department - CSIC, Madrid, Spain

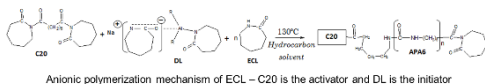
[denchev@dep.uminho.pt](mailto:denchev@dep.uminho.pt)

**Motivation:** Polyamide microcapsules find various applications in biotechnology for protein and enzyme immobilization to produce drug delivery systems, in solid-phase diagnostics, biosensors, biocatalysts, extracorporeal therapy, and bio-separation. Also, they have direct and potential applications in fields of industrial materials for rotational molding, sintering, electro-conductive composites, etc. This work presents an original one-pot synthesis of polyamide microcapsules containing in their cores carbon allotropes. The microcapsules were synthesized via activated anionic polymerization of lactams in a hydrocarbon solvent, in which the carbon allotropes are insoluble. From the as-prepared microcapsules hybrid composites were produced by compression molding. Various methods were applied for structure and properties characterization of both carbon allotrope microcapsules and conductive composites.

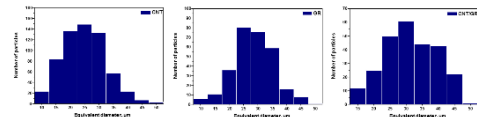
### Results and discussion

#### PA6@Carbon allotropes microcapsules

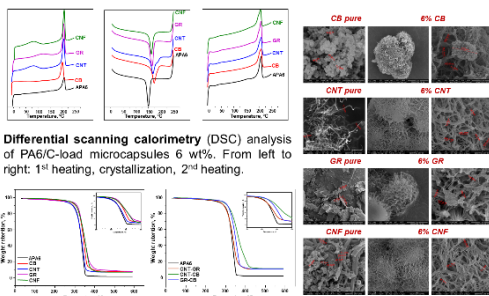
Suspension anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam (ECL) was carried out at 130°C in the presence of finely divided carbon allotropes, namely: carbon black (CB), multi-walled nanotubes (MWCNT), nanofibers (CNF) and graphite (GR), as well as of mixtures thereof, in a hydrocarbon solvent in which the ECL monomer is soluble.



This *in-situ* polymerization produced PA6 microcapsules with diameters in the range of 10-50  $\mu\text{m}$  containing in their core the respective allotrope or allotrope mixture.



Representative equivalent diameter analysis histogram obtained for polarized light microscopy. From left to right: PA6/CNT microcapsules 10 wt%; PA6/GR microcapsules 10wt%; Dual core microcapsules CNT/GR 5+5 wt%.

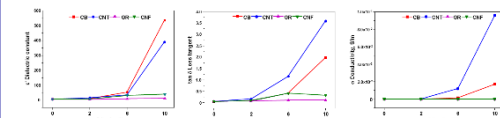


**Thermogravimetric analysis (TGA)** in  $\text{N}_2$  atmosphere of PA6/C-load microcapsules. Left: TGA curves of payload 6 wt%. Right: TGA curves of dual core with 10 wt%.

**Scanning electron microscopy (SEM)** images from pure C-load and respective microcapsules of C-load 10 wt%.

#### PA6@Carbon allotropes composites

After filtering off, washing and drying, the microcapsules were compression molded at 230°C. In such a way PA6/carbon allotrope composite plates were obtained in which the carbon filler reaches 2, 6 and 10 wt %.



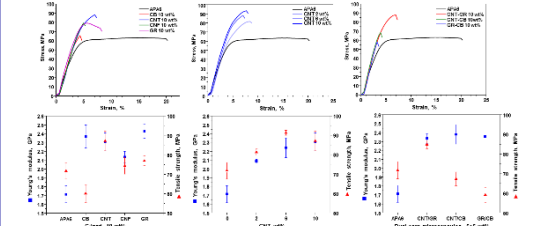
**Electrical properties** of PA6/C-load composites. Volume resistivity of the composites was measured with an automated Keithley 487 picoammeter/ voltage source. Dielectric measurements were performed using a QuadTech 1920 Precision LCR meter. Gold contacts were deposited on both sides of the samples with a Polaron SC502 sputter coater.

#### Electrical conductivity values versus C-load content.

C-load wt% / S/m	0	2	6	10
CB	5.0E-10 $\pm 1.6\text{E-}09$	4.6E-09 $\pm 1.2\text{E-}03$	1.5E-03 $\pm 1.2\text{E-}03$	1.7E-02 $\pm 1.0\text{E-}02$
CNT	5.0E-10 $\pm 5.1\text{E-}05$	6.6E-05 $\pm 3.1\text{E-}03$	1.2E-02 $\pm 3.1\text{E-}03$	9.6E-02 $\pm 1.1\text{E-}01$
GR	5.0E-10	6.0E-09	3.4E-09	3.5E-09
CNF	5.0E-10	3.0E-09	6.0E-06	2.0E-06

#### Electrical conductivity of composites made with dual core microcapsules (total content 10 wt%).

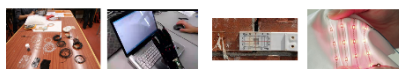
APA6	CNT/CB	CNT/GR	GR/CB
5.0E-10	8.9E-02	1.6E-02	3.0E-09
S/m	$\pm 7.2\text{E-}02$ S/m	$\pm 1.0\text{E-}02$ S/m	S/m



**Mechanical properties in tensile mode** of PA6/C-load composites. Above: representative stress-strain curves in tensile mode. Below: Young's modulus and tensile strength.

### Applications

- Electromagnetic shielding/protection
- Piezoresistive sensors
- Conductive textile monofilaments



The electrical and dielectric properties suggest a good dispersion of carbon allotropes in the polymer matrix. It's a novel concept to obtain electro-conductive composites – no functionalization or compatibilization needed – with great application potential.



