

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

José Miguel Moreira Azevedo Ribeiro Barbosa

Preparação de compósitos de poli(éter-éter-cetona) e nanopartículas de carbono para multifilamentos condutores



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

José Miguel Moreira Azevedo Ribeiro Barbosa

Preparação de compósitos de poli(éter-éter-cetona) e nanopartículas de carbono para multifilamentos condutores

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professora Doutora Maria Conceição Paiva
Mestre Sofia Silva

Direitos de Autor e Condições de Utilização do Trabalho por Terceiros

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

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

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

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho:



Atribuição-NãoComercial-Compartilhalgual

CC BY-NC-SA

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

Agradecimentos

Desde cedo percebi que nada se conquista sozinho e, sem a colaboração, motivação e empenho de diversas pessoas, este trabalho não se teria desenvolvido. Deste modo, gostaria de expressar toda a minha gratidão a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram nesta etapa da minha vida. A todos o meu sincero obrigado.

Em primeiro lugar, à minha Mãe Lurdes e ao meu Pai José, pelos valores e toda a educação que me transmitiram, o meu eterno agradecimento. Ao meu irmão João, pela fraternidade e sentido de responsabilidade do exemplo. E, por extensão, a toda a minha família.

À Professora Doutora Maria Conceição Paiva, por me acolher como seu orientando, deixo-lhe o meu agradecimento e sincera admiração. Agradeço-lhe a orientação e a liberdade crítica que demonstrou na discussão de todos os temas.

À Sofia, pela disponibilidade e abertura total na participação de um marco seu. O meu agradecimento pelo tempo e pelos momentos de discussão e partilha de ideias e, acima de tudo, por me deixar errar.

Ao Paulo, ao Eng^o Maurício, ao David e à Magda, pela ajuda e ensinamento em todas as vertentes práticas deste trabalho, bem como na interpretação das mesmas.

Ao *CeNTI*, na pessoa do Eng^o Braz Costa, pelas condições proporcionadas. A toda a equipa das Fibras Funcionais, da qual sinto um orgulho enorme em fazer parte, o meu agradecimento por me deixarem crescer.

Agradeço à Amizade. À Joana, à Inês e à Luísa, por serem o meu porto seguro, pelo carinho e por me ensinarem o valor da Amizade.

Aos meus amigos *Glassware*, pelo companheirismo e partilha da viagem.

Ao Duarte, ao Mário e ao Rui, pelas visitas constantes ao laboratório de Ciência de Polímeros.

Ao Jorge, meu companheiro de trilhos, pelo contributo na formatação.

Por último, ao Professor Azevedo, meu mentor, pela resiliência e localização do sucesso.

A todos o meu genuíno reconhecimento.

Declaração de Integridade

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

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

Universidade do Minho, Guimarães, janeiro 2023

José Miguel Moreira Azevedo Ribeiro Barbosa

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a produção e caracterização de nanocompósitos eletricamente condutores, baseados em poli(éter-éter-cetona) (PEEK) e aditivados com nanopartículas de carbono, adequados para o processamento de fibras pela tecnologia de *melt-spinning*.

O estudo da produção de nanocompósitos pela técnica de extrusão de fundido com incorporação de diferentes concentrações em massa (%(m/m)) de nanopartículas de carbono numa matriz de PEEK foi realizado em três etapas: (i) determinação do limiar de percolação elétrica em nanocompósitos de PEEK com nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs) – PEEK/CNT; (ii) avaliação do efeito de adição de um lubrificante de processo (Lub) nas propriedades de nanocompósitos de PEEK com MWCNTs – PEEK/Lub/CNT e; (iii) avaliação do efeito da adição de nanopartículas de grafite, ou nanopartículas de multicamadas de grafeno (MLGs), a nanocompósitos de PEEK com MWCNTs – PEEK/MLG/CNT.

Os nanocompósitos produzidos foram alvo de caracterização elétrica, térmica e morfológica. A primeira etapa do trabalho mostrou que o limiar de percolação elétrica se encontra entre 1 e 2 %(m/m) de MWCNTs, com uma variação de resistividade elétrica de $2,87 \times 10^8$ para $49,7 \Omega \cdot \text{cm}$. A resistividade elétrica mais baixa observada, de $0,38 \Omega \cdot \text{cm}$, foi atingida pelo nanocompósito aditivado com 7 %(m/m) de MWCNTs. A adição do lubrificante durante o processamento dos nanocompósitos promoveu a condutividade elétrica destes. Do mesmo modo, a sinergia entre MLGs e MWCNTs favoreceu o decréscimo da resistividade elétrica em nanocompósitos com a mesma concentração total em massa de nanopartículas, comparativamente com os nanocompósitos de MWCNTs. De um modo geral os nanocompósitos com MWCNTs apresentam boa distribuição de nanopartículas, observando-se o aumento da fração de área de aglomerados com o aumento da concentração de MWCNTs. Por outro lado, com a combinação de nanopartículas de carbono observou-se que a fração de área de aglomerados diminuiu com o aumento da concentração de nanopartículas. Em termos de degradação térmica do PEEK verificou-se a diminuição das temperaturas de início de degradação com o aumento da concentração das nanopartículas, devido à elevada condutividade térmica das nanopartículas de carbono, que têm um efeito de redução do gradiente térmico no interior do nanocompósito.

Foram selecionados três nanocompósitos para a produção de fibras pela tecnologia de *melt-spinning*, que se listam de seguida, indicando as concentrações mássicas de nanopartículas de carbono no número que precede o tipo de nanopartícula: PEEK/3 CNT, PEEK/0,5 MLG/3 CNT e PEEK/1 MLG/2 CNT, com os respetivos valores de resistividade elétrica: 33,3; 9,01 e 12,9 $\Omega\cdot\text{cm}$.

Palavras-chave: condutividade elétrica, multicamadas de grafeno, nanocompósitos, nanotubos de carbono, PEEK.

Abstract

The present work describes the production and characterization of electrically conductive poly(ether-ether-ketone) (PEEK) nanocomposites with carbon nanoparticles, suitable for the melt-spinning fibers process.

The nanocomposites melt extrusion was carried out in three steps: (i) determination of the electrical percolation threshold by the production of PEEK nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) - PEEK/CNT; (ii) production of PEEK nanocomposites with a process aid (Lub) and MWCNTs - PEEK/Lub/CNT and; (iii) production of PEEK nanocomposites with multilayer graphene (MLGs) and MWCNTs - PEEK/MLG/CNT.

The produced nanocomposites were characterized by their electrical, thermal and morphological properties. The electrical percolation threshold reached in the first stage was between 1 and 2 wt% of MWCNTs, with an electrical resistivity transition from 2.87×10^8 to $49.7 \Omega\cdot\text{cm}$. The lowest electrical resistivity, $0.38 \Omega\cdot\text{cm}$, was achieved by the nanocomposite with 7 wt% of MWCNTs. The addition of the process aid promoted the electrical conductivity, compared to the nanocomposites additivated with MWCNTs. Similarly, the association of MLGs and MWCNTs favored the decrease of electrical resistivity in nanocomposites with the same concentration of nanoparticles, compared to the nanocomposites additivated with MWCNTs. In general, the dispersion seems to be good, observing the increase of the agglomerate area ratio with the increase of the MWCNTs concentration. On the other hand, with the nanoparticle's association, the agglomerate area ratio decreases with the increase of the MWCNTs concentration. In terms of thermal degradation, it was shown the decrease of the degradation onset temperatures with the increase of the nanoparticle's concentration, based on the decrease of the thermal gradient.

Three nanocomposites were selected for the production of fibers by melt-spinning: PEEK/3 CNT, PEEK/0.5 MLG/3 CNT and PEEK/1 MLG/2 CNT, with the respective electrical resistivity values: 33.3, 9.01 and $12.9 \Omega\cdot\text{cm}$.

Keywords: carbon nanotubes, electrical conductivity, nanocomposites, multilayer graphene, PEEK.

Conteúdo

I	Introdução	1
1	Enquadramento	2
2	Objetivos e Planeamento do Trabalho	4
3	Organização da Dissertação	6
II	Fundamentos Teóricos	7
4	Estado da Arte	8
4.1	Poli(éter-éter-cetona)	9
4.2	Nanopartículas de Carbono	10
4.2.1	Nanotubos de Carbono	10
4.2.2	Grafite	12
4.3	Nanocompósitos	13
4.3.1	Nanocompósitos eletricamente condutores	14
III	Material e Métodos	24
5	Materiais	25
6	Processamento	28
6.1	Preparação de nanocompósitos por extrusão	28
7	Caracterização dos nanocompósitos	31
7.1	Caracterização térmica e avaliação percentual mássica	31

7.1.1	Termogravimetria (TGA)	31
7.1.2	Calcinação	31
7.2	Caracterização morfológica	32
7.2.1	Microscopia ótica (MO)	32
7.2.2	Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	33
7.3	Caracterização elétrica	33
7.3.1	Medição das propriedades elétricas	33
IV	Apresentação e Discussão dos Resultados	35
8	Caracterização de nanocompósitos PEEK/CNT	36
8.1	Estudo do limiar de percolação elétrica	36
8.2	Caracterização térmica e avaliação percentual mássica	37
8.3	Caracterização morfológica	41
9	Estudo da influência da adição do lubrificante de processo	45
9.1	Caracterização elétrica	45
9.2	Caracterização térmica e avaliação percentual mássica	46
9.3	Caracterização morfológica	49
10	Estudo da influência da adição de MLGs	52
10.1	Caracterização elétrica	52
10.2	Caracterização térmica e avaliação percentual mássica	53
10.3	Caracterização morfológica	56
11	Estudo comparativo entre o efeito de lubrificante de processo vs. MLGs	60
V	Conclusões	64
12	Propostas de trabalhos futuros	67

VI Bibliografia	68
VII Anexos	78
13 Fichas Técnicas dos Materiais	79
13.1 Ficha técnica PEEK KetaSpire® KT-880 NT	79
13.2 Ficha técnica MB Plasticyl™ PEEK1001	86
13.3 Ficha técnica MLG xGnP® M5	90
13.4 Ficha técnica Lub MoldWiz® INT-43GHT	91
13.5 Ficha técnica Tinta CI-1036 Silver Conductive Ink	92

Lista de Figuras

1	Representação de um compósito (adaptado de [12]).	8
2	Estrutura química PEEK (reproduzido de [39]).	10
3	Representação esquemática de SWCNT e MWCNT (reproduzido de [60]).	11
4	Estrutura de SWCNT: (A) <i>armchair</i> , (B) <i>chiral</i> , (C) <i>zig-zag</i> (reproduzido de [55]).	12
5	Estrutura de Grafeno (reproduzido de [62]).	12
6	Estrutura de Multicamadas de Grafeno (MLGs) (reproduzido de [62]).	13
7	Representação esquemática do processo de <i>melt-spinning</i> (adaptado de [92]).	15
8	Representação dos mecanismos de dispersão: a) mecanismo de rutura; b) mecanismo de erosão (adaptado de [93]).	16
9	Ilustração da transição de percolação elétrica de materiais isoladores para condutores (adaptado de [98]).	17
10	Representação esquemática dos valores típicos de resistividade elétrica (adaptado de [96]).	18
11	Extrusora de duplo-fuso co-rotativa Rondol Technology Ltd. 21 mm.	28
12	Parafusos do tipo "mistura caótica".	29
13	Representação esquemática das zonas do perfil de temperaturas ao longo do cilindro e a feira (adaptado de [109]).	30
14	Preparação de amostras com tinta condutora.	34
15	Resistividade elétrica em função da concentração de MWCNTs.	37
16	Curvas de TGA do PEEK, MWCNTs e nanocompósitos. Por motivos de comparação, apenas é apresentada a gama de temperaturas entre 500 e 900 °C.	38
17	Curvas de DTG obtidas para o PEEK e nanocompósitos. Por motivos de comparação, apenas é apresentada a gama de temperaturas entre 540 e 620 °C.	38

18	Micrografias dos nanocompósitos aditivados com 1, 2, 3, 5 e 7 %(m/m) de MWCNTs (ampliação 100x).	41
19	Distribuição do número de aglomerados (por mm ²) em função da área dos aglomerados dos nanocompósitos baseados em PEEK aditivados com 1, 2, 3, 5 e 7 %(m/m) de MWCNTs.	42
20	a) Fração de área de aglomerados A^* em função da concentração de MWCNTs; b) Número de aglomerados (por mm ²) em função da concentração de MWCNTs.	43
21	Imagens obtidas por SEM do nanocompósito PEEK/1 CNT (ampliações a) 50000x e b) 100000x).	44
22	Imagens obtidas por SEM do nanocompósito PEEK/2 CNT (ampliações a) 50000x e b) 100000x).	44
23	Imagens obtidas por SEM do nanocompósito PEEK/3 CNT (ampliações a) 50000x e b) 100000x).	44
24	Resistividade elétrica dos nanocompósitos produzidos no âmbito do estudo da influência do lubrificante de processo vs. PEEK/1 CNT, PEEK/2 CNT e PEEK/3 CNT (x corresponde a %(m/m) de Lub).	45
25	Curvas de TGA do PEEK e nanocompósitos aditivados com 0,5 %(m/m) de Lub. Por motivos de comparação, apenas é apresentada a gama de temperaturas entre 500 e 900 °C.	47
26	Curvas de DTG obtidas para o PEEK e nanocompósitos aditivados com 0,5 %(m/m) de Lub. Por motivos de comparação, apenas é apresentada a gama de temperaturas entre 550 e 620 °C.	47
27	Micrografias dos nanocompósitos baseados em PEEK aditivados com 0,5 %(m/m) de Lub e 1, 2 e 3 %(m/m) de MWCNTs (ampliação 100x).	49
28	Distribuição do número de aglomerados (por mm ²) em função da área dos aglomerados dos nanocompósitos baseados em PEEK aditivados com 0,5 %(m/m) de Lub e 1, 2 e 3 %(m/m) de MWCNTs.	49
29	a) Fração de área de aglomerados A^* em função da concentração de MWCNTs; b) Número de aglomerados (por mm ²) em função da concentração de MWCNTs (x corresponde a %(m/m) de MWCNTs).	50
30	Imagens obtidas por SEM do nanocompósito PEEK/0,5 Lub/3 CNT (ampliações a) 5000x e b) 15000x).	51

31	Imagens obtidas por SEM do nanocompósito PEEK/0,5 Lub/3 CNT (ampliações a) 50000x e b) 100000x).	51
32	Resistividade elétrica dos nanocompósitos produzidos no âmbito do estudo da influência de MLGs vs. PEEK/1 CNT, PEEK/2 CNT e PEEK/3 CNT (x corresponde a %(m/m) de MLGs).	52
33	Curvas de TGA do PEEK, MLG e nanocompósitos aditivados com 0,5 e 1 %(m/m) MLGs. Por motivos de comparação, apenas é apresentada a gama de temperaturas entre 500 e 900 °C.	54
34	Curvas de DTG obtidas para o PEEK e nanocompósitos aditivados com 0,5 e 1 %(m/m) MLGs. Por motivos de comparação, apenas é apresentada a gama de temperaturas entre 550 e 620 °C.	54
35	Micrografias dos nanocompósitos baseados em PEEK aditivados com 0,5 e 1 %(m/m) de MLGs e 1, 2 e 3 %(m/m) de MWCNTs (ampliação 100x).	56
36	Distribuição do número de aglomerados (por mm ²) em função da área dos aglomerados dos nanocompósitos baseados em PEEK aditivados com 0,5 e 1 %(m/m) de MLGs e 1, 2 e 3 %(m/m) de MWCNTs.	57
37	a) Fração de área de aglomerados A* em função da concentração de carga; b) Número de aglomerados (por mm ²) em função da concentração de carga (x corresponde à subtração de %(m/m) de Carga por %(m/m) de MLGs.)	58
38	Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos a) PEEK/0,5 MLG/3 CNT e b) PEEK/1 MLG/2 CNT (ampliação 5000x).	58
39	Imagens obtidas por SEM do nanocompósito PEEK/0,5 MLG/3 CNT (ampliações a) 50000x e b) 100000x).	59
40	Imagens obtidas por SEM do nanocompósito PEEK/1 MLG/2 CNT (ampliações a) 50000x e b) 100000x).	59
41	Comparação dos valores de resistividade elétrica dos nanocompósitos produzidos no estudo do limiar de percolação elétrica, da pré-seleção do estudo da influência do lubrificante de processo e no estudo da influência de MLGs (x corresponde a %(m/m) de MWCNTs).	61
42	Distribuição do número de aglomerados (por mm ²) em função da área dos aglomerados dos nanocompósitos pré-selecionados.	62

43	Comparação dos valores de resistividade elétrica em função da fração de área de aglomerados A^* dos nanocompósitos pré-selecionados.	62
----	--	----

Lista de Tabelas

1	Principais propriedades do PS, PP, PI, PBI e PEEK.	9
2	Comparação entre as propriedades dos SWCNTs e MWCNTs (reproduzido de [61]).	11
3	Compilação dos diferentes nanocompósitos produzidos com diferentes matrizes poliméricas, partículas condutoras e técnicas de processamento.	22
4	Propriedades do PEEK KetaSpire® KT-880 NT, fornecidas na ficha técnica do material.	25
5	Propriedades do MB Plasticyl™ PEEK1001, fornecidas na ficha técnica do material.	26
6	Propriedades dos MWCNTs Nanocyl® NC7000™ e das MLGs xGnP® (<i>grade M5</i>), fornecidas nas fichas técnicas dos materiais.	26
7	Propriedades do MoldWiz® INT-43GHT, fornecidas na ficha técnica do material.	26
8	Designação e relação entre os materiais utilizados nas 3 Etapas de trabalho.	27
9	Limites operatórios da extrusora duplo-fuso.	29
10	Condições de processamento dos nanocompósitos.	29
11	Temperaturas de degradação inicial e temperaturas de velocidade máxima de degradação dos nanocompósitos aditivados com MWCNTs.	39
12	Percentagens reais de MWCNTs adicionadas aos nanocompósitos aditivados com MWCNTs, obtidas a partir de TGA e de calcinação.	40
13	Temperaturas de degradação inicial e temperaturas de velocidade máxima de degradação dos nanocompósitos aditivados com lubrificante de processo.	48
14	Percentagens reais de MWCNTs adicionadas nos nanocompósitos aditivados com lubrificante de processo, obtidas a partir de TGA e de calcinação.	48
15	Temperaturas de degradação inicial e temperaturas de velocidade máxima de degradação dos nanocompósitos aditivados com MLGs	55

16	Percentagens reais de nanopartículas de carbono (MWCNTs e MLGs) adicionadas aos nanocompósitos aditivados com MLGs, obtidas a partir de TGA e de calcinação.	56
----	--	----

Acrónimos

%(m/m) Concentração Percentual Mássica.

CB Negro de Fumo.

CNT Nanotubos de Carbono.

CPC Compósitos Poliméricos Condutores.

DTG Taxa de Perda de Massa.

EMI Interferência Eletromagnética.

Gf Grafeno.

GN Nanofolhas de Grafeno.

GnP Nanoplaquetas de Grafeno.

LLDPE Polietileno Linear de Baixa Densidade.

Lub Lubrificante de Processo.

MB Masterbatch.

MLG Multicamadas de Grafeno.

MO Microscopia Ótica.

MWCNT Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas.

PA Poliamida.

PBI Polibenzimidazola.

PBT Polibutileno Tereftalato.

PC Policarbonato.

PE Polietileno.

PEEK Poli(éter-éter-cetona).

PI Poliimida.

PMMA Polimetilmetacrilato.

PP Polipropileno.

PPy polipirrol.

PS Poliestireno.

PSU Polisulfona.

PVA Álcool Polivinílico.

SEM Microscopia Eletrônica de Varrimento.

SWCNT Nanotubos de Carbono de Parede Simples.

T_f Temperatura de Fusão.

T_g Temperatura de Transição Vítrea.

T_i Temperatura de Início de Degradação.

T_{serviço} Temperatura de Serviço.

T_{vm} Temperatura de Velocidade Máxima de Degradação.

TGA Análise Termogravimétrica.

TPU Poliuretano Termoplástico.

Parte I

Introdução

Capítulo 1

Enquadramento

O avanço tecnológico está associado a uma contínua melhoria das propriedades dos materiais em investigação. A busca por novos materiais deve-se à constante evolução exigida pelo Homem. Como resultado, o desenvolvimento de novos materiais, como é o caso dos compósitos, promove a criação de novas oportunidades tecnológicas e científicas. Estas novas oportunidades são promotoras de novos desafios, o que faz deste processo um contínuo ciclo de melhoria e avanço tecnológico.

Os materiais compósitos surgiram em meados do século XX e são fruto deste ciclo de necessidade e procura. Estes materiais combinam propriedades complementares dos respetivos materiais constituintes, as quais não se conseguem obter com os componentes isolados [1], [2]. Assim, polímeros de alto desempenho como o polibenzimidazola (**PBI**), poliimida (**PI**) e poli(éter-éter-cetona) (**PEEK**), aditivados com nanopartículas de carbono, têm sido comumente utilizados em diversas áreas, desde a indústria aeroespacial até aos setores da energia e defesa, uma vez que possuem temperaturas de serviço mais elevadas e boa estabilidade térmica, boa resistência mecânica, alta resistência à degradação térmica e excelente resistência à degradação química de solventes, comparativamente aos restantes polímeros [3].

O PEEK é um polímero termoplástico semicristalino de elevado desempenho. Apesar de possuir excelentes propriedades mecânicas e térmicas, este caracteriza-se por um material isolante a nível elétrico [4], [5]. Assim, de modo a ser integrado como matriz num compósito polimérico condutor é necessária a incorporação de partículas condutoras.

A incorporação de nanopartículas de carbono, como por exemplo o grafeno (**Gf**), nanotubos de carbono (**CNTs**), negro de fumo (**CB**), etc., em compósitos poliméricos baseados em matrizes isolantes promove um incremento das propriedades anteriormente mencionadas, com destaque nas propriedades elétricas [6]. Deste modo, surge a possibilidade de produção de compósitos poliméricos condutores e com outras propriedades melhoradas. No entanto, é possível inferir, pela literatura, que a dispersão destas nanopartículas na matriz é o principal desafio na obtenção de um compósito de propriedades melhoradas. Vários estudos têm sido publicados ao longo dos últimos anos relatando a composição de várias matrizes

poliméricas, tais como PEEK, polietileno (**PE**), policarbonato (**PC**) e poliamida (**PA**) com a incorporação de nanopartículas condutoras e a sua influência nas propriedades finais dos compósitos [7]–[9].

Todavia, a dificuldade encontrada na pesquisa de estudos que relacionassem polímeros de alto desempenho, como é o caso do PEEK, com a produção de nanocompósitos condutores por incorporação de partículas de carbono, com vista à produção de fibras por *melt-spinning*, motivou a realização do presente trabalho.

Capítulo 2

Objetivos e Planeamento do Trabalho

O objetivo do presente trabalho foca-se no desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos condutores elétricos, baseados na matriz polimérica de PEEK, aditivada com nanotubos de carbono com paredes múltiplas (**MWCNTs**) e multicamadas de grafeno (**MLGs**), com diferentes percentagens em massa (**%(m/m)**), adequados ao processo de extrusão de fibras pela tecnologia de *melt-spinning*. De forma a caracterizar estes nanocompósitos, realizou-se o estudo da influência da dispersão das nanopartículas de carbono nas propriedades elétricas dos mesmos.

Com o intuito de se atingirem os objetivos propostos foi traçado o seguinte planeamento de trabalho:

1. Determinação do limiar de percolação elétrica - Preparação de nanocompósitos de PEEK com 0,5 a 7 %(m/m) de MWCNTs;
2. Estudo da relação do estado de dispersão de nanopartículas com as propriedades elétricas - Preparação de nanocompósitos de PEEK para seleção do(s) compósito(s) com propriedades mais adequados ao processo de *melt-spinning*:
 - 2.1 Produção de nanocompósitos de PEEK/CNT aditivados com lubrificante de processo (**Lub**) para avaliação do efeito sobre a dispersão das nanopartículas condutoras;
 - 2.2 Produção de nanocompósitos ternários de PEEK/MLG/CNT, para avaliação da dispersão das nanopartículas condutoras e de possíveis sinergias em termos de condutividade elétrica;
3. Caracterização dos diferentes nanocompósitos produzidos:
 - 3.1 Determinação das propriedades elétricas dos nanocompósitos (medição da resistividade elétrica);
 - 3.2 Caracterização térmica e avaliação da composição mássica dos nanocompósitos por análise termogravimétrica (**TGA**) e ensaios de calcinação;

3.3 Caracterização morfológica da dispersão dos nanocompósitos usando técnicas de microscopia ótica (**MO**) e microscopia eletrônica de varrimento (**SEM**);

4. Análise e discussão dos resultados.

Este procedimento experimental possibilitou a seleção das melhores composições para a extrusão de multifilamentos condutores elétricos pela tecnologia de *melt-spinning*.

Capítulo 3

Organização da Dissertação

A presente dissertação é constituída por cinco capítulos.

O primeiro capítulo consiste numa breve introdução ao trabalho, compreendendo o enquadramento, os objetivos e a organização da presente dissertação.

No segundo capítulo são descritas as características e principais propriedades do PEEK, dos nanotubos de carbono e da grafite, assim como é elaborada uma revisão bibliográfica quanto aos princípios teóricos da produção e caracterização dos nanocompósitos poliméricos. Uma compilação de estudos sobre produção de compósitos de PEEK aditivados com nanopartículas condutoras também é descrito neste capítulo.

No terceiro capítulo enumeram-se os materiais e os equipamentos utilizados na produção dos nanocompósitos, bem como a descrição das técnicas experimentais de caracterização utilizadas. No quarto capítulo são apresentados e analisados os resultados experimentais obtidos.

Por último, no quinto capítulo são apresentadas as principais conclusões provenientes do trabalho elaborado, bem como as propostas de trabalhos futuros.

Parte II

Fundamentos Teóricos

Capítulo 4

Estado da Arte

Os materiais compósitos são definidos pela associação de dois ou mais materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, que combinados produzem um material com características diferentes dos materiais constituintes. As propriedades dos materiais compósitos dependem da natureza dos seus materiais constituintes e podem ser classificados como compósitos poliméricos, cerâmicos ou metálicos. Os compósitos poliméricos são formados por uma matriz polimérica, que tem como principal função providenciar o suporte das cargas/partículas [10]. Outro material integrante do compósito é o reforço/carga, estando este disperso na matriz. Se o reforço tiver, pelo menos, uma dimensão inferior a aproximadamente 100 nm, este é classificado de nanocompósito [11]. A Figura 1 ilustra os materiais constituintes de um compósito.



Figura 1: Representação de um compósito (adaptado de [12]).

De modo a garantir-se um bom desempenho dos compósitos poliméricos, é fundamental que se estabeleça uma forte ligação interfacial entre a matriz polimérica e a carga [13]. A região onde a matriz e a carga estão fisicamente ou até quimicamente ligadas denomina-se de interface, podendo formar-se em alguns casos uma região de interfase [14]. A interface é descrita como a barreira física bidimensional entre duas camadas química e estruturalmente diferentes, ou seja, em nanocompósitos corresponde à área superficial das nanopartículas, em contacto com a matriz. Por outro lado, a interfase é constituída pelo volume de material tridimensional afeto às interações existentes na interface entre nanopartículas e polímero, sendo composta pela combinação de propriedades de ambas as fases [15], [16].

4.1 Poli(éter-éter-cetona)

Ao longo dos últimos anos vários polímeros de alto desempenho têm sido estudados para aplicações em áreas desafiantes, como a engenharia aeroespacial, eletrônica e vários setores da defesa e energia [3]. Estes polímeros destacam-se pelas suas elevadas temperaturas de serviço, boas propriedades mecânicas, estabilidade dimensional, alta resistência à degradação térmica e boa resistência química, mesmo a elevadas temperaturas [17], [18]. O PBI, a polisulfona (**PSU**), polipirrol (**PPy**), PI e PEEK são alguns dos exemplos de polímeros de alto desempenho [3]. Na Tabela 1 estão sumarizadas as principais propriedades de polímeros convencionais (**PS** e **PP**) vs. polímeros de alto desempenho (PI, PBI e PEEK).

Tabela 1: Principais propriedades do PS, PP, PI, PBI e PEEK.

	T_g (°C)	T_f (°C)	$T_{serviço}$ (°C)	Resistividade volúmica ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Módulo de Young (GPa)	Condutividade térmica (W/m·K)	Ref.
PS	100	-	80	10^{16}	3,4	0,14	[19]–[21]
PP	-25	170	130	10^{16}	1,3	0,20	[22]–[25]
PI	360	-	221 – 241	10^{18}	2,5	0,12	[26]–[28]
PBI	427	-	340	10^{14}	5,9	0,41	[29]–[31]
PEEK	143	360	260	10^{16}	3,0	0,29	[32]–[35]

O PEEK é um polímero termoplástico semicristalino de alto desempenho caracterizado pelas suas excelentes propriedades térmicas, mecânicas e químicas [4], [5]. Pode ser transformado numa variedade de componentes, tais como tubos e revestimentos de cabos de fibra ótica; vedantes, rolamentos e componentes de travões na indústria automóvel; partes de aviões como *radome* e carenagem; parafusos, implantes dentários e dispositivos de fusão vertebral no âmbito da medicina e em componentes de fornos e embalagens alimentares na indústria alimentar [33], [35]–[37]. Na Figura 2 encontra-se ilustrada a estrutura química do PEEK.

Este polímero apresenta propriedades térmicas e mecânicas muito elevadas, como se observa na Tabela 1, bem como um elevado grau de resistividade elétrica, caracterizando-se por uma matriz isolante [32]–[35].

Normalmente, a estrutura química de um polímero de elevado desempenho é baseada em grupos aromáticos, que estão interligados por pontes de éter ou cetona. A quantidade relativa destas pontes determina certas propriedades dos polímeros, como são o caso da plasticidade e da flexibilidade - promovidas pelo aumento de grupos éter - e a resistência térmica - promovida pelo aumento de grupos cetona [38].

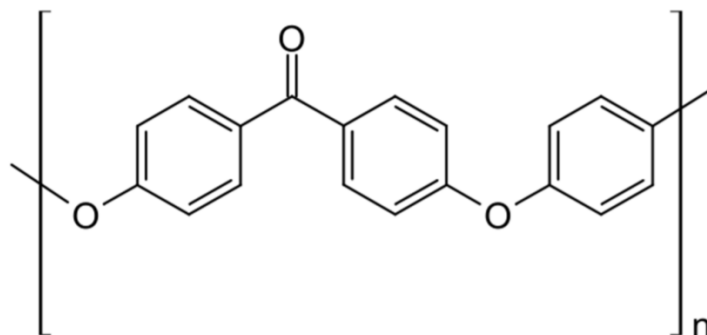


Figura 2: Estrutura química PEEK (reproduzido de [39]).

4.2 Nanopartículas de Carbono

As nanopartículas de carbono têm um impacto acentuado nas propriedades físicas e químicas dos compósitos, destacando-se a melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas [7]–[9], [33], [40]–[52]. Podendo assumir uma geometria de “nanoponto” (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) ou tridimensional (3D), o negro de fumo, o grafeno, a grafite e os nanotubos de carbono são alguns dos exemplos de nanopartículas, que devido à sua elevada razão de aspecto (com exceção do negro de fumo), resistência mecânica e elevada condutividade elétrica, desempenham um papel predominante na preparação de nanocompósitos com propriedades melhoradas [45].

A associação de dois tipos de partículas, com geometrias diferentes, promove um aumento das propriedades térmicas [8], [9], mecânicas [8], e elétricas [7], [9], como também a distribuição e dispersão das mesmas.

4.2.1 Nanotubos de Carbono

Citado por muitos como o “pai” dos nanotubos de carbono, Sumio Iijima foi um dos grandes pioneiros da tecnologia moderna para produção de CNTs [49], [53]–[57]. Desde 1991 os CNTs têm sido alvo de investigação e desenvolvimento [58], sendo incorporados em dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos, supercondutores, atuadores eletromagnéticos e materiais nanocompósitos [59], em grande parte devido às suas distintas propriedades químicas, físicas e elétricas, como são o caso da sua elevada estabilidade térmica em vácuo (até 2800 °C), da sua excelente condutividade térmica (2800 – 6000 W/m·K), baixa densidade (1800 kg/m³), alta resistência à tração (na ordem das dezenas ou centenas de GPa), elevado módulo de *Young* (atingindo valores na ordem de 1 TPa) e da sua excelente condutividade elétrica (10⁴ S/cm), dependente do seu tipo de estrutura [50], [53], [55]–[57], [59].

Os CNTs (1D) são classificados, quanto à sua estrutura, em dois tipos: nanotubos de carbono de parede simples (**SWCNTs**), compostos por apenas uma folha de grafeno enrolada sobre si própria formando um tubo, e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (**MWCNTs**), compostos por duas ou mais folhas de grafeno enroladas umas sobre as outras de forma concêntrica, formando uma parede de espessura superior a um átomo de carbono [55], [56], como ilustrado na Figura 3. Na Tabela 2 estão representados valores típicos de algumas propriedades dos SWCNTs e MWCNTs.

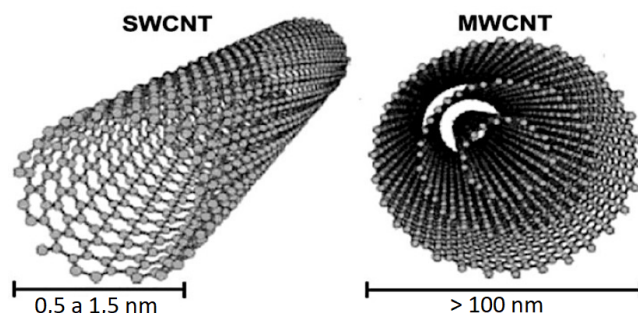


Figura 3: Representação esquemática de SWCNT e MWCNT (reproduzido de [60]).

Tabela 2: Comparação entre as propriedades dos SWCNTs e MWCNTs (reproduzido de [61]).

Propriedades	SWCNT	MWCNT
Densidade relativa (g/cm³)	0,8 – 1,3	1,8 – 2,6
Área superfície específica (m²/g)	400 – 900	200 – 400
Módulo de Young (Pa)	≈ 1000	≈ 1000
Resistência à tração (Pa)	(3 – 50) x 10 ¹⁰	(1 – 15) x 10 ¹⁰
Resistividade elétrica (Ω·cm)	10 ⁻⁶ – 10 ⁻²	10 ⁻⁵ – 10 ⁻³
Condutividade térmica (W/m·K)	3000 – 6000	2000 – 3000

Os SWCNTs podem apresentar propriedades distintas conforme a orientação da estrutura hexagonal das folhas de grafeno quando estes se formam, sendo possível obter-se três diferentes estruturas, representadas na Figura 4: *armchair*, *chiral* e *zig-zag* [55], [56].

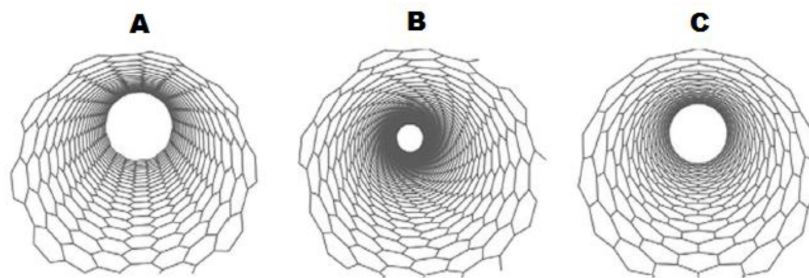


Figura 4: Estrutura de SWCNT: (A) *armchair*, (B) *chiral*, (C) *zig-zag* (reproduzido de [55]).

4.2.2 Grafite

O grafeno (Gf) consiste numa folha bidimensional (2D), composta por átomos de carbono com hibridação sp^2 , formando uma rede hexagonal [42], como representado na Figura 5.

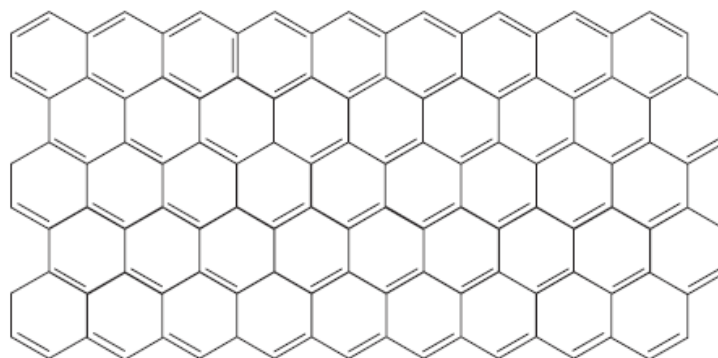


Figura 5: Estrutura de Grafeno (reproduzido de [62]).

A grafite é composta por camadas de grafeno empilhadas devido às forças de *van der Waals* que as mantêm coesas, como representado na Figura 6. Este alótropo de carbono tem suscitado grande entusiasmo na área dos compósitos uma vez que possui excelentes propriedades intrínsecas como o seu módulo de *Young* (1TPa) [41], boa condutividade térmica (5300 W/m·K) [63] e excelente condutividade elétrica (10^4 S/cm) [41].

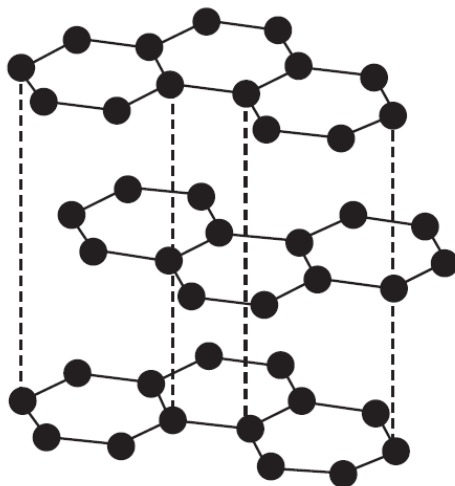


Figura 6: Estrutura de Multicamadas de Grafeno (MLGs) (reproduzido de [62]).

Dependente do número de camadas de grafeno, a grafite pode ter nomenclaturas diferentes, tais como: bicamada de grafeno e multicamadas de grafeno (MLGs), também referidas como nanoplaquetas de grafeno (**GnPs**), com espessuras compreendidas entre 0,7 e 100 nm [42].

4.3 Nanocompósitos

Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza orgânica/orgânica, inorgânica/orgânica e inorgânica/inorgânica [64]. Os nanocompósitos poliméricos são definidos por partículas inorgânicas na escala nanométrica dispersas numa matriz polimérica orgânica [48], [51].

Os Compósitos Poliméricos Condutores (**CPC**) são geralmente constituídos por dois componentes, (i) uma matriz polimérica com propriedades elétricas isoladoras e (ii) uma partícula com condutividade elétrica, como são os casos da grafite, do grafeno, do negro de fumo e dos nanotubos de carbono, entre outros [6]. Através desta combinação entre polímeros e partículas é possível obter-se um compósito de propriedades melhoradas relativamente ao polímero, com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica e com propriedades elétricas modificadas [48], [53], [64].

Estes nanocompósitos têm sido extensamente utilizados em diversas áreas, como são o caso da medicina - em sensores corporais de monitorização neuro-fisiológica -, da indústria automóvel - em diversos componentes estruturais -, da defesa – em sensores de deteção humana -, da energia – em componentes de sensores de gás, em células de combustível e em células solares -, na indústria aeroespacial – em componentes de blindagem de interferência eletromagnética (**EMI**) – e na indústria têxtil – em sensores de pressão flexíveis [65]–[71], com destaque nas matrizes de polipropileno (PP), PC, poliestireno (PS),

polimetilmetacrilato (**PMMA**), polibutileno tereftalato (**PBT**) e PEEK [72]–[78].

A produção de nanocompósitos pode ser realizada usando três abordagens distintas: mistura em solução, polimerização *in-situ* e extrusão do polímero fundido [79]. Na primeira, o polímero, o solvente e as nanopartículas são misturados com o auxílio de ultrassons ou de agitação mecânica, sendo o solvente evaporado após dissolver o polímero e dispersar as nanopartículas, formando o nanocompósito [57]. Na segunda técnica, as nanopartículas são dispersas no monômero previamente. De seguida, o monômero é polimerizado sob condições específicas, mantendo as nanopartículas dispersas e podendo observar-se, em casos particulares onde as nanopartículas são previamente modificadas quimicamente, a formação de ligações covalentes entre as nanopartículas e a matriz polimérica, resultando num nanocompósito com excelentes propriedades [49], [53]. Por último, a extrusão de fundido consiste na mistura física do polímero e das nanopartículas durante o processamento no estado fundido, com o auxílio de uma extrusora ou um misturador intensivo [57], [80]. Devido à compatibilidade de produção em larga escala, ao baixo custo com alta eficiência, e à inexistência de solventes orgânicos, esta técnica tem-se mostrado muito interessante, apesar da maior dificuldade na dispersão das partículas e na obtenção de uma mistura homogénea [81].

4.3.1 Nanocompósitos eletricamente condutores

Para se atingir as propriedades maximizadas de um nanocompósito é necessário obter-se um nanocompósito homogéneo e com as nanopartículas dispersas na matriz. Neste âmbito é necessário que o fundido passe por vários estágios, de entre os quais a incorporação das nanopartículas e sua distribuição, o molhamento e infiltração de polímero nos aglomerados de nanopartículas, seguidos da dispersão das mesmas. As fortes ligações de *van der Waals* entre as nanopartículas possibilitam a criação de aglomerados de elevadas dimensões, impedindo a composição da mistura homogénea [82]. De modo a fazer face a estes problemas pode-se recorrer a diversas técnicas de dispersão ou funcionalização, tais como os métodos ultrassónicos, o moinho de bolas, o agitador mecânico e as modificações de superfície das nanopartículas [13], [83]. Também a produção de *masterbatches* (compósitos com elevada concentração de nanopartículas distribuídas no polímero) auxiliam na composição de uma mistura mais homogénea, uma vez que se verifica o duplo processamento das nanopartículas, sendo que a sua utilização para produção do compósito final por diluição do *masterbatch* no polímero, tem-se revelado uma abordagem promissora na produção de nanocompósitos [84]. O *masterbatch* é misturado com um polímero virgem para obter a sua diluição, usando o processo de extrusão de fundido, introduzindo um segundo passo de dispersão das nanopartículas [80]. A extrusão duplo-fuso neste processo, comparativamente à extrusão de monofuso,

providencia uma mistura mais homogênea de diferentes materiais, como são o caso de cargas ou líquidos, bem como induz no sistema uma maior quantidade de energia, capaz de promover uma dispersão mais eficaz das cargas [85]–[87]. Igualmente, a aplicação de aditivos de processo como auxiliares de dispersão pode induzir a diminuição da energia interfacial entre os materiais, facilitando a dispersão dos aglomerados e a formação da mistura homogênea [84].

Esta mistura homogênea e a dispersão das nanopartículas individuais ou em aglomerados de pequenas dimensões é fundamental na produção de filamentos pelo processo de *melt-spinning*. Como representado na Figura 7, este processo consiste na extrusão de filamentos através de um “*spinning pack*”, composto por uma fieira (“*spinneret*”), vários filtros e placas de múltiplos orifícios, com diâmetros compreendidos entre 0,01 mm e 0,6 mm. À saída da fieira os multifilamentos são arrefecidos numa coluna de arrefecimento. O estiramento subsequente ocorre entre rolos, que podem ser aquecidos, com velocidade de rotação controlada, sendo esta a etapa mais importante do processo já que é nesta fase que a orientação molecular é definida. Por último os filamentos são recolhidos por uma bobinadora [88]–[90]. Uma vez que o “*spinning pack*” é composto por orifícios na ordem do micrómetro é essencial que o material possua uma boa dispersão dos aglomerados de nanopartículas, já que aglomerados acima de um determinado tamanho provocam a obstrução dos filtros e subsequente irregularidade do fluxo dos filamentos, podendo provocar a sua quebra [91].

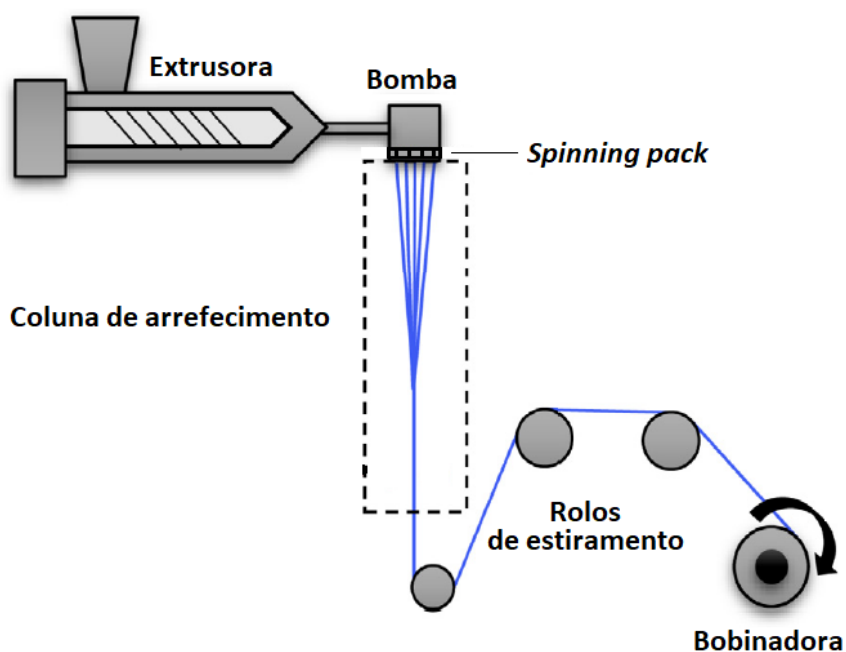


Figura 7: Representação esquemática do processo de *melt-spinning* (adaptado de [92]).

De uma forma geral, considera-se que o estado de dispersão total de nanopartículas em compósitos

se obtêm quando há dispersão individual das nanopartículas na matriz, sem a formação de aglomerados. Em nanocompósitos poliméricos aditivados com CNTs a dispersão pode ser descrita por dois tipos de eventos: (i) rutura dos aglomerados de CNTs em aglomerados de dimensão sucessivamente menor e (ii) erosão dos CNTs situados à superfície dos aglomerados para o polímero fundido, como representado na Figura 8. Enquanto o mecanismo de rutura se caracteriza por uma cinética rápida e requer a aplicação de tensões elevadas no fundido, o mecanismo de erosão apresenta uma cinética lenta e é favorecido num polímero fundido com baixa viscosidade, que permita o molhamento das nanopartículas [82], [93]. Vários estudos [82], [93], constataram que o aumento da velocidade de rotação do fuso resultou na diminuição do número de aglomerados de maior tamanho. Desta forma, é possível inferir que com o aumento da velocidade de rotação do fuso uma maior tensão de corte é aplicada ao fundido, predominando a dispersão pelo mecanismo de rutura. É, no entanto, necessário acautelar que a energia mecânica fornecida ao fundido não leve também à quebra dos nanotubos, reduzindo a sua razão de aspeto. Por outro lado, a promoção da dispersão através da infiltração dos aglomerados ocorre na presença de baixas tensões de corte, prevalecendo o mecanismo de erosão, que é favorecido pela baixa viscosidade do fundido e tempos de residência elevados.

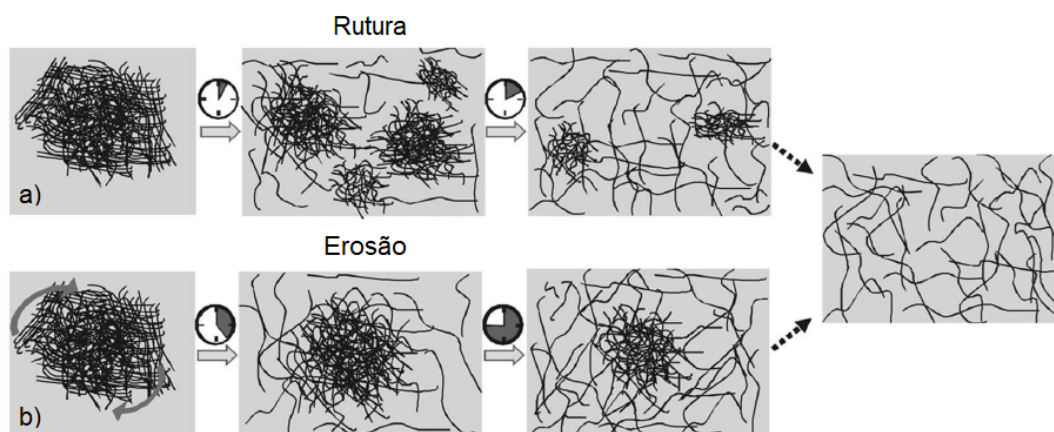


Figura 8: Representação dos mecanismos de dispersão: a) mecanismo de rutura; b) mecanismo de erosão (adaptado de [93]).

A dispersão dos aglomerados de nanotubos de carbono na matriz polimérica pode ser influenciada por inúmeros fatores, com destaque nas propriedades dos materiais e nas condições de processamento. No caso da extrusão de fundido, parâmetros como o perfil dos fusos, a localização da zona de alimentação, o débito, a velocidade de rotação dos fusos e o perfil de temperaturas de extrusão, têm elevada influência nas tensões de corte geradas e no tempo de residência do fundido e, por consequência, na qualidade da dispersão dos nanotubos [84]. Assim, a otimização das condições de processamento dos nanocompósitos

é fundamental, dado que o estado de dispersão dos nanotubos influencia a condutividade elétrica dos mesmos, com destaque nas concentrações adjacentes ao limiar de percolação elétrica [94].

O fenómeno da percolação elétrica tem sido multiplamente alvo de estudo [4], [38], [40], [43], [44], [52], [59], [95]–[99]. A teoria da percolação elétrica baseia-se no incremento da concentração de um determinado elemento condutor, originando uma mudança abrupta das propriedades elétricas [99]. Em nanocompósitos poliméricos a percolação ocorre quando as nanopartículas se encontram suficientemente bem dispersas formando uma rede contínua através do nanocompósito que permite criar um caminho para o fluxo de corrente [95], dando lugar a uma transição isolador-condutor no nanocompósito [98], como representado na Figura 15.

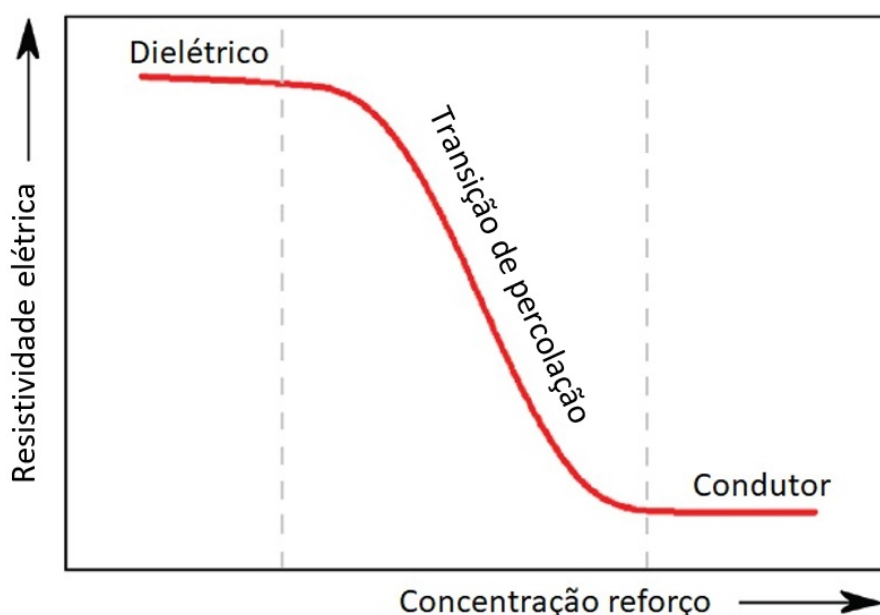


Figura 9: Ilustração da transição de percolação elétrica de materiais isoladores para condutores (adaptado de [98]).

Os materiais condutores ou metálicos têm como principal característica a sua elevada condutividade elétrica e são maioritariamente usados em aplicações eletrónicas. Os materiais semicondutores representam o estado intermédio entre os condutores e os isoladores (Figura 10) e a sua condutividade é altamente dependente do tipo e concentração de partículas ou impurezas. Por fim, os materiais isoladores, como são o caso da grande maioria dos polímeros, são materiais que impedem a passagem de corrente elétrica e são caracterizados pela sua elevada resistividade.

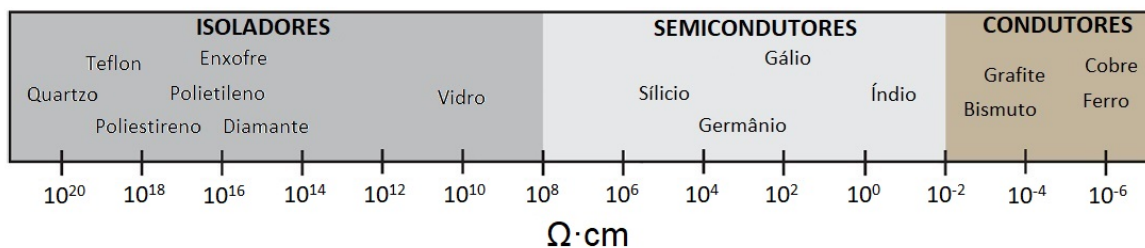


Figura 10: Representação esquemática dos valores típicos de resistividade elétrica (adaptado de [96]).

Como mencionado anteriormente, o estado de dispersão das nanopartículas influencia o nível de condutividade elétrica de um nanocompósito, sendo por isso necessário avaliar os diferentes aspectos que podem influenciar o estado de dispersão e, por consequência, a condutividade elétrica. De maneira geral, é expectável que o aumento de energia mecânica fornecida durante o processamento proporcione um aumento do estado de dispersão [100]. Kasaliwal *et al.* [101] e Krause *et al.* [102] constataram que com o aumento da velocidade de rotação dos fusos o número de aglomerados diminuía, aumentando o estado de dispersão dos nanocompósitos, porém, a resistividade elétrica aumentava. O aumento da velocidade de rotação dos fusos promove um aumento da energia do sistema através do aumento das taxas de corte, provocando a quebra e consequente distribuição e dispersão dos nanotubos. No entanto, a quebra acentuada dos CNTs origina a diminuição da sua razão de aspeto e, por consequência, dificulta a formação da rede de percolação elétrica, diminuindo a condutividade. Da mesma forma, a diminuição da condutividade elétrica pode ser causada pelo revestimento dos nanotubos dispersos através das cadeias poliméricas, uma vez que estes passam a ter uma dimensão semelhante à do raio de giração do polímero, criando uma barreira isoladora, inibindo os contactos entre os mesmos [73]. Segundo Pötschke *et al.* [94] a influência da velocidade de rotação dos fusos está dependente da concentração de nanotubos. Em concentrações abaixo do limiar de percolação elétrica o aumento da velocidade de rotação dos fusos promove a dispersão, aumentando a condutividade elétrica. Porém, em concentrações acima do limiar de percolação, o aumento da velocidade de rotação dos fusos tem como resultado a quebra dos nanotubos, diminuindo a sua razão de aspeto e, por conseguinte, a condutividade elétrica.

De acordo com Carneiro *et al.* [103] o melhor desempenho elétrico é obtido a temperaturas de extrusão baixas, uma vez que um elevado grau de viscosidade induz um ambiente termodinâmico mais severo, propiciando uma maior dispersão, já que as taxas de corte que atuam na interface são mais elevadas. No entanto, Penu *et al.* [52] e Krause *et al.* [102] determinaram que o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, induzido através do aumento da temperatura, provoca um molhamento mais eficaz dos nanotubos, facilitando a infiltração dos aglomerados com o polímero. Assim, através desta

difusão, a erosão dos nanotubos da superfície dos aglomerados é favorecida, resultando numa melhor dispersão e conseqüente aumento da condutividade elétrica. Desta forma, é possível inferir que o controle da temperatura de processamento é importante para a dispersão dos CNTs, e em conseqüência, influencia a condutividade elétrica do nanocompósito.

Mokhtari *et al.* [104] e Penu *et al.* [52] concluíram que um melhor estado de dispersão resultaria numa menor distância entre as partículas na matriz polimérica e promovia um aumento do número de contactos entre as mesmas, produzindo um maior fluxo de elétrons no nanocompósito, possibilitando o aumento da condutividade. Do mesmo modo, McNally *et al.* [40] observaram que o aumento do grau de alinhamento dos CNTs provocava a diminuição do número de contactos entre os mesmos, aumentando a concentração necessária de CNTs capazes de atingir o limiar de percolação. Também o resultado da interação da matriz com as nanopartículas pode ter influência nas propriedades elétricas do nanocompósito. A formação de uma fina camada da matriz envolvendo as nanopartículas reduz a eficiência do contacto elétrico dos CNTs na rede contínua de contactos, uma vez que ocorre o isolamento das mesmas. Por outro lado, estas interações permitem que se suceda a transferência de carga da matriz para o reforço a nível mecânico e, a nível das propriedades térmicas, podem afetar a temperatura de transição vítrea da matriz, a taxa de degradação e a condutividade térmica do compósito. Assim, as interações interfaciais apresentam um elevado impacto no desempenho elétrico, mecânico, térmico e estrutural do compósito [14], [16].

Em suma, podemos estabelecer que o estado de dispersão das nanopartículas detém uma preponderância notável nas propriedades intrínsecas dos nanocompósitos, tais como a condutividade elétrica. Por sua vez, o estado de dispersão das nanopartículas é altamente influenciado pelas condições de processamento dos nanocompósitos, principalmente próximo do limiar de percolação elétrica. Sendo o limiar de percolação elétrica uma zona sensível a mudanças abruptas, é nesta faixa de concentrações que a rede de contactos que permitem o fluxo de corrente não está ainda totalmente definida, sendo particularmente suscetível a alterações provocadas pelo meio, tais como as condições de processo.

Limiar de percolação elétrica

O limiar de percolação elétrica em nanocompósitos poliméricos tem sido alvo de vários estudos, como verificado anteriormente, tanto com foco no estudo da variação da concentração de carga, como pela variação das condições de processo. No entanto, apesar da elevada variedade de estudos com polímeros convencionais, há uma carência no estudo deste fenómeno em nanocompósitos de matriz polimérica de elevado desempenho, como é o caso do PEEK. De seguida, são apresentados alguns dos trabalhos já

efetuados sobre nanocompósitos de matriz polimérica PEEK aditivados com CNTs e derivados de grafeno.

Gonçalves *et al.* [4], de modo a obterem filamentos adequados para modelação por deposição de fundido (FDM), produziram compósitos PEEK/MWCNT tendo obtido um limiar de percolação elétrico entre os 2 e 3 %(m/m) de MWCNTs com uma transição de $3,25 \times 10^6$ para $87 \Omega\cdot\text{cm}$, respetivamente. A resistividade elétrica mínima de $4,5 \Omega\cdot\text{cm}$ foi atingida com a adição de 6 %(m/m) de MWCNTs. Mohiuddin *et al.* [59] estudaram a influência da adição de várias percentagens de CNTs na condutividade elétrica de um nanocompósito PEEK/CNT. A resistividade do PEEK virgem é de aproximadamente $10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$ [48]. Quando a percentagem de CNTs aumentou de 3 para 4 %(m/m) a resistividade do nanocompósito teve uma diminuição abrupta. Analisando-se este intervalo concluiu-se que a transição elétrica se dava entre os 3,5 e 3,6 %(m/m) de CNTs, passando de $1,93 \times 10^{12}$ para $4,42 \times 10^9 \Omega\cdot\text{cm}$. Bangarusampath *et al.* [97] analisaram este tipo de fenómeno de percolação, tendo atingido um patamar de transição isolador-semicondutor ($10^8 \Omega\cdot\text{cm}$) com a adição de 1,5 %(m/m) de CNTs à matriz de PEEK. À semelhança, Go *et al.* [38], atingiram o limiar de percolação com 3,3 %(m/m) de CNTs num nanocompósito de PEEK/CNT.

Yang *et al.* [43] concluíram que a adição de nanofolhas de grafeno (**GNs**) a uma matriz polimérica de PEEK dava origem a uma transição isolador–semicondutor, tendo obtido um valor mínimo de resistividade elétrica de $562 \Omega\cdot\text{cm}$ para uma percentagem em massa de 5 %(m/m) e com 2 %(m/m) obtiveram uma resistividade de $5,00 \times 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$, inferior a $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ representativo do critério antiestático [97]. Também Khanam *et al.* [44] alcançaram valores de resistividade elétrica inferiores com a adição de GnPs, com valores de $10^4 \Omega\cdot\text{cm}$ para 10 %(m/m) e $2,54 \times 10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ para 4 %(m/m).

No entanto, a formação de aglomerados retratada na grande maioria da literatura analisada pode ser colmatada com a adição de mais do que uma nanopartícula de carbono. Esta hibridação é capaz de criar um efeito associativo promotor de um melhor estado de dispersão das partículas [105], facilitando a condução de eletrões ao longo do nanocompósito.

O efeito associativo da associação de MLGs e CNTs, explicado por Joseph *et al.* [106], consiste em dois mecanismos: (i) contactos físicos entre as partículas de carbono através de uma melhor dispersão das mesmas e (ii) o efeito de *tunneling* dos eletrões entre as nanopartículas. Do mesmo estudo, obtiveram-se incrementos de até 3 ordens de grandeza na condutividade dos compósitos, tendo-se obtido $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ numa formulação de PMMA composta por 10 %(m/m) de MLGs e 10 %(m/m) CNTs e $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ numa formulação composta por 17,5 %(m/m) de MLGs e 2,5 %(m/m) CNTs.

Da mesma forma, Liu *et al.* [9] atingiram melhores resultados com a adição de ambas as nanopartículas. Foram produzidos compósitos de poliuretano termoplástico (**TPU**) com Gf e CNTs separadamente, tendo-se obtido um limiar de percolação elétrico nas concentrações de 0,1 %(m/m) e 0,75 %(m/m), res-

petivamente. Depois, produziram-se compósitos de TPU/Gf/CNT tendo-se estudado a associação dos dois tipos de partículas. A concentração de CNTs foi mantida constante em 0,5 %(m/m) e o limiar de percolação elétrico foi atingido com 0,012 %(m/m) de Gf, tendo-se obtido uma resistividade elétrica na ordem de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ no compósito com 0,02 %(m/m) de Gf e 0,5 %(m/m) de CNTs. Este resultado foi explicado pela sobreposição dos CNTs (1D) e do Gf (2D), tendo os primeiros funcionando como uma ponte entre os segundos, e pela ação dispersante do Gf sobre os aglomerados de CNTs, já que devido à sua grande área de superfície e à formação de uma espécie de barreira atuam como espaçadores entre os aglomerados.

Lin *et al.* [47] produziram compósitos de álcool polivinílico (**PVA**) aditivados com GNs e CNTs através da técnica de extrusão de fundido. Atendendo à resistividade elétrica do PVA ($8,33 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$), obteve-se um incremento de 5 ordens de grandeza com adição de 1,25 %(m/m) de GNs – $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ – e de 6 ordens com a adição de 1,25 %(m/m) de CNTs – $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. De modo a estudar possíveis efeitos sinérgicos entre as duas partículas produziram diferentes formulações com um total de 1,25 %(m/m) de carga, tendo o nanocompósito PVA/0,25 GN/1,25 CNT obtido a resistividade elétrica mais baixa – $6,67 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. Uma vez que os CNTs possuem uma elevada razão de aspeto, estes criam um caminho condutor de alta extensão, explicando a sua maior condutividade perante o nanocompósito aditivado com GNs. No entanto, a interação entre ambas as partículas permitem que seja criada uma rede co-estrutural em que a interligação das geometrias 1D dos CNTs e 2D das GNs forme uma rede condutora contínua, que facilite o movimento dos eletrões, melhorando as propriedades elétricas.

Novamente, Gonçalves *et al.* [4] adicionaram GnPs a compósitos de PEEK com %(m/m) de MWCNTs próximo do limiar de percolação elétrica, nomeadamente 3 e 4 %(m/m) de MWCNTs. Verificaram que a resistividade elétrica tendia a diminuir com a adição de GnPs, variada entre 1 e 6 %(m/m). Por exemplo, observaram uma diminuição de 87,0 para 19,6 $\Omega \cdot \text{cm}$ com a adição de 3 %(m/m) de GnPs a compósitos com 3 %(m/m) de MWCNTs e uma diminuição de 8,06 para 6,51 $\Omega \cdot \text{cm}$ com a adição de 4 %(m/m) de GnPs a compósitos com 4 %(m/m) de MWCNTs.

A Tabela 3 sumariza a pesquisa efetuada no âmbito do estudo da influência da adição de nanopartículas de carbono nas propriedades elétricas de compósitos de diversas matrizes termoplásticas.

Tabela 3: Compilação dos diferentes nanocompósitos produzidos com diferentes matrizes poliméricas, partículas condutoras e técnicas de processamento.

Cargas	Matriz	Concentração de carga no limiar de percolação	Resistividade no limiar de percolação	Concentração de carga com resistividade mínima	Resistividade mínima do compósito	Técnica de processamento	Ref.
MWCNTs	PEEK	2 – 3 %(m/m)	$3,25 \times 10^6 - 87 \Omega \cdot \text{cm}$	6 %(m/m)	$4,5 \Omega \cdot \text{cm}$	Extrusão de fundido	[4]
MWCNTs	PEEK	3,5 – 3,6 %(m/m)	$10^{13} - 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$	10 %(m/m)	$10^5 \Omega \cdot \text{cm}$	Calandragem	[59]
MWCNTs	PEEK	1,5 - 2 %(m/m)	$10^{11} - 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$	17 %(m/m)	$1 \Omega \cdot \text{cm}$	Extrusão de fundido	[97]
MWCNTs	PEEK	3,3 %(m/m)	$10^5 \Omega \cdot \text{cm}$	9,82 %(m/m)	$500 \Omega \cdot \text{cm}$	Extrusão de fundido	[38]
GNs	PEEK	1,4 %(m/m)	$10^8 \Omega \cdot \text{cm}$	5 %(m/m)	$562 \Omega \cdot \text{cm}$	Agitação magnética seguida de compressão a quente	[43]
GnPs	LLDPE	4 %(m/m)	$2,54 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$	10 %(m/m)	$10^4 \Omega \cdot \text{cm}$	Extrusão de fundido	[44]
MLGs/MWCNTs	PMMA	17,5 %(m/m)/2,5 %(m/m)	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$	10 %(m/m)/10 %(m/m)	$10^3 \Omega \cdot \text{cm}$	Mistura em solução	[106]
Gf/CNTs	TPU	0,012 %(m/m)/0,5 %(m/m)	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$	0,129 %(m/m)/0,5 %(m/m)	$10^5 \Omega \cdot \text{cm}$	Coagulação seguida de compressão a quente	[9]
GNs/MWCNTs	PVA	-	-	0,25 %(m/m)/1,25 %(m/m)	$6,67 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$	Extrusão de fundido	[47]
					$2,38 \Omega \cdot \text{cm}$	Mistura em solução	

Para além disto, e tendo em consideração o âmbito final deste trabalho, é necessário compreender de que forma o processo de *melt-spinning* pode alterar as propriedades elétricas dos futuros filamentos. O estiramento induzido pela relação de velocidades entre o rolo de estiramento e o rolo de alimentação influencia a orientação molecular do polímero e a orientação das nanopartículas e, portanto, a morfologia da rede condutora. Deste modo, o aumento do estiramento provoca o aumento da orientação dos CNTs ao longo do filamento [91]. Como mencionado anteriormente, o limite de percolação é atingido aquando da formação de uma rede de contactos entre as partículas. Com o aumento da orientação das mesmas a distância entre elas será maior, acabando por diminuir a densidade da rede de contactos, tendo como consequência a interrupção do caminho de percolação [107]. Assim, apesar de melhorar as propriedades mecânicas dos filamentos, o acentuar do estiramento origina a diminuição da condutividade elétrica [108].

Marischal *et al.* [107] produziram compósitos de PA aditivados com negro de fumo (CB), tendo como objetivo o estudo da influência dos parâmetros de processo de *melt-spinning* nas propriedades elétricas dos multifilamentos. Após a extrusão de compósitos com 11 %(m/m) de CB, a resistividade elétrica de 10^{11} $\Omega\cdot\text{cm}$ aumentou sete ordens de grandeza para 10^8 $\Omega\cdot\text{cm}$ nos multifilamentos. No entanto, foi possível provar que o entrelaçamento das fibras melhorava a condutividade elétrica em uma ordem de grandeza.

De igual modo, Bouchard *et al.* [108] analisaram as diferenças das propriedades elétricas procedentes da composição por extrusão de fundido e da produção de multifilamento por *melt-spinning* de poly(hidroxi eter) de bisfenol A com CNTs. A resistividade elétrica dos multifilamentos, produzidos a partir do compósito aditivado com 1,5 %(m/m) de CNTs, aumentou de 222 para $2,82 \times 10^{12}$ $\Omega\cdot\text{cm}$, comparativamente com os compósitos produzidos por extrusão de fundido. Desta forma, os multifilamentos ainda não atingiram o limiar de percolação elétrica sendo necessário aumentar a percentagem de CNTs e/ou promover uma melhor dispersão.

Concluindo, é impreterível atingir-se um compromisso entre a dispersão e a concentração de nanopartículas adicionada, de forma a possibilitar um processo estável e garantir boas propriedades elétricas finais nos nanocompósitos.

Parte III

Material e Métodos

Nesta parte são apresentados os materiais usados na produção dos nanocompósitos, descrevem-se os métodos e condições de processamento, assim como os métodos e condições utilizados na caracterização dos nanocompósitos desenvolvidos.

Capítulo 5

Materiais

A matriz polimérica utilizada foi um poli(éter-éter-cetona) (PEEK), *grade* KetaSpire® KT-880 NT, de baixa viscosidade, fornecido pela Solvay Specialty Polymers USA, na forma de *pellets*. Na Tabela 4 encontram-se as principais propriedades do material.

Tabela 4: Propriedades do PEEK KetaSpire® KT-880 NT, fornecidas na ficha técnica do material.

PEEK	
T_f (°C)	340
Índice de fluidez mássico (g/10min)	36
Densidade (g/cm³)	1,30
Resistividade volúmica (Ω·cm)	3,8 x 10 ¹⁷
T_g (°C)	147
Módulo de Young (GPa)	4

Os MWCNTs utilizados encontram-se na forma de *masterbatch* (**MB**) condutor, Plasticyl™ PEEK1001, adquirido à Nanocyl S.A., em forma de *pellets*, baseado em PEEK carregado com 10 %(m/m) de MWCNTs (Nanocyl® NC7000™, com grau de pureza de 90%). As MLGs usadas foram as xGnP®, *grade* M5, obtido da XG Sciences, Inc, em forma de pó. As propriedades destes materiais encontram-se indicadas nas Tabela 5 e 6 respetivamente.

Tabela 5: Propriedades do MB Plasticyl™ PEEK1001, fornecidas na ficha técnica do material.

MB PEEK/MWCNT	
T_f (°C)	343
Índice de fluidez mássico¹ (g/10min)	5,4
Densidade (g/cm³)	1,274
Resistividade volúmica² (Ω·cm)	10

Tabela 6: Propriedades dos MWCNTs Nanocyl® NC7000™ e das MLGs xGnP® (grade M5), fornecidas nas fichas técnicas dos materiais.

	Pureza (%)	Área de superfície (m²/g)	Diâmetro/ Espessura (nm)	Comprimento/ dimensão lateral (μm)	Resistividade volúmica (Ω·cm)	Condutividade térmica (W/m·K)
MWCNTs	90,0	250 - 300	9,5	1,5	10 ⁻⁴	3000
MLGs	99,5	120 - 150	6,0 – 8,0	15,0	10 ⁻⁷	3000

A metodologia implementada consistiu inicialmente na produção de nanocompósitos por diluição do *masterbatch* de MWCNTs para obtenção da curva de percolação elétrica deste sistema de PEEK/CNT (Etapa 1).

De seguida, com o objetivo de estudar o efeito da dispersão dos CNTs na matriz de PEEK e avaliar a melhor forma de otimizar os compósitos com vista à produção de multifilamentos, foram estudadas duas estratégias: i) produção de nanocompósitos PEEK/CNT com adição de um lubrificante de processo (Etapa 2); ii) produção de nanocompósitos híbridos de MWCNTs e MLGs (PEEK/MLG/CNT) (Etapa 3). O Lub utilizado era apropriado para polímeros de alta temperatura, *grade* MoldWiz® INT-43GHT, fornecido pela Axel Plastics Research Laboratories, Inc. A Tabela 7 sumariza as propriedades do lubrificante.

Tabela 7: Propriedades do MoldWiz® INT-43GHT, fornecidas na ficha técnica do material.

Lubrificante	
Densidade relativa	1,025
Viscosidade (cP)	220

A Tabela 8 apresenta as composições dos diferentes nanocompósitos, baseados em PEEK, preparadas nas diferentes Etapas do trabalho:

¹ Ensaio não normalizado, (380 °C, 10 kg).

² PEEK/4 %(m/m) de CNT.

Tabela 8: Designação e relação entre os materiais utilizados nas 3 Etapas de trabalho.

	Percentagem nominal de MWCNTs (%(m/m))	Percentagem nominal de Lub (%(m/m))	Percentagem nominal de MLGs (%(m/m))	Designação dos compósitos
Etapa 1	0,5	-	-	PEEK/0,5 CNT
	1	-	-	PEEK/1 CNT
	2	-	-	PEEK/2 CNT
	3	-	-	PEEK/3 CNT
	4	-	-	PEEK/4 CNT
	5	-	-	PEEK/5 CNT
	7	-	-	PEEK/7 CNT
Etapa 2	1	0,1	-	PEEK/0,1 Lub/1 CNT
		0,5	-	PEEK/0,5 Lub/1 CNT
		1	-	PEEK/1 Lub/1 CNT
	2	0,1	-	PEEK/0,1 Lub/2 CNT
		0,5	-	PEEK/0,5 Lub/2 CNT
		1	-	PEEK/1 Lub/2 CNT
	3	0,1	-	PEEK/0,1 Lub/3 CNT
		0,5	-	PEEK/0,5 Lub/3 CNT
		1	-	PEEK/1 Lub/3 CNT
Etapa 3	1	-	0,5	PEEK/0,5 MLG/1 CNT
		-	1	PEEK/1 MLG/1 CNT
	2	-	0,5	PEEK/0,5 MLG/2 CNT
		-	1	PEEK/1 MLG/2 CNT
	3	-	0,5	PEEK/0,5 MLG/3 CNT
		-	1	PEEK/1 MLG/3 CNT ³

³ O nanocompósito PEEK/1 MLG/3 CNT, apesar de produzido, não será alvo de caracterização uma vez que a dispersão das MLGs no fundido não ocorreu de forma adequada.

Capítulo 6

Processamento

6.1 Preparação de nanocompósitos por extrusão

Os nanocompósitos foram produzidos numa extrusora de duplo-fuso (Figura 11) co-rotativa, com 21 mm de diâmetro, um L/D=25:1, da Rondol Technology Ltd. Os fusos contêm elementos do tipo “mistura caótica”, bem como, na zona de fusão, 12 elementos de mistura do tipo “*kneading blocks*” (KB), com a seguinte configuração: 5 KB 30°, 3 KB 60° e 4 KB 90° (Figura 12). A extrusora é composta por 4 zonas de aquecimento e alimentadores periféricos. À saída da feira, o filamento extrudido foi arrefecido num banho de água e recolhido para posterior caracterização.



Figura 11: Extrusora de duplo-fuso co-rotativa Rondol Technology Ltd. 21 mm.



Figura 12: Parafusos do tipo "mistura caótica".

Os limites operatórios da extrusora encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9: Limites operatórios da extrusora duplo-fuso.

Parâmetro	Limite Máximo
Temperatura (°C)	450
Velocidade de rotação dos fusos (rpm)	300
Pressão (bar)	90
Torque (%)	100

Precedentemente à etapa de processamento, os materiais foram acondicionados num desumidificador Colortronic CTT 100 a 150 °C durante um período de 4 horas.

Dado os MWCNTs se encontrarem na forma de um *masterbatch*, foi necessário diluir os mesmos em PEEK virgem de forma a perfazer as percentagens nominais pretendidas, procedendo-se a uma mistura mecânica (agitação manual) dos diferentes materiais de forma a homogeneizar a mistura.

De seguida, as misturas foram colocadas num doseador volumétrico de *pellets*, sendo necessário calibrar previamente o mesmo a cada nova composição de forma a garantir o débito estipulado, uma vez que a densidade das misturas varia dependendo da percentagem de cargas.

As condições de processamento estabelecidas para as 3 Etapas do trabalho tiveram como base um estudo prévio de seleção dos parâmetros de extrusão, de forma à obtenção do compósito com a menor resistividade elétrica, realizado pelo *CeNTI*, estando definidas na Tabela 10, com apoio na Figura 13.

Tabela 10: Condições de processamento dos nanocompósitos.

Parâmetro	Valor
Débito (kg/h)	4
Velocidade de rotação dos fusos (rpm)	100
Perfil Temperaturas ao longo do cilindro (Z1-Z2-Z3-Z4) e na fieira (F) (°C)	375-385-395-390-395

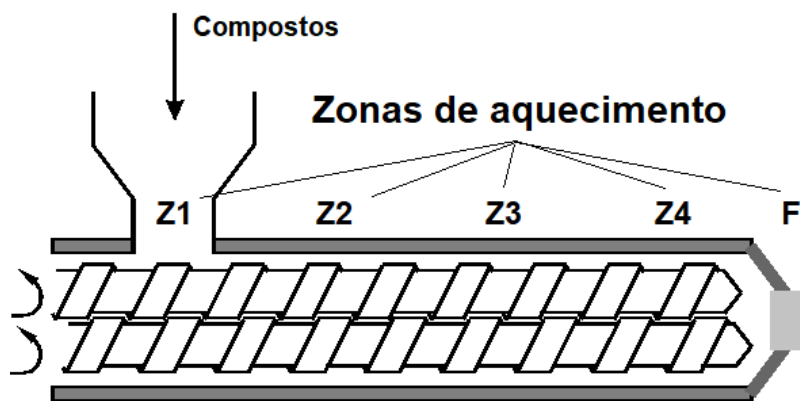


Figura 13: Representação esquemática das zonas do perfil de temperaturas ao longo do cilindro e a feira (adaptado de [109]).

Com o intuito de determinar a curva de percolação elétrica dos nanocompósitos de PEEK/CNT, foram preparadas várias composições com as percentagens nominais descritas na Etapa 1 (Tabela 8).

Após esta etapa do trabalho, o objetivo centrou-se na investigação do efeito da utilização de um lubrificante e de nanopartículas de grafite sobre a resistividade elétrica dos compósitos. Selecionaram-se as concentrações de MWCNTs adjacentes ao limiar de percolação elétrica e foram preparados os nanocompósitos descritos nas Etapas 2 (PEEK/Lub/CNT) e 3 (PEEK/MLG/CNT) que podem ser consultados na Tabela 8.

Capítulo 7

Caracterização dos nanocompósitos

7.1 Caracterização térmica e avaliação percentual mássica

7.1.1 Termogravimetria (TGA)

Com o intuito de determinar a percentagem real de incorporação de nanopartículas nos nanocompósitos e de analisar a estabilidade térmica do PEEK e dos nanocompósitos, procedeu-se à determinação da perda de massa dos mesmos, recorrendo-se a ensaios termogravimétricos.

Os ensaios de TGA foram realizados numa balança termogravimétrica TA Q500 da TA Instruments, sob atmosfera inerte de azoto com um fluxo de 60 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min num intervalo entre 40 – 900 °C, com cerca de 15 a 30 mg de material por amostra. Foram realizados no mínimo dois ensaios a cada amostra.

De modo a determinar a percentagem real de nanopartículas (%C) nos nanocompósitos foram observados os valores dos resíduos dos mesmos (R_{comp}) e do resíduo de PEEK (R_{PEEK}). Assim, uma vez que não ocorre a total degradação do PEEK à temperatura máxima analisada, e a massa das nanopartículas de carbono se mantém estável até ao final do ensaio, a partir da Equação 1 [110] é possível determinar a percentagem real de nanopartículas:

$$R_{comp} = \%C + R_{PEEK} \cdot \%PEEK \equiv \%C = \frac{R_{comp} - R_{PEEK}}{1 - R_{PEEK}} \quad (1)$$

7.1.2 Calcinação

O processo de calcinação tem também o objetivo de quantificar a percentagem real de incorporação de nanopartículas, com base na degradação mássica dos nanocompósitos. No entanto, uma vez que este ensaio de caracterização utiliza uma quantidade de material muito superior ao anterior (TGA), cerca de 20 a 30 g por ensaio (M), resulta num ensaio mais preciso e estatisticamente representativo.

Os ensaios ocorreram numa estufa, sob uma mistura de ar (50%) e azoto (50%), em 4 fases distintas:

1. Taxa de aquecimento de 150 °C/min num intervalo entre 25 – 435 °C;
2. Manter durante 1h a 435 °C;
3. Taxa de aquecimento de 150 °C/min num intervalo entre 435 – 1000 °C;
4. Manter durante 5h a 1000 °C.

Para a determinação do resíduo de nanopartículas no nanocompósito é preciso ter em consideração que o MB contém cerca de 10 %(m/m) de MWCNTs, sendo que 10% da composição dos MWCNTs puros correspondem a um resíduo que se mantém estável mesmo a 1000 °C. Deste modo, o valor final de resíduo (R) do ensaio de calcinação corresponde ao valor do resíduo presente nos MWCNTs puros. Assim, se o valor final do resíduo da calcinação for de 0,5%, o nanocompósito em estudo contém 5 %(m/m) de MWCNTs, por exemplo.

Deste modo, é possível calcular a percentagem real de nanopartículas (%C), a partir da Equação 2:

$$\%C = \frac{R \cdot 10}{M} \cdot 100 \quad (2)$$

7.2 Caracterização morfológica

7.2.1 Microscopia ótica (MO)

A microscopia ótica (MO) de campo claro foi utilizada para quantificação dos aglomerados de MWCNTs e MLGs e suas dimensões na matriz de PEEK.

A preparação das amostras para análise de MO foi realizada por corte da amostra num ultramicrotomo Leica EM UC6. O corte foi realizado na secção transversal dos filamentos extrudidos tendo aproximadamente 4 µm de espessura por secção cortada. Foram recolhidas secções de diferentes zonas dos nanocompósitos, de forma que a população de aglomerados medida tivesse significado estatístico, e garantindo que a área total analisada correspondesse a pelo menos 4 mm². Seguidamente, as amostras foram imersas em bálsamo do Canadá, entre uma lâmina de vidro e uma lamela, e submetidas a compressão durante 24h.

As imagens das secções transversais preparadas foram adquiridas num microscópio ótico Leica DM2500 M, equipado com uma ocular de 10x e duas objetivas de 5x e 10x, através de uma câmara digital Leica K3 C, pelo *software* Leica LAS X.

As imagens foram analisadas usando o *software* ImageJ. Foram medidas as áreas dos aglomerados presentes nas amostras e através da área de aglomerados e da área total de imagens analisadas determinou-se a fração de área de aglomerados (A^*), em percentagem. Através de histogramas, os aglomerados foram inseridos em classes, de $500 \mu\text{m}^2$, por meio da sua área e avaliados em relação ao seu número (por mm^2). Aglomerados com área inferior a $5 \mu\text{m}^2$ foram desprezados desta análise [93]. No entanto, este tipo de análise tem um erro associado, uma vez que, dependendo da espessura da secção, o número de aglomerados e a sua área pode diferir.

7.2.2 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

O estado de dispersão individual e a interface das partículas de carbono na matriz polimérica foram observados por microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Obtiveram-se várias imagens, com diferentes ampliações, usando o Microscópio Electrónico de Varrimento de Ultra alta resolução com emissão de campo NanoSEM – FEI Nova 200.

A preparação das amostras consistiu na imersão dos nanocompósitos num banho de azoto líquido e posterior quebra dos mesmos de forma a obter-se uma fratura frágil a baixa temperatura. De seguida, os nanocompósitos com a superfície fraturada foram colocados num suporte com o auxílio de uma fita-cola de carbono de dupla face. As amostras assim preparadas foram recobertas com uma fina camada de ouro-paládio (80-20 %) de modo a evitar a acumulação de carga estática na superfície e a promover a emissão de eletrões secundários, para que a superfície seja uniformemente condutora para a análise da amostra.

7.3 Caracterização elétrica

7.3.1 Medição das propriedades elétricas

A caracterização elétrica dos nanocompósitos realizou-se usando o método de “duas pontas”. Neste método foi aplicado um potencial (ΔU) entre dois elétrodos colocados na amostra em análise, e obtida a intensidade de corrente resultante (I). No caso presente mediu-se a resistividade volúmica cortando um comprimento fixo do filamento e aplicando uma tinta de prata nas superfícies cortadas (secção transversal) da amostra, como representado na Figura 14. Os elétrodos foram colocados na tinta de prata, e mediu-se a intensidade de corrente gerada pela aplicação de um potencial, variando o potencial entre -5 V e 5 V. As curvas I - V obtidas permitem medir a resistência elétrica (R) da amostra, e determinar a

resistividade de acordo com a geometria da amostra.

A preparação das amostras consiste no corte de dez provetes de cada nanocompósito, com 15 mm de comprimento (d). Posteriormente, é aplicada tinta de prata (elétrodos intermédios para baixar a resistência de contacto entre os filamentos e o equipamento de medição) nas extremidades da amostra de forma a tornar homogêneo o contacto entre a amostra e o sistema de medição. A tinta condutora usada – CI-1036 Silver Conductive Ink – necessita de um processo de cura térmica, sendo que após a sua aplicação, os provetes repousaram numa estufa, durante 20 min a 110 °C. Após a preparação dos provetes foram realizados os ensaios de caracterização elétrica.



Figura 14: Preparação de amostras com tinta condutora.

O multímetro de bancada utilizado para efetuar a medição pelo método de “duas pontas” foi um picoamperímetro Keithley 6487.

O cálculo da resistência volúmica é feito através do *software* Octave, tendo por base a Lei de Ohm (Equação 3).

$$R = \frac{\Delta U}{I} \quad (3)$$

Após a obtenção da resistência elétrica e conhecendo a área da secção transversal das amostras (A), procedeu-se ao cálculo da resistividade volúmica (ρ) conforme a Equação 4:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{d} \quad (4)$$

Parte IV

Apresentação e Discussão dos Resultados

A seguinte apresentação e discussão dos resultados seguirá a sequência de Etapas (1, 2 e 3) de processamento anteriormente mencionadas. Deste modo, serão apresentados os resultados conseguintes das diferentes técnicas de caracterização empregues nos nanocompósitos de cada Etapa. Por último, são enunciados e comparados os nanocompósitos titulares das propriedades alvo.

As caracterizações térmicas, de avaliação percentual mássica e morfológica foram realizadas apenas a nanocompósitos previamente selecionados através dos resultados obtidos na caracterização elétrica.

Capítulo 8

Caracterização de nanocompósitos PEEK/CNT

Como referido anteriormente, foram produzidos nanocompósitos com 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 e 7 %(m/m) de MWCNTs, para a determinação do limiar de percolação elétrica em compósitos de PEEK/CNT preparados a partir de um *masterbatch*.

8.1 Estudo do limiar de percolação elétrica

O PEEK apresenta um valor de resistividade elétrica de $3,8 \times 10^{16} \Omega\cdot\text{cm}$, típico de um material isolante. Com a adição de MWCNTs tem-se como objetivo a produção de nanocompósitos condutores elétricos. Os resultados de resistividade elétrica obtidos para os nanocompósitos preparados encontram-se apresentados na Figura 15. A resistividade elétrica dos nanocompósitos foi calculada por aplicação da Equação 4. A Figura 15 mostra que a incorporação de MWCNTs na matriz de PEEK promoveu uma descida acentuada da resistividade elétrica dos nanocompósitos. O limiar de percolação elétrica ocorreu entre 1 e 2 %(m/m) de MWCNTs, com uma transição da resistividade de $2,87 \times 10^8$ para $4,97 \times 10^1 \Omega\cdot\text{cm}$. O valor mínimo de resistividade alcançado foi de $3,78 \times 10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$ no nanocompósito com 7 %(m/m) de MWCNTs.

Com a adição de uma pequena percentagem de MWCNTs obteve-se uma transição de um material isolante (PEEK) para um material semiconductor (PEEK/2 CNT), tendo a resistividade elétrica diminuído aproximadamente 9 ordens de grandeza relativamente ao polímero puro. Desta forma, podemos concluir que a adição de MWCNTs a uma matriz isoladora de PEEK promoveu um aumento na condutividade elétrica com a criação de uma rede contínua de contactos entre os MWCNTs.

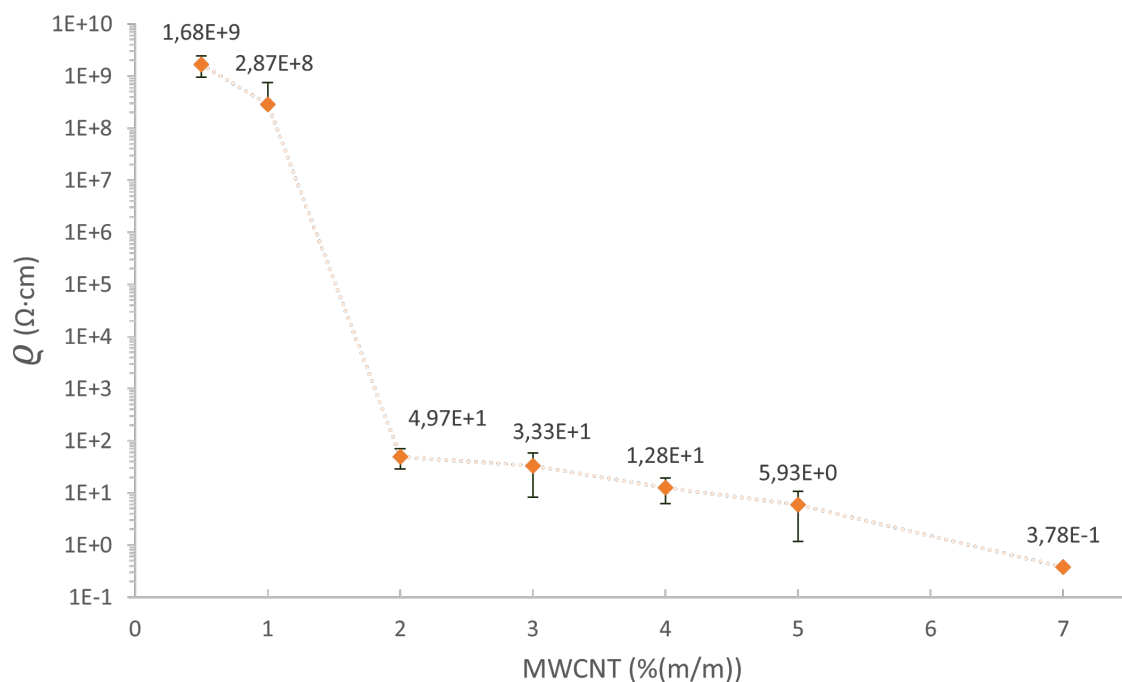


Figura 15: Resistividade elétrica em função da concentração de MWCNTs.

8.2 Caracterização térmica e avaliação percentual mássica

Com os objetivos de determinar a percentagem real de incorporação de MWCNTs nos nanocompósitos e analisar a estabilidade térmica dos mesmos recorreu-se a ensaios de TGA.

A Figura 16 apresenta as curvas de TGA obtidas para a degradação térmica controlada do PEEK e dos nanocompósitos. A Figura 17 apresenta a primeira derivada da curva de TGA – **DTG** – que representa a taxa de perda de massa em função da temperatura, sendo que o pico do gráfico corresponde ao ponto de inflexão, temperatura à qual a taxa de perda de massa ocorre à velocidade máxima.

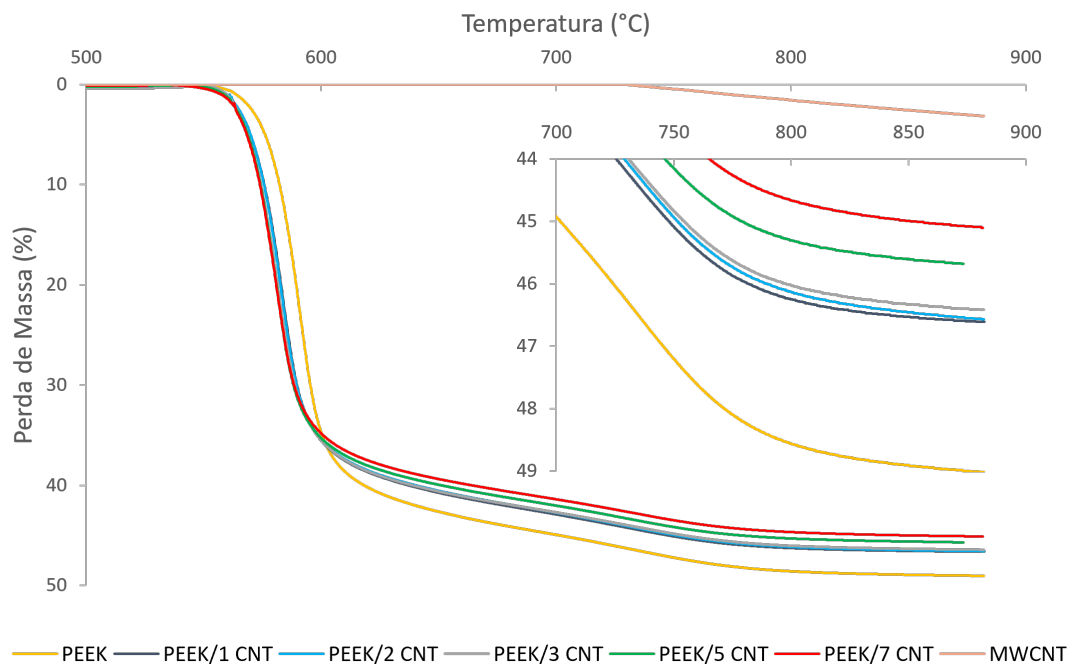


Figura 16: Curvas de TGA do PEEK, MWCNTs e nanocompósitos. Por motivos de comparação, apenas é apresentada a gama de temperaturas entre 500 e 900 °C.

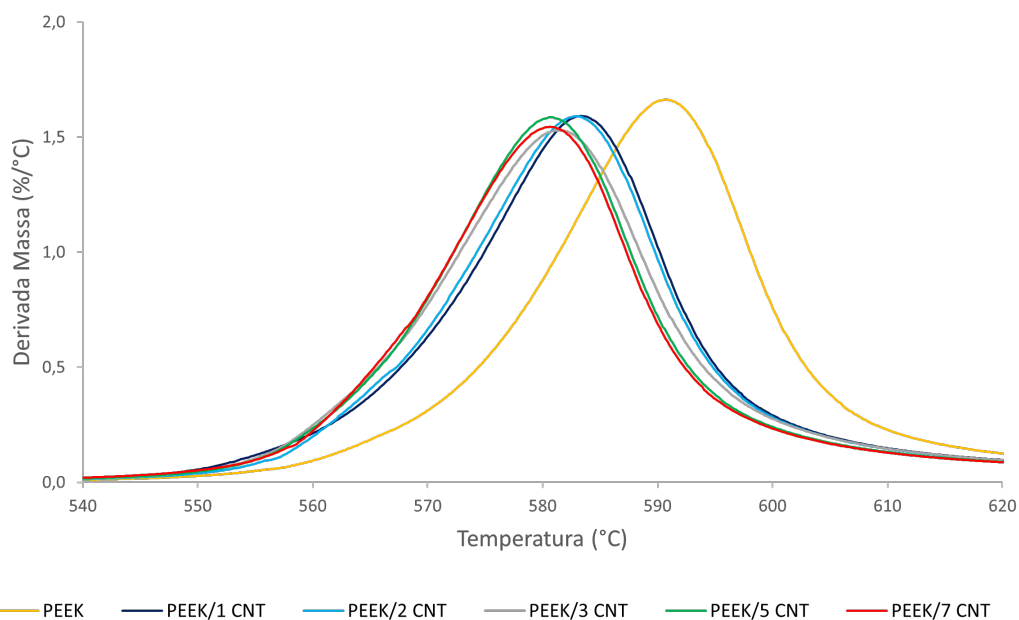


Figura 17: Curvas de DTG obtidas para o PEEK e nanocompósitos. Por motivos de comparação, apenas é apresentada a gama de temperaturas entre 540 e 620 °C.

A partir da Figura 16, verifica-se que a massa das amostras se mantém constante até cerca de 550

°C, temperatura acima da qual ocorre uma redução acentuada da massa, correspondendo ao início do processo de degradação térmica. Os MWCNTs são termicamente estáveis em atmosfera inerte até temperaturas elevadas (acima de 2500 °C) por isso a sua massa mantém-se aproximadamente constante nesta gama de temperaturas. É possível observar-se pela curva de degradação do PEEK que a degradação ocorre, principalmente, numa etapa. Esta degradação origina principalmente a formação de fenóis, éteres aromáticos, dióxido de carbono e monóxido de carbono [111]. No entanto, não ocorre a perda total da massa da amostra, uma vez que, mesmo a altas temperaturas, as estruturas aromáticas do PEEK condensam formando um resíduo de carbono aromático muito estável em atmosfera inerte [112], [113]. O mesmo efeito de degradação térmica é visível a partir da primeira derivada das curvas de TGA na Figura 17, mostrando o início da degradação térmica acima de 550 °C, e a temperatura a que a velocidade de decomposição térmica mássica é máxima a cerca de 590 °C para o PEEK e 580 °C para os nanocompósitos.

Através destes resultados é possível inferir que a adição de MWCNTs provoca a diminuição da temperatura à qual se inicia o processo de degradação, em relação ao PEEK. A temperatura à qual o processo de degradação atinge a velocidade máxima também diminui com adição de MWCNTs, sendo o valor muito semelhante entre os diferentes nanocompósitos, com uma diferença de 10 °C entre o PEEK e o nanocompósito com maior percentagem de carga. Na Tabela 11 estão apresentadas as temperaturas de início de degradação (perda de 2% de massa - T_i) [36] e as temperaturas de velocidade máxima de degradação (T_{vm}) do PEEK e dos nanocompósitos.

Tabela 11: Temperaturas de degradação inicial e temperaturas de velocidade máxima de degradação dos nanocompósitos aditivados com MWCNTs.

Nanocompósitos	T_i (°C)	T_{vm} (°C)
PEEK	570,0 ± 1,0	590,6 ± 0,2
PEEK/1 CNT	564,0 ± 1,0	583,8 ± 0,3
PEEK/2 CNT	563,7 ± 0,5	582,7 ± 0,2
PEEK/3 CNT	563,0 ± 0,2	581,5 ± 0,2
PEEK/5 CNT	562,7 ± 0,2	580,6 ± 0,1
PEEK/7 CNT	562,3 ± 0,0	580,6 ± 0,1

Em virtude de a leitura da temperatura ocorrer perto da superfície da amostra, não é possível inferir a temperatura real de início de degradação, já que no interior das amostras a temperatura será menor. Uma vez que o PEEK se caracteriza como um material isolador é expectável que possua um gradiente de

temperaturas, desde a superfície até ao centro, superior à dos nanocompósitos, dado que estes, com a adição dos MWCNTs, possuem condutividade térmica superior relativamente ao PEEK. Assim, é esperado que os nanocompósitos com maior concentração de carga iniciem a sua degradação a uma temperatura superficial mais baixa que as restantes amostras, por o seu interior se encontrar a uma temperatura relativamente mais elevada, como relatado por Kumar *et al.* [114].

Com base nos valores de massa residual do PEEK e dos nanocompósitos a 850 °C (a partir da Figura 16), temperatura à qual se verifica uma estabilização no processo de degradação, e uma vez que os MWCNTs não se degradam a essa temperatura, foi possível determinar a percentagem de carga real adicionada em cada composição a partir da Equação 1, como representado na Tabela 12.

Tabela 12: Percentagens reais de MWCNTs adicionadas aos nanocompósitos aditivados com MWCNTs, obtidas a partir de TGA e de calcinação.

Nanocompósitos	Percentagem nominal de MWCNTs (%(m/m))	Percentagem real de MWCNTs obtida através de TGA (%(m/m))	Percentagem real de MWCNTs obtida através da calcinação (%(m/m))
PEEK/1 CNT	1,00	3,87 ± 2,18	1,40
PEEK/2 CNT	2,00	4,87 ± 1,22	2,60
PEEK/3 CNT	3,00	4,80 ± 0,40	3,50
PEEK/5 CNT	5,00	5,16 ± 0,92	-
PEEK/7 CNT	7,00	6,80 ± 0,54	-

É possível verificar-se que nos nanocompósitos com concentrações nominais baixas de MWCNTs ($\leq 3 \text{ \%}(m/m)$), a concentração real de MWCNTs adicionada nos nanocompósitos é superior, podendo ser indicativo de uma pobre distribuição das cargas por parte do processo de extrusão, o que é reforçado pelo facto de o desvio padrão também ser elevado.

Deste modo, recorreu-se a ensaios de calcinação com o objetivo de obter resultados que representem melhor a composição global dos compósitos, dado analisarem amostras de maior dimensão (tipicamente entre 20 e 30 g por amostra). Na Tabela 12 são apresentados os resultados dos ensaios de calcinação, nomeadamente a $\text{\%}(m/m)$ obtida a partir da Equação 2. Estes ensaios foram realizados às amostras com concentrações inferiores ou iguais a $3 \text{ \%}(m/m)$ de MWCNTs.

Tendo por base os resultados dos ensaios de calcinação é possível inferir que a estimativa de $\text{\%}(m/m)$ de MWCNTs por TGA deve exigir a análise de um grande número de amostras, devido à pequena dimensão da amostra analisada, para que tenha significado estatístico. Os resultados obtidos a partir dos ensaios de calcinação, por se basearem numa massa por amostra muito superior, são mais representativos. Para os compósitos analisados, os valores de $\text{\%}(m/m)$ medidos por calcinação são próximos dos valores nominais.

8.3 Caracterização morfológica

De forma a avaliar-se a presença de aglomerados de MWCNTs e a sua distribuição na matriz de PEEK recorreu-se à técnica de MO. Na Figura 18 apresentam-se imagens representativas obtidas para os nanocompósitos.

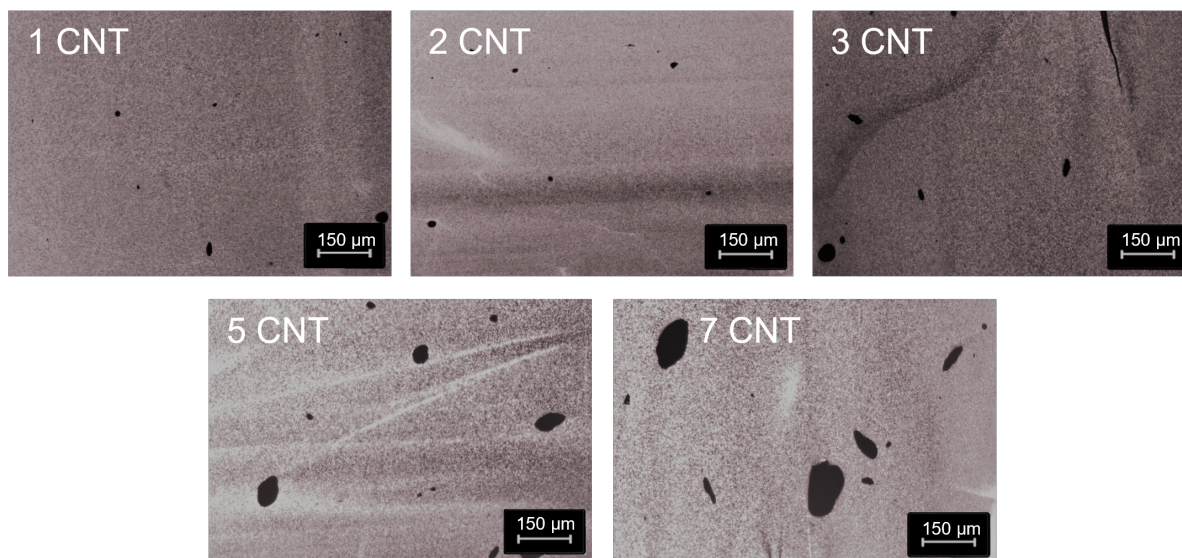


Figura 18: Micrografias dos nanocompósitos aditivados com 1, 2, 3, 5 e 7 %(m/m) de MWCNTs (ampliação 100x).

Pelas imagens de microscopia ótica verifica-se que, com o aumento da concentração de carga, ocorre um aumento da área dos aglomerados. Com o objetivo de se analisar a distribuição de área dos aglomerados as imagens foram analisadas quantitativamente. Na Figura 19, a distribuição da área dos aglomerados é apresentada através do número de aglomerados (por mm^2) pelas classes de área dos aglomerados.

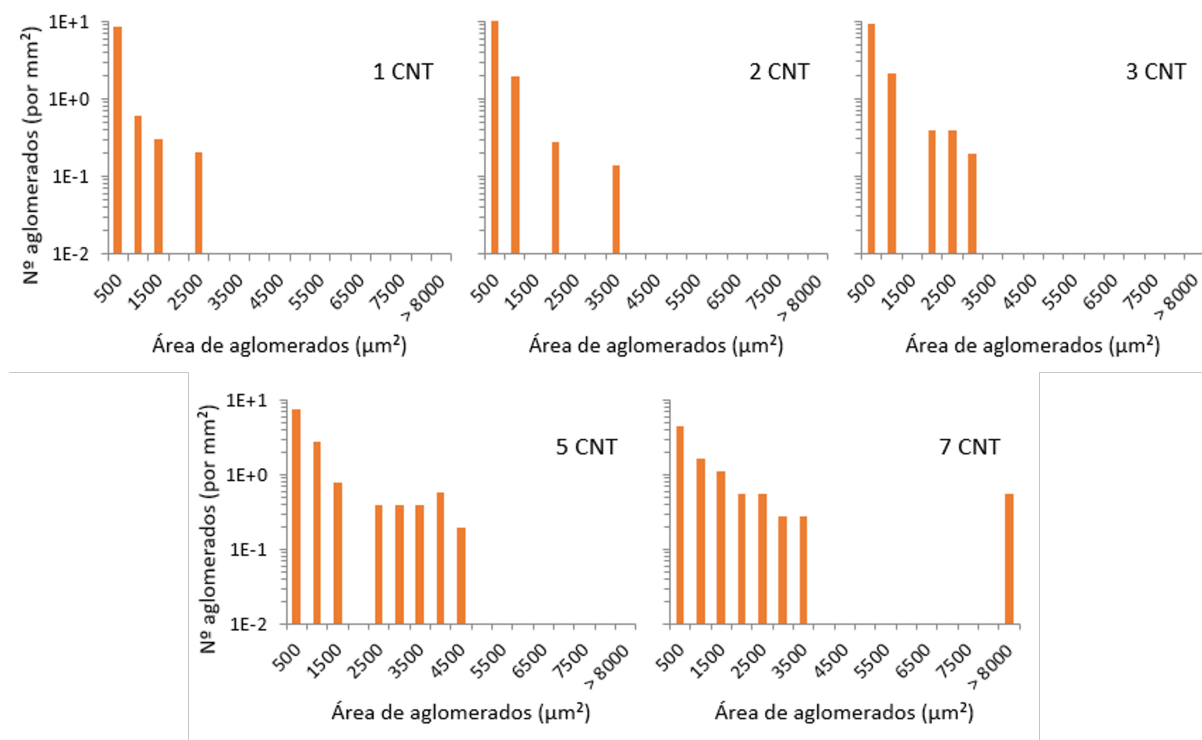


Figura 19: Distribuição do número de aglomerados (por mm^2) em função da área dos aglomerados dos nanocompósitos baseados em PEEK aditivados com 1, 2, 3, 5 e 7 % (m/m) de MWCNTs.

Os nanocompósitos aditivados com 1 e 2 % (m/m) de MWCNTs apresentam maior número de aglomerados nas duas primeiras classes de área, relativamente aos nanocompósitos de maior concentração, podendo ser indicativo de uma melhor dispersão nos primeiros. Do mesmo modo, nos nanocompósitos de maior concentração a quantidade de aglomerados de maior dimensão ($> 3000 \mu\text{m}^2$) é substancialmente maior, sendo possível que o nanocompósito tenha atingido um nível de saturação da dispersão dos aglomerados de MWCNTs.

De forma a sintetizar a informação acima, nas Figuras 20 a) e b) são apresentadas a fração de área de aglomerados A^* e o número de aglomerados (por mm^2) pela concentração dos nanocompósitos.

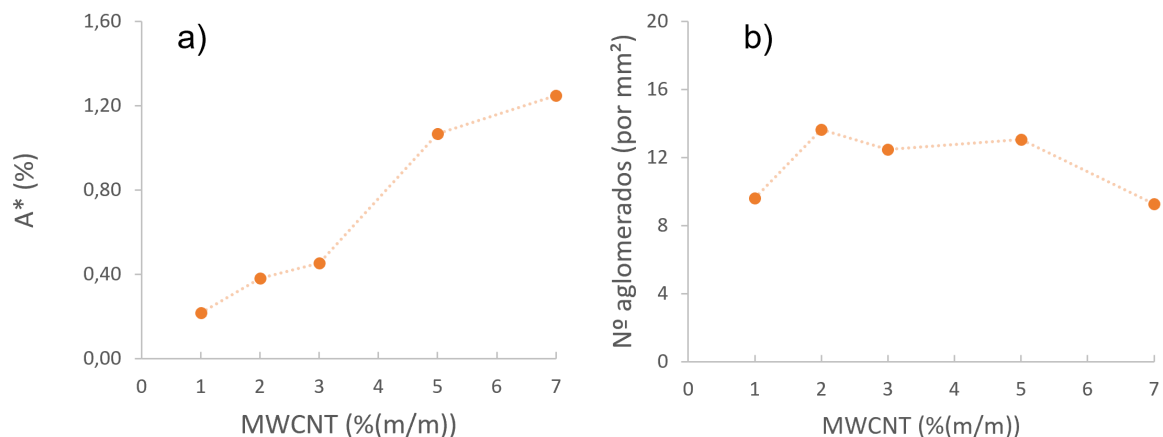


Figura 20: a) Fração de área de aglomerados A^* em função da concentração de MWCNTs; b) Número de aglomerados (por mm^2) em função da concentração de MWCNTs.

Pela Figura 20 a) é possível observar-se que com o aumento da concentração de MWCNTs a A^* aumenta, destacando-se os nanocompósitos aditivados com 5 e 7 %(m/m), uma vez que possuem aglomerados de maior dimensão. Por outro lado, pela Figura 20 b) constata-se que o nanocompósito aditivado com 2 %(m/m) de MWCNTs apresenta o maior número de aglomerados por unidade de área. Apesar de apresentar aglomerados de menor dimensão, estes surgem em maior quantidade, o que poderá explicar o limiar de percolação elétrica nesta concentração. Uma vez que existe um número elevado de aglomerados de menor dimensão estes são capazes de se ligarem e criarem uma rede condutora elétrica. Ainda assim, o número de aglomerados por unidade de área não varia muito com a composição (encontra-se entre cerca de 10 e 14), sendo a variação mais notável associada à dimensão dos aglomerados.

As Figuras 21, 22 e 23 ilustram as imagens SEM obtidas a partir da fratura frágil dos nanocompósitos, a duas ampliações diferentes, sendo que a segunda ampliação corresponde à zona destacada da primeira (50000x e 100000x, respetivamente). Foram analisados os nanocompósitos com concentrações adjacentes à concentração do limiar de percolação elétrico (1, 2 e 3 %(m/m) MWCNTs).

Em todas as imagens observa-se um bom molhamento dos nanotubos por parte da matriz, resultado de uma boa compatibilidade entre os mesmos. Também é possível observar-se, que ao longo das imagens, em função da concentração de nanotubos, a rede de contactos entres os mesmos torna-se mais densa e abrangente, possibilitando a condução de corrente elétrica.

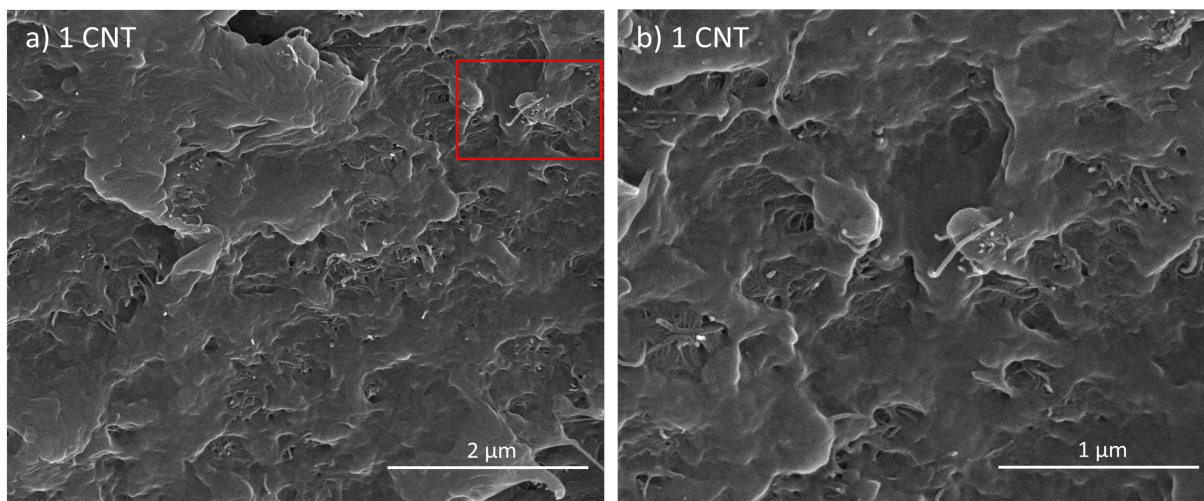


Figura 21: Imagens obtidas por SEM do nanocompósito PEEK/1 CNT (ampliações a) 50000x e b) 100000x).

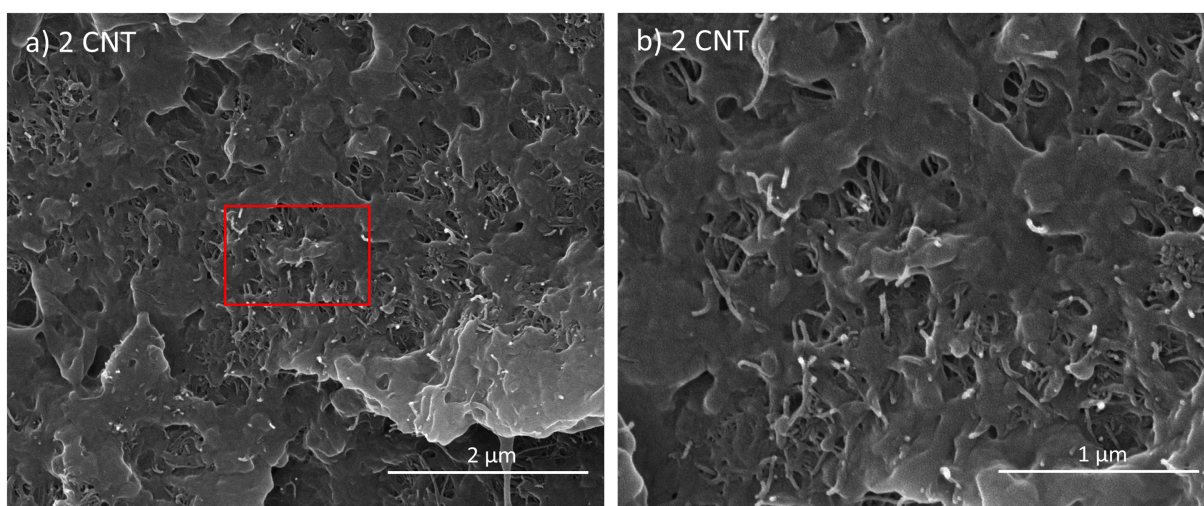


Figura 22: Imagens obtidas por SEM do nanocompósito PEEK/2 CNT (ampliações a) 50000x e b) 100000x).

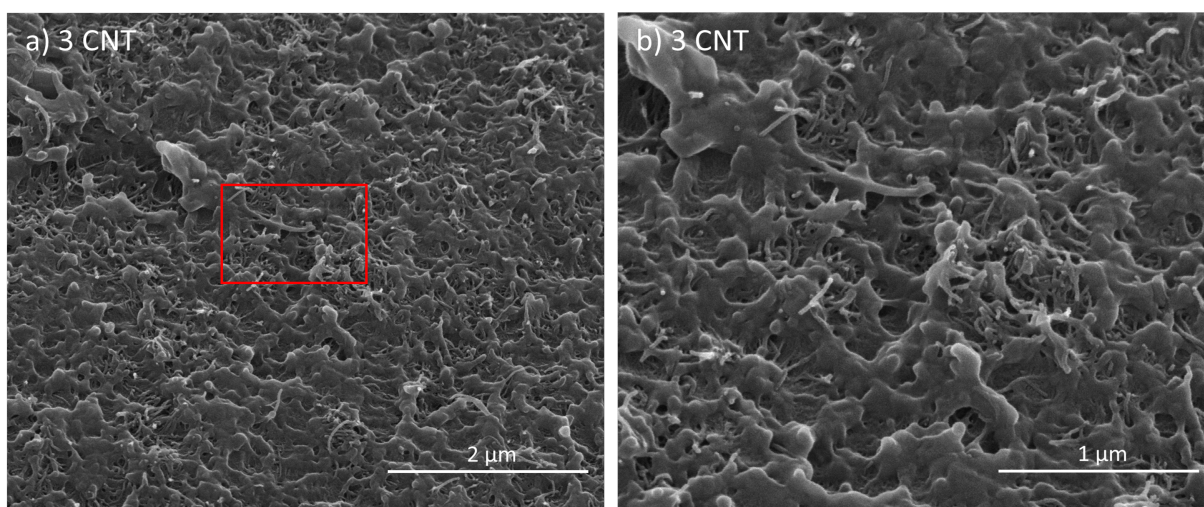


Figura 23: Imagens obtidas por SEM do nanocompósito PEEK/3 CNT (ampliações a) 50000x e b) 100000x).

Capítulo 9

Estudo da influência da adição do lubrificante de processo

Nesta etapa foram produzidos nanocompósitos aditivados com 0,1; 0,5 e 1 %(m/m) de lubrificante de processo e 1, 2 e 3 %(m/m) de MWCNTs.

9.1 Caracterização elétrica

Com o objetivo de determinar o efeito da aditivação com o lubrificante de processo realizaram-se ensaios de caracterização elétrica a todos os nanocompósitos produzidos no âmbito desta etapa de processamento. Os resultados estão representados na Figura 24.

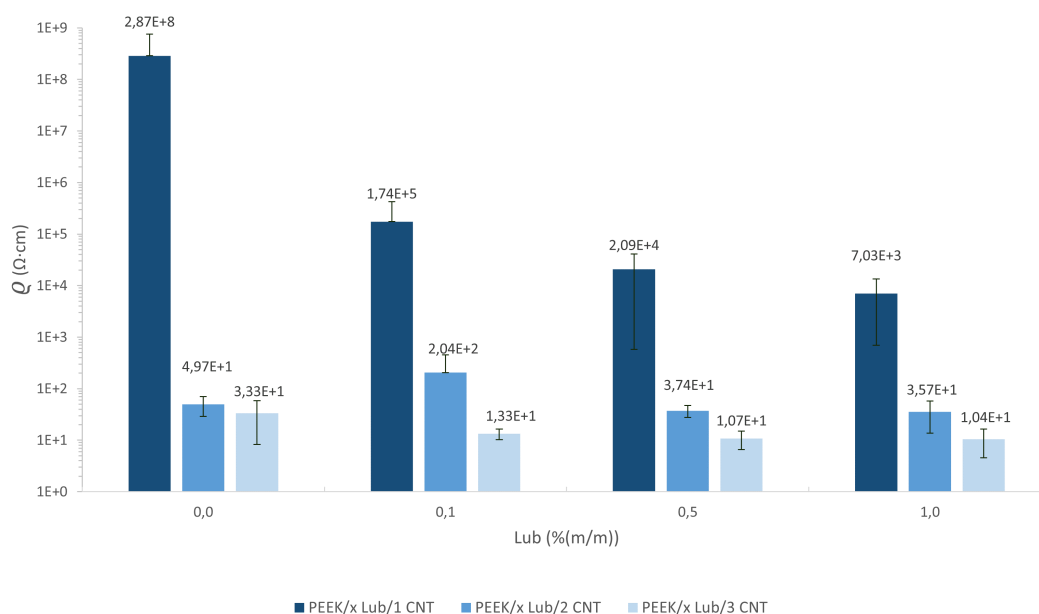


Figura 24: Resistividade elétrica dos nanocompósitos produzidos no âmbito do estudo da influência do lubrificante de processo vs. PEEK/1 CNT, PEEK/2 CNT e PEEK/3 CNT (x corresponde a %(m/m) de Lub).

Para a concentração abaixo do limiar de percolação elétrico anteriormente estudado (1 %(m/m) de MWCNTs) constatou-se que com a adição de apenas 0,1 %(m/m) de lubrificante foi possível atingir um decréscimo da resistividade em 3 ordens de grandeza. Por outro lado, nas restantes concentrações de MWCNTs, apesar de globalmente positiva, a adição do lubrificante não promoveu um impacto tão significativo, verificando-se até um aumento da resistividade no nanocompósito PEEK/0,1 Lub/2 CNT (204 $\Omega\cdot\text{cm}$), comparativamente ao nanocompósito sem lubrificante, PEEK/2 CNT (49,7 $\Omega\cdot\text{cm}$).

Os valores mais baixos de resistividade elétrica - 10,7 e 10,4 $\Omega\cdot\text{cm}$ – correspondem aos nanocompósitos PEEK/0,5 Lub/3 CNT e PEEK/1 Lub/3 CNT, respetivamente, verificando-se um decréscimo de mais de 67% na resistividade em relação ao nanocompósito sem lubrificante (PEEK/3 CNT). Deste modo, a pré-seleção recaiu sobre os nanocompósitos aditivados com 0,5 %(m/m) de lubrificante, em detrimento dos produzidos com 1 %(m/m), uma vez que os valores de resistividade são idênticos com uma quantidade de aditivo inferior. Isto permite a redução do custo de produção e, possivelmente, melhores propriedades mecânicas dos nanocompósitos, que podem ser consideravelmente influenciadas pela quantidade de cargas presentes.

9.2 Caracterização térmica e avaliação percentual mássica

Tal como apresentado no estudo do limiar de percolação elétrica, realizaram-se ensaios de TGA com o intuito de determinar a percentagem real de incorporação de MWCNTs nos nanocompósitos e avaliar a estabilidade térmica dos mesmos.

As Figuras 25 e 26 apresentam as curvas de TGA e as curvas de DTG do PEEK e dos nanocompósitos aditivados com 0,5 %(m/m) de lubrificante.

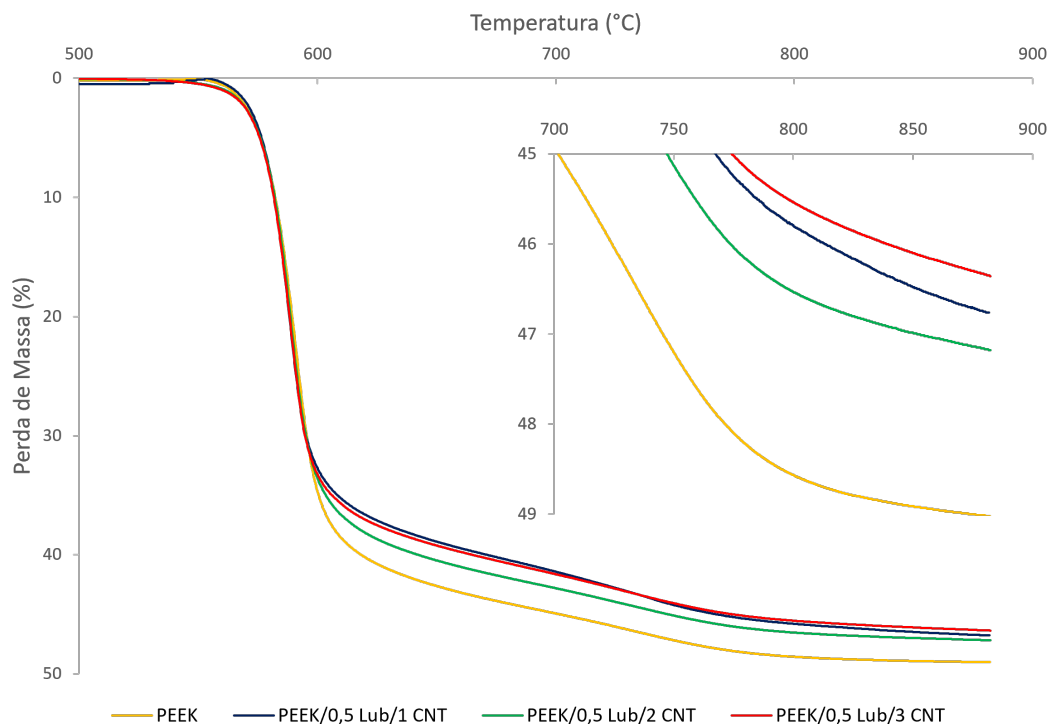


Figura 25: Curvas de TGA do PEEK e nanocompósitos aditivados com 0,5 % (m/m) de Lub. Por motivos de comparação, apenas é apresentada a gama de temperaturas entre 500 e 900 °C.

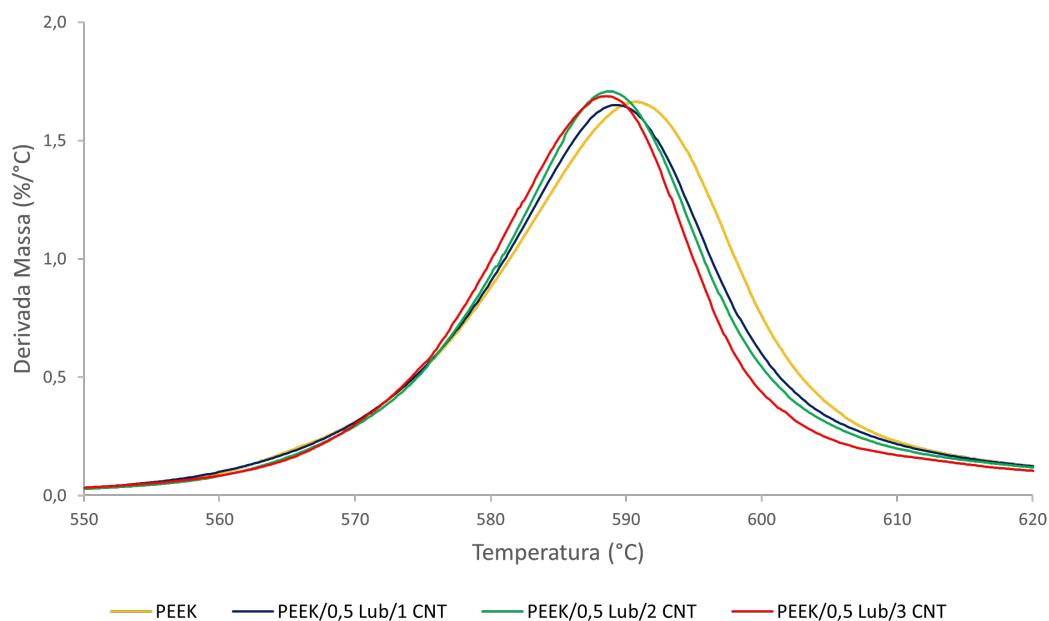


Figura 26: Curvas de DTG obtidas para o PEEK e nanocompósitos aditivados com 0,5 % (m/m) de Lub. Por motivos de comparação, apenas é apresentada a gama de temperaturas entre 550 e 620 °C.

Tal como discutido no estudo do limiar de percolação elétrica, a massa das amostras mantém-se

constante até atingir uma determinada temperatura, onde ocorre uma descida acentuada da massa com a temperatura, simbolizando o início do processo de degradação. De igual modo, a adição dos MWCNTs e do lubrificante de processo aos nanocompósitos provoca a diminuição da temperatura inicial de degradação, em relação ao PEEK, apesar de não ser tão significativa, demonstrando um efeito de isolamento térmico do lubrificante, como representado na Tabela 13.

Tabela 13: Temperaturas de degradação inicial e temperaturas de velocidade máxima de degradação dos nanocompósitos aditivados com lubrificante de processo.

Nanocompósitos	T_i (°C)	T_{vm} (°C)
PEEK	569,7 ± 1,4	590,6 ± 0,2
PEEK/0,5 Lub/1 CNT	568,4 ± 1,2	588,3 ± 0,3
PEEK/0,5 Lub/2 CNT	568,1 ± 0,2	588,0 ± 0,8
PEEK/0,5 Lub/3 CNT	567,9 ± 0,1	587,7 ± 0,6

Na Tabela 14 estão demonstrados os valores de massa residual dos nanocompósitos, bem como a percentagem real de incorporação de MWCNTs, obtida a partir da Equação 1.

Tabela 14: Percentagens reais de MWCNTs adicionadas nos nanocompósitos aditivados com lubrificante de processo, obtidas a partir de TGA e de calcinação.

Nanocompósitos	Percentagem nominal de MWCNTs (\%(m/m))	Percentagem real de MWCNTs obtida através de TGA (\%(m/m))	Percentagem real de MWCNTs obtida através da calcinação (\%(m/m))
PEEK/0,5 Lub/1 CNT	1,00	4,08 ± 0,81	2,70
PEEK/0,5 Lub/2 CNT	2,00	2,07 ± 1,14	3,60
PEEK/0,5 Lub/3 CNT	3,00	5,43 ± 0,29	4,80

Tal como verificado na análise de TGA da 1ª etapa do trabalho, a concentração real de MWCNTs adicionada é superior à nominal, excetuando no nanocompósito PEEK/0,5 Lub/2 CNT. Desta forma, os ensaios de calcinação tiveram novamente como objetivo minimizar os erros associados aos ensaios de TGA. Os resultados estão espelhados na Tabela 13 e foram obtidos com base na Equação 2.

Os resultados dos ensaios de calcinação demonstram que o valor de incorporação real de MWCNTs é superior ao nominal. No nanocompósito PEEK/0,5 Lub/2 CNT a percentagem real é também superior à nominal, ao contrário do verificado no ensaio de TGA.

9.3 Caracterização morfológica

Através da técnica de microscopia ótica de campo claro observou-se as dimensões e distribuição dos aglomerados de MWCNTs, como representado na Figura 27.

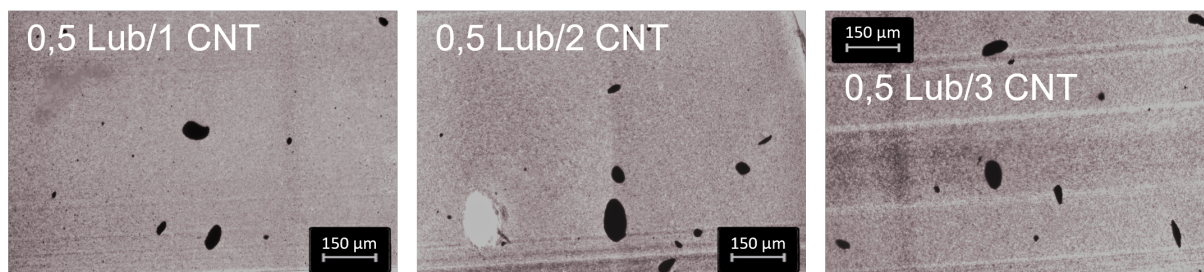


Figura 27: Micrografias dos nanocompósitos baseados em PEEK aditivados com 0,5 %(m/m) de Lub e 1, 2 e 3 %(m/m) de MWCNTs (ampliação 100x).

As imagens acima representadas mostram a presença de aglomerados de área pequena e média em todos os nanocompósitos. Comparativamente com os nanocompósitos aditivados apenas com MWCNTs é possível concluir que estes apresentam aglomerados de maior dimensão, maioritariamente nos nanocompósitos aditivados com 2 e 3 %(m/m) de MWCNTs. A representação do número de aglomerados (por mm^2) em função da área dos aglomerados encontra-se na Figura 28, sendo possível analisar a distribuição da área dos aglomerados por classes.

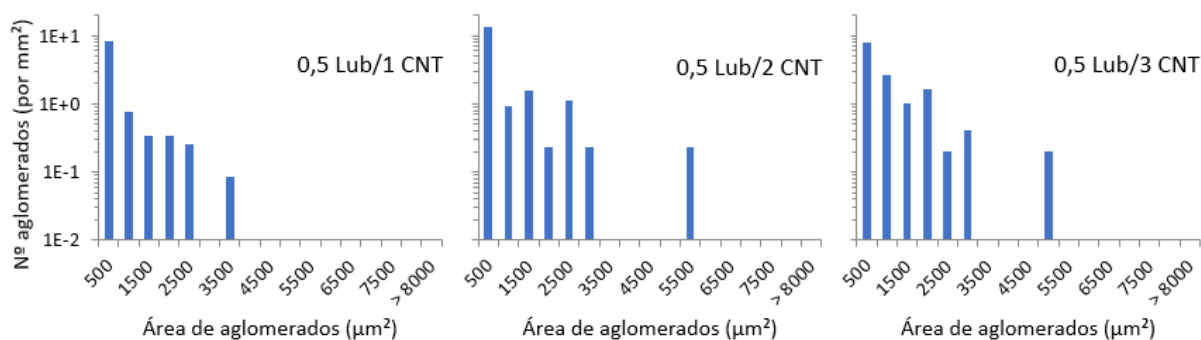


Figura 28: Distribuição do número de aglomerados (por mm^2) em função da área dos aglomerados dos nanocompósitos baseados em PEEK aditivados com 0,5 %(m/m) de Lub e 1, 2 e 3 %(m/m) de MWCNTs.

Todos os nanocompósitos apresentam maior número de aglomerados nas classes de área menor em comparação com as áreas mais elevadas. No entanto, comparativamente aos nanocompósitos aditivados apenas com MWCNTs, estes apresentam maior número de aglomerados de maior dimensão, sinal de uma dispersão menor, como comprovam as imagens da Figura 27. Este efeito pode ser atribuído à diminuição

da viscosidade do fundido induzida pela adição do lubrificante [84]. Uma menor viscosidade do fundido leva a um efeito de energia mecânica menos severo, resultando num aumento do fenómeno de erosão dos aglomerados, que em tempos de residência semelhantes ao do processo de rutura, origina aglomerados de maiores dimensões, visto ser um fenómeno mais demorado [103].

Do mesmo modo que os nanocompósitos aditivados apenas com MWCNTs, com o aumento da percentagem de carga adicionada aos nanocompósitos aditivados com 0,5 % (m/m) de Lub a A^* aumenta, verificando-se um aumento acentuado entre os nanocompósitos PEEK/0,5 Lub/1 CNT e PEEK/0,5 Lub/2 CNT, como representado na Figura 29 a), uma vez que se verifica um aumento do número de aglomerados (por mm^2) nas classes de área mais elevadas. Através da Figura 29 b) é possível demonstrar-se o mesmo efeito verificado nos nanocompósitos aditivados apenas com MWCNTs. A partir da concentração de percolação (2 % (m/m) de MWCNTs) os nanocompósitos parecem atingir um limite de dispersão dos nanotubos, agregando-se em menor número de aglomerados, mas de área maior. Apesar de a dispersão parecer menor nos nanocompósitos aditivados com lubrificante, uma vez que estes possuem maior número de aglomerados (por mm^2), a sua resistividade elétrica é menor.

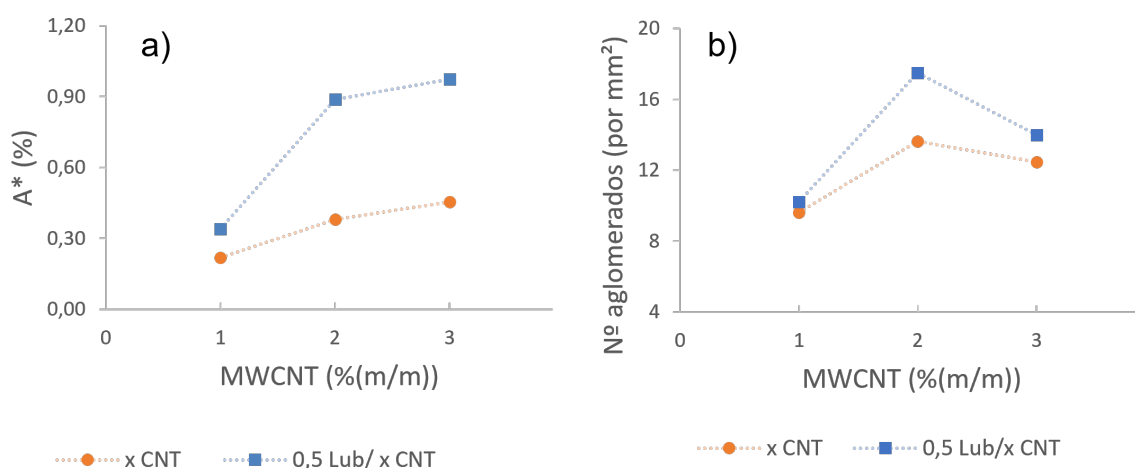


Figura 29: a) Fração de área de aglomerados A^* em função da concentração de MWCNTs; b) Número de aglomerados (por mm^2) em função da concentração de MWCNTs (x corresponde a % (m/m) de MWCNTs).

Uma vez que o nanocompósito PEEK/0,5 Lub/3 CNT, dos pré-seleccionados, foi o que apresentou menor resistividade elétrica e, em relação ao nanocompósito PEEK/0,5 Lub/2 CNT, aparenta ter um nível de dispersão idêntico, este foi o seleccionado para a realização da análise de SEM. Nas Figuras 30 e 31 encontram-se ilustradas as imagens SEM obtidas em quatro ampliações diferentes, 5000x e 15000x na primeira e 50000x e 100000x na segunda.

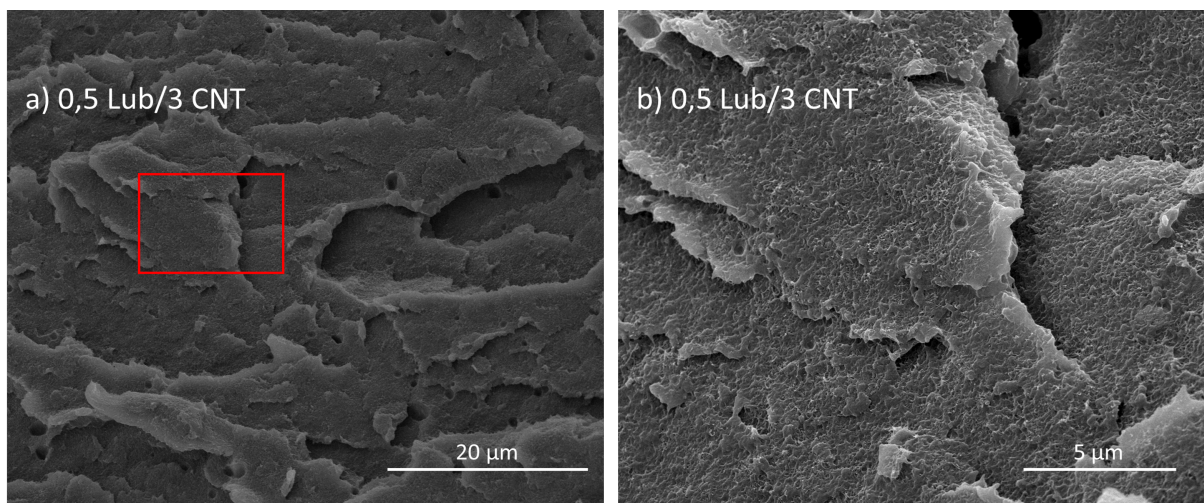


Figura 30: Imagens obtidas por SEM do nanocompósito PEEK/0,5 Lub/3 CNT (ampliações a) 5000x e b) 15000x).

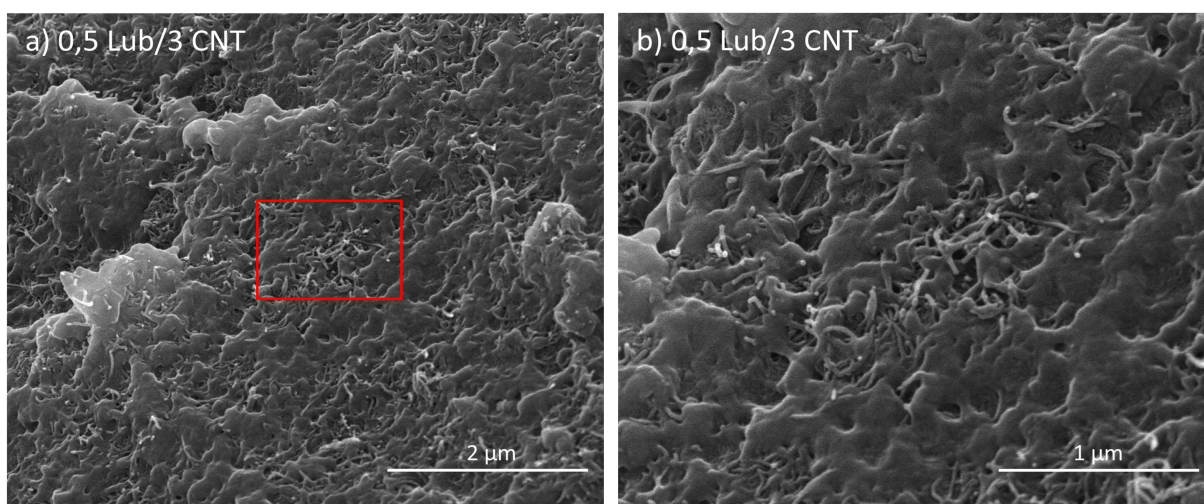


Figura 31: Imagens obtidas por SEM do nanocompósito PEEK/0,5 Lub/3 CNT (ampliações a) 50000x e b) 100000x).

Pelas imagens da Figura 30 verifica-se a existência de vazios, havendo porosidade no nanocompósito. Esta evidência poderá levar a propriedades mecânicas inferiores, uma vez que nas zonas destes vazios o nanocompósito fica mais suscetível a falhas. Por outro lado, pela Figura 31 observa-se um bom molhamento dos MWCNTs. Comparativamente ao nanocompósito PEEK/3 CNT, pela análise das Figuras 23 e 31, observam-se igualmente alguns aglomerados e uma rede densa de contactos entre os nanotubos, não se verificando diferenças significativas.

Capítulo 10

Estudo da influência da adição de MLGs

Nesta etapa foram produzidos nanocompósitos aditivados com 0,5 e 1 %(m/m) de MLGs e 1, 2 e 3 %(m/m) de MWCNTs.

10.1 Caracterização elétrica

Tendo por base os mesmos princípios aplicados no estudo da influência da adição do lubrificante de processo, realizaram-se ensaios de caracterização elétrica a todos os nanocompósitos produzidos no âmbito do estudo da influência da adição das MLGs. Na Figura 32 estão apresentados os resultados.

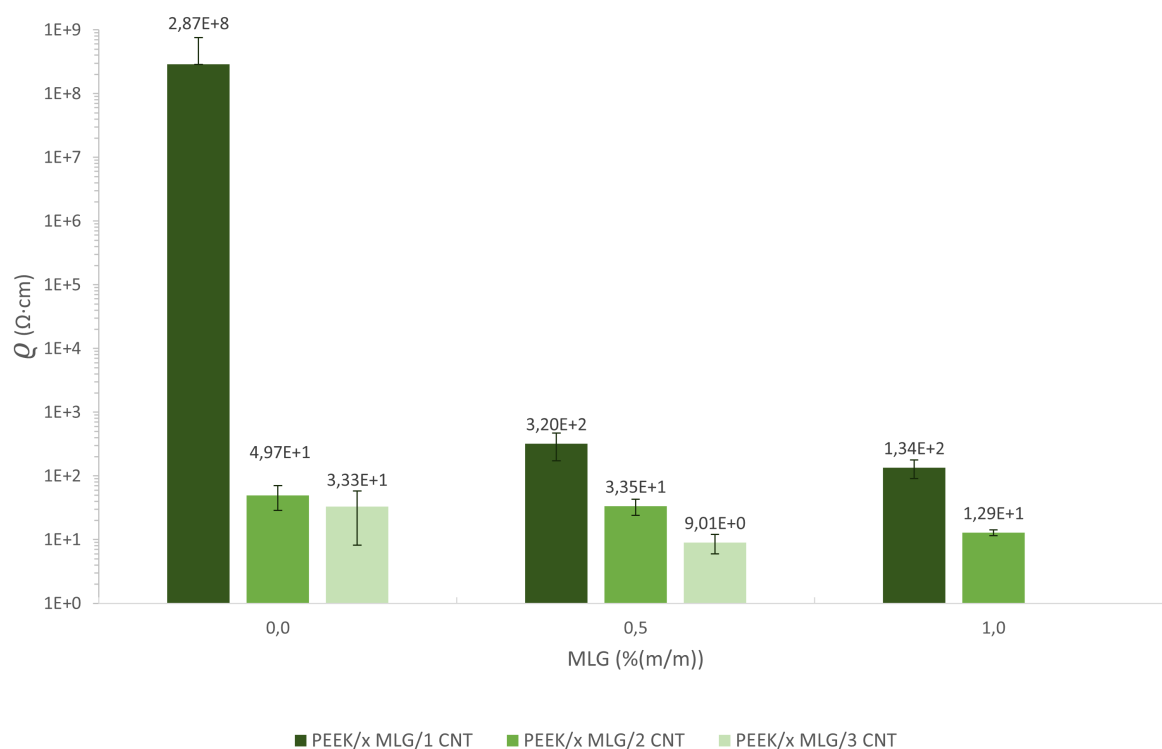


Figura 32: Resistividade elétrica dos nanocompósitos produzidos no âmbito do estudo da influência de MLGs vs. PEEK/1 CNT, PEEK/2 CNT e PEEK/3 CNT (x corresponde a %(m/m) de MLGs).

Os nanocompósitos PEEK/0,5 MLG/3 CNT e PEEK/1 MLG/2 CNT apresentaram os valores de resistividade mais baixos, 9,01 e 12,9 $\Omega\cdot\text{cm}$, respectivamente.

Tal como se sucedeu no estudo da influência do lubrificante, ocorre uma descida acentuada da resistividade elétrica, de 6 ordens de grandeza, com a adição de 0,5 %(m/m) de MLGs à concentração abaixo do limiar de percolação elétrica (1 %(m/m) de MWCNTs). Nas concentrações próximas ou acima do limiar de percolação (2 e 3 %(m/m) de MWCNTs) a influência da adição de 0,5 %(m/m) de MLGs não tem um impacto tão significativo na resistividade. Do mesmo modo, comparando os nanocompósitos aditivados com 0,5 e 1 %(m/m) de MLGs, o decréscimo na resistividade não é tão elevado, no entanto, não deixa de ser relevante a sua existência.

Comparando os nanocompósitos com a mesma percentagem global de nanocarga de carbono, PEEK/2 CNT (49,7 $\Omega\cdot\text{cm}$) vs. PEEK/1 MLG/1 CNT (134 $\Omega\cdot\text{cm}$) e PEEK/3 CNT (33,3 $\Omega\cdot\text{cm}$) vs. PEEK/1 MLG/2 CNT (12,9 $\Omega\cdot\text{cm}$), é possível verificar que a adição de MLGs tem um maior impacto na resistividade elétrica acima do limiar de percolação elétrica, uma vez que no limiar (2 %(m/m) de MWCNTs) é imperativo existir uma rede condutora capaz de promover o fluxo de eletrões e é expectável que os MWCNTs, devido à sua geometria 1D, contribuam preferencialmente para a formação dessa rede como evidenciado por Lin *et al.* [47]. O efeito das MLGs é mais visível acima do limiar, já que contribuem, além da sua natural condutividade, para a dispersão e distribuição dos MWCNTs [9], [106]. Assim, o nanocompósito com resistividade mais baixa é o nanocompósito aditivado apenas com MWCNTs (PEEK/2 CNT – 49,7 $\Omega\cdot\text{cm}$), abaixo do limiar de percolação elétrica, e o nanocompósito aditivado com MLGs (PEEK/1 MLG/2 CNT - 12,9 $\Omega\cdot\text{cm}$), acima do limiar, já que a interação das duas cargas pode permitir uma melhor distribuição dos MWCNTs e facilitar o efeito de *tunneling* entre as mesmas [46].

10.2 Caracterização térmica e avaliação percentual mássica

Os ensaios de TGA foram realizados em todos os nanocompósitos produzidos no âmbito desta etapa do trabalho.

As curvas de TGA e de DTG dos nanocompósitos aditivados com MLGs estão representadas nas Figuras 33 e 34.

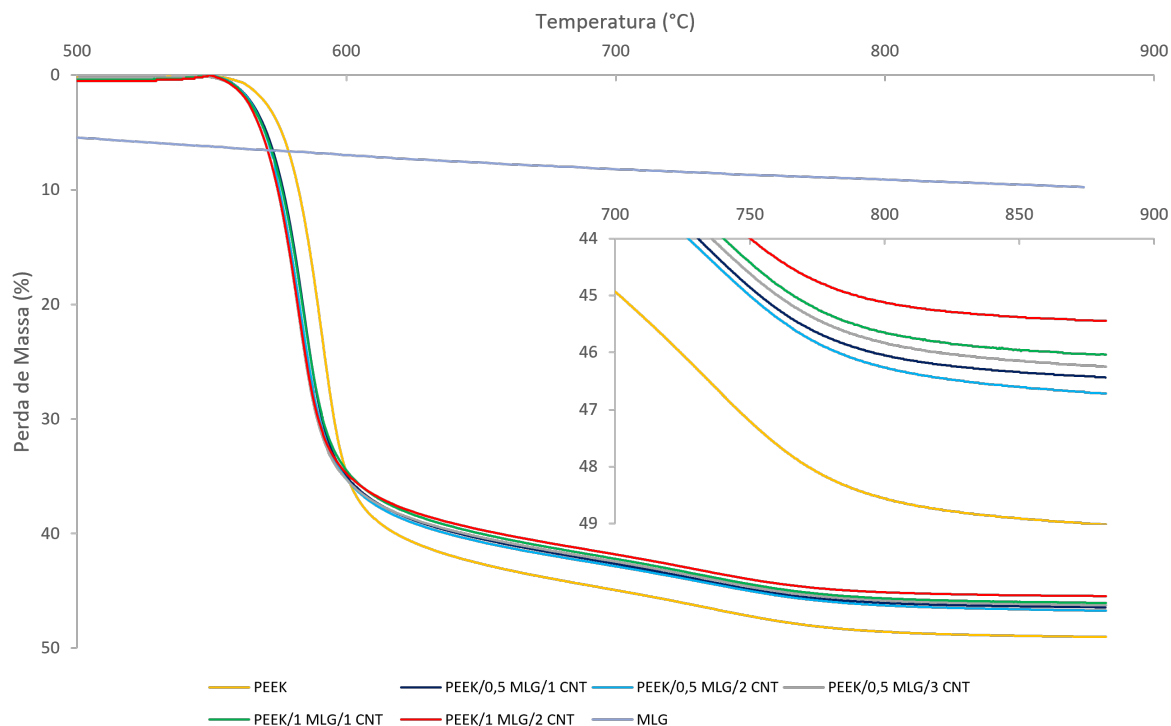


Figura 33: Curvas de TGA do PEEK, MLG e nanocompósitos aditivados com 0,5 e 1 % (m/m) MLGs. Por motivos de comparação, apenas é apresentada a gama de temperaturas entre 500 e 900 °C.

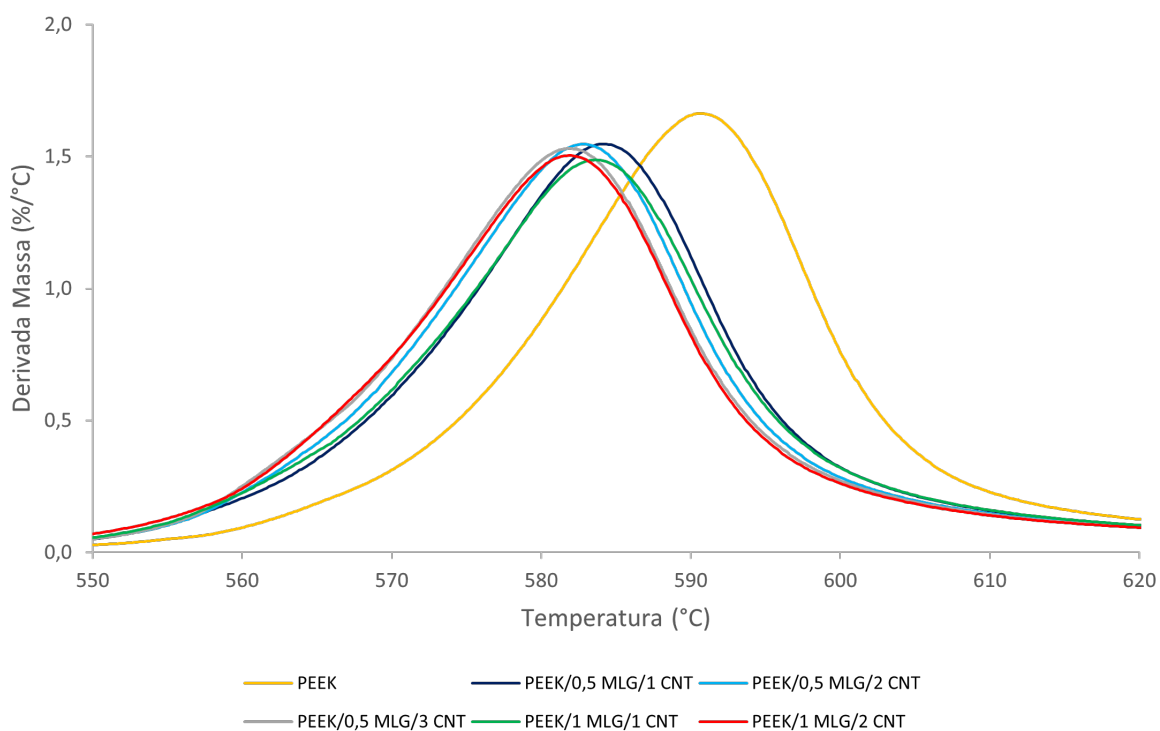


Figura 34: Curvas de DTG obtidas para o PEEK e nanocompósitos aditivados com 0,5 e 1 % (m/m) MLGs. Por motivos de comparação, apenas é apresentada a gama de temperaturas entre 550 e 620 °C.

Como verificado com a adição de CNTs, a incorporação de MLGs origina a diminuição das temperaturas de degradação analisadas. Tal como os CNTs, as MLGs possuem uma condutividade térmica elevada o que influencia o gradiente térmico desde a superfície, onde é realizada a medição, até ao interior da amostra. Deste modo, é expectável que os nanocompósitos aditivados com MLGs apresentem o mesmo efeito que os nanocompósitos aditivados apenas com CNTs, como referido por Dul *et al.* [115] e, como representado na Tabela 15.

Tabela 15: Temperaturas de degradação inicial e temperaturas de velocidade máxima de degradação dos nanocompósitos aditivados com MLGs

Nanocompósitos	Ti (°C)	Tvm (°C)
PEEK	569,7 ± 1,4	590,6 ± 0,2
PEEK/1 CNT	564,0 ± 1,2	583,8 ± 0,3
PEEK/0,5 MLG/1 CNT	563,7 ± 0,7	584,3 ± 0,4
PEEK/1 MLG/1 CNT	563,0 ± 0,2	583,4 ± 0,3
PEEK/ 2 CNT	563,7 ± 0,5	582,7 ± 0,2
PEEK/0,5 MLG/2 CNT	563,0 ± 0,3	582,8 ± 0,2
PEEK/1 MLG/2 CNT	562,2 ± 0,9	581,8 ± 0,2
PEEK/3 CNT	563,0 ± 0,2	581,5 ± 0,2
PEEK/0,5 MLG/3 CNT	563,0 ± 0,5	581,9 ± 0,2

Para os nanocompósitos com a mesma concentração de carbono, mas diferentes nanopartículas, como são o caso de PEEK/2 CNT vs. PEEK/1 MLG/1 CNT e PEEK/3 CNT vs. PEEK/1 MLG/2 CNT, verifica-se uma ligeira diminuição da temperatura de degradação nos nanocompósitos aditivados com MLGs, apesar de as diferenças não se revelarem significativas. Uma vez que os valores teóricos de condutividade térmica apresentados pelos fornecedores nas fichas técnicas dos materiais são iguais, é possível deduzir que a associação das duas nanopartículas de carbono promove um aumento da condutividade térmica dos nanocompósitos, ainda que em valores muito residuais.

A partir da Tabela 16, com base na Equação 1, é possível observar as percentagens reais de incorporação das nanopartículas nos nanocompósitos.

Tabela 16: Percentagens reais de nanopartículas de carbono (MWCNTs e MLGs) adicionadas aos nanocompósitos aditivados com MLGs, obtidas a partir de TGA e de calcinação.

Nanocompósitos	Percentagem nominal de carbono (\%(m/m))	Percentagem real de carbono obtida através de TGA ⁴ (\%(m/m))	Percentagem real de carbono obtida através da calcinação (\%(m/m))
PEEK/0,5 MLG/1 CNT	1,50	4,45 ± 0,19	1,70
PEEK/1 MLG/1 CNT	2,00	5,25 ± 0,19	-
PEEK/0,5 MLG/2 CNT	2,50	3,67 ± 0,87	2,40
PEEK/1 MLG/2 CNT	3,00	6,45 ± 0,91	-
PEEK/0,5 MLG/3 CNT	3,50	5,39 ± 1,05	3,80

Novamente, as concentrações de nanopartículas de carbono obtidas por TGA são superiores às expectáveis. Os resultados dos ensaios de calcinação, realizados com base na Equação 2, estão espelhados na Tabela 16.

Através dos resultados dos ensaios de calcinação é possível validar e confirmar as percentagens nominais de concentração adicionadas aos nanocompósitos. No entanto, não é exequível determinar a concentração efetiva de MWCNTs e MLGs individualmente.

10.3 Caracterização morfológica

As imagens apresentadas na Figura 35 foram obtidas através da técnica de microscopia ótica de campo claro para secções transversais dos nanocompósitos híbridos.

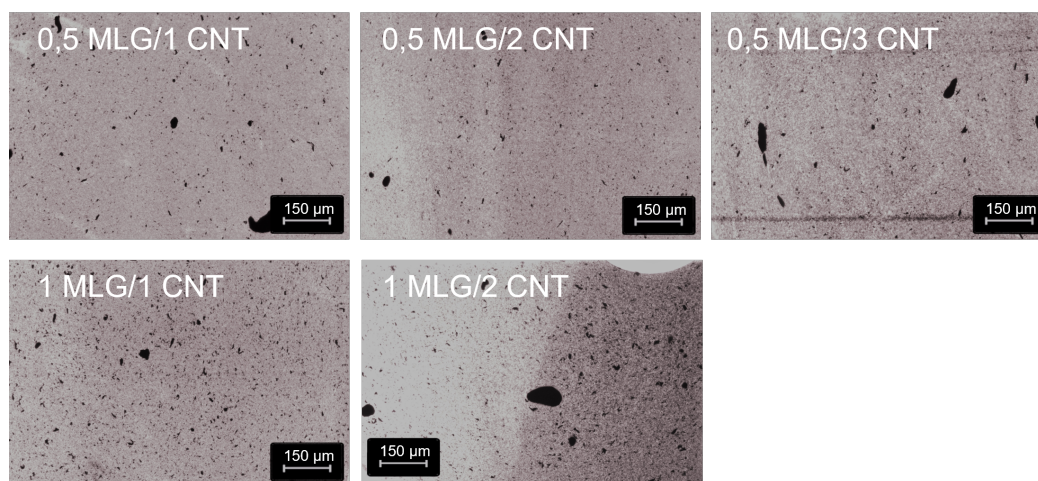


Figura 35: Micrografias dos nanocompósitos baseados em PEEK aditivados com 0,5 e 1 %(m/m) de MLGs e 1, 2 e 3 %(m/m) de MWCNTs (ampliação 100x).

⁴ Perda de massa de MLG foi desprezada.

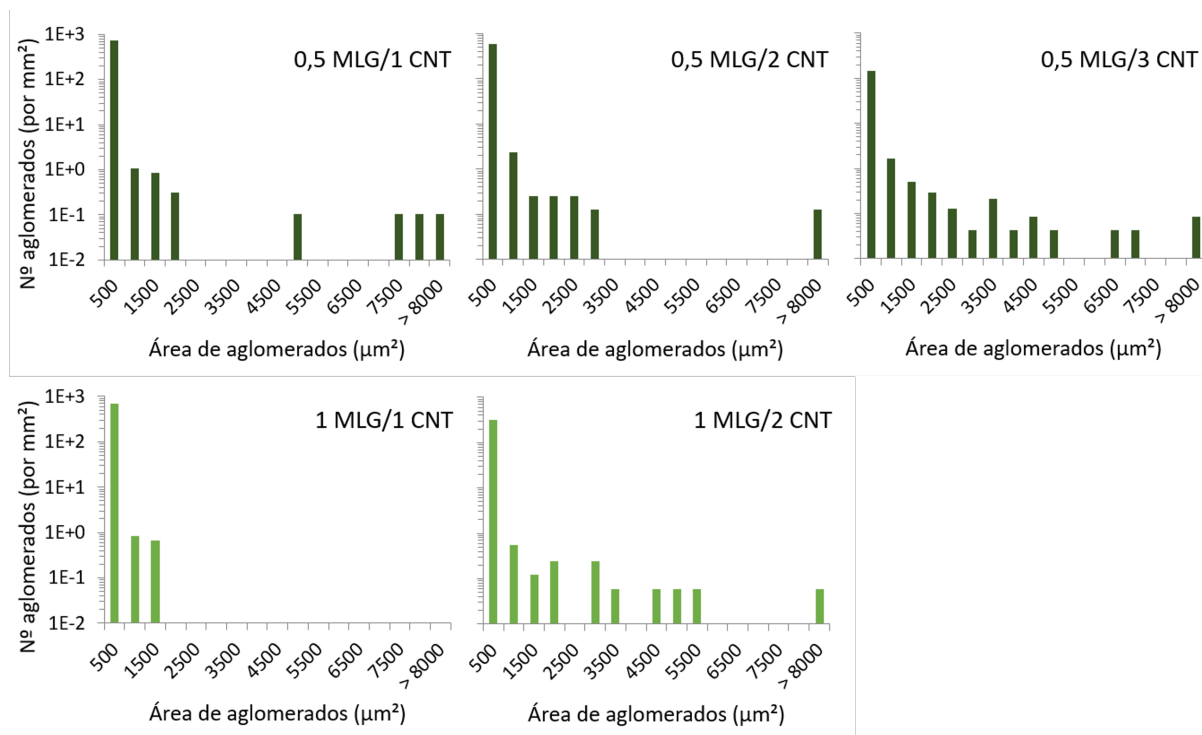


Figura 36: Distribuição do número de aglomerados (por mm^2) em função da área dos aglomerados dos nanocompósitos baseados em PEEK aditivados com 0,5 e 1 % (m/m) de MLGs e 1, 2 e 3 % (m/m) de MWCNTs.

Tal como observado pelas imagens da Figura 35, e histogramas da Figura 36 é possível verificar que todos os nanocompósitos apresentam um número significativo de aglomerados de menor dimensão. Este número significativo, comparativamente aos nanocompósitos aditivados apenas com MWCNTs e aditivados com MWCNTs e lubrificante, deve-se à incorporação das MLGs, que tal como verificado por Kranauskaitė *et al.* [46] têm tendência para se agrupar e formarem pequenos conjuntos, devido à forte interação entre as folhas de grafeno, formando a grafite que apresenta uma área elevada.

Além disso, a formação de aglomerados de maiores dimensões nos nanocompósitos aditivados com 0,5 % (m/m) de MLGs, comparativamente com os aditivados com 1 % (m/m) de MLGs, é um facto interessante. Do mesmo modo, a partir da Figura 37 observa-se que com o aumento da concentração de nanopartículas a fração total da área de aglomerados e o número de aglomerados (por mm^2) é menor. Assim, apesar do aumento da concentração de carga, verifica-se uma diminuição do teor de aglomerados, o que pode ser interpretado como um aumento da dispersão, comprovando o efeito sinérgico da conjugação dos MWCNTs e das MLGs.

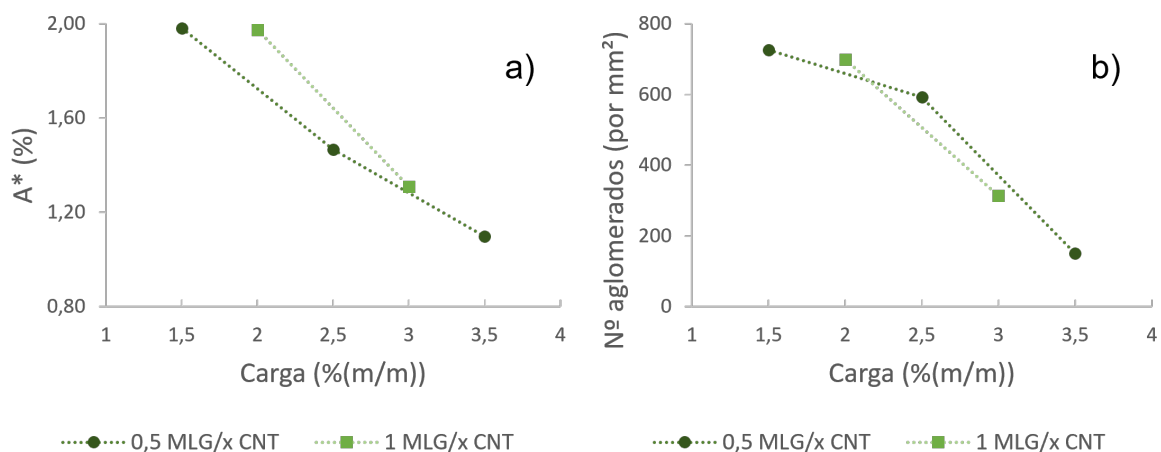


Figura 37: a) Fração de área de aglomerados A^* em função da concentração de carga; b) Número de aglomerados (por mm^2) em função da concentração de carga (x corresponde à subtração de %(m/m) de Carga por %(m/m) de MLGs.)

A Figura 38 mostra a presença das folhas de grafeno, com dimensão lateral que pode alcançar $15 \mu\text{m}$, e o seu número elevado tem destaque nos aglomerados presentes na Figura 38 b). Ambas as imagens revelam um aspeto escamoso por parte do nanocompósito, característico dos aglomerados de grafite. A Figura 39 ilustra, no centro de ambas as imagens, um conjunto de folhas de grafeno rodeadas de uma rede de nanotubos, capazes de transportar os elétrons entre as várias folhas [47]. Além disto, a presença das folhas de grafeno poderá auxiliar na dispersão dos nanotubos, uma vez que estas atravessam a rede de nanotubos originando a sua rutura, atuando como espaçadores [9]. Do mesmo modo, este efeito dispersante das folhas de grafeno também é visível na Figura 40, onde é possível observar um conjunto de folhas de grafeno interligadas por um menor número de nanotubos embebidos na matriz polimérica.

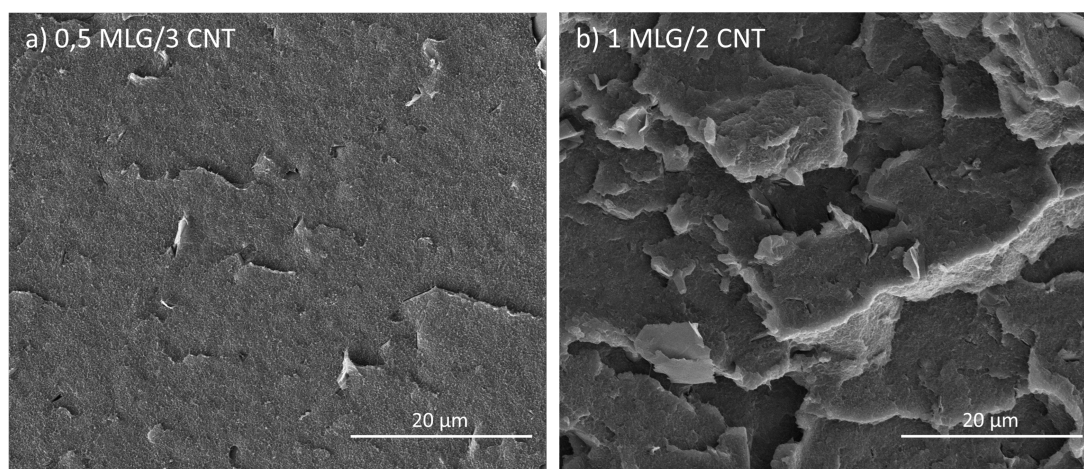


Figura 38: Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos a) PEEK/0,5 MLG/3 CNT e b) PEEK/1 MLG/2 CNT (ampliação 5000x).

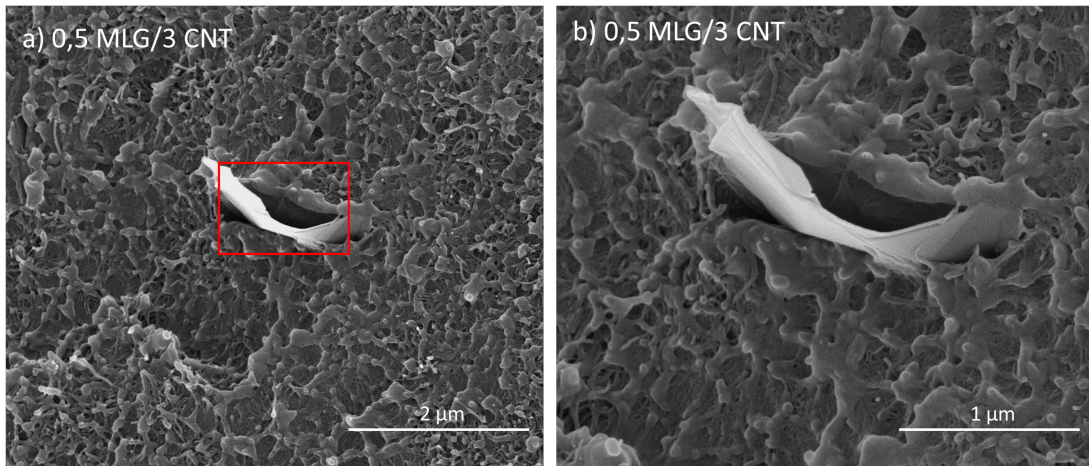


Figura 39: Imagens obtidas por SEM do nanocompósito PEEK/0,5 MLG/3 CNT (ampliações a) 50000x e b) 100000x).

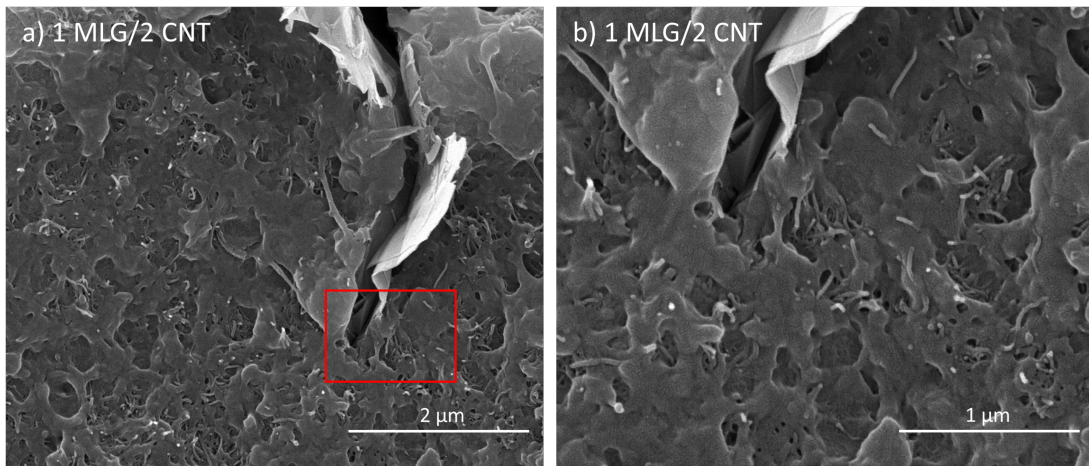


Figura 40: Imagens obtidas por SEM do nanocompósito PEEK/1 MLG/2 CNT (ampliações a) 50000x e b) 100000x).

Capítulo 11

Estudo comparativo entre o efeito de lubrificante de processo vs. MLGs

Tendo como propósito a produção de fibras têxteis pela tecnologia de *melt-spinning*, é necessário assegurar que os nanocompósitos são homogêneos e que os aglomerados presentes são o mais pequenos possível, uma vez que a deficiente dispersão das cargas pode afetar as propriedades mecânicas ou até inviabilizar a produção de fibras. De modo a garantir boas propriedades elétricas das fibras é necessário garantir uma quantidade mínima de carga condutora. Como relatado na literatura [107], [108], durante a produção de fibras observa-se tipicamente uma queda de várias ordens de grandeza da condutividade elétrica (quando comparada com o compósito utilizado) devido à orientação induzida pelo estiramento aplicado durante a produção de fibras. O estiramento é importante, pois é nesta fase que são definidas as propriedades mecânicas das fibras. Nesta etapa ocorre orientação molecular e das nanopartículas, induzindo o alinhamento das cargas condutoras na matriz polimérica. O estiramento ideal é aquele que confere boas propriedades mecânicas às fibras (tenacidade e alongamento) não comprometendo as propriedades elétricas pelo afastamento das cargas condutoras aquando de um elevado estiramento. Posto isto, é fundamental desenvolver compósitos homogêneos com condutividade elétrica elevada, a partir da concentração de carga condutora o mais reduzida possível.

Com base nos resultados do estudo do limiar de percolação elétrica produziram-se nanocompósitos pela adição de um lubrificante de processo aos MWCNTs, assim como pela adição de MLGs aos MWCNTs, para analisar o efeito das duas abordagens e avaliar possíveis sinergias entre os materiais, no sentido de melhorar as propriedades elétricas mantendo ou diminuindo a concentração mássica de cargas condutoras, e promovendo boa dispersão das mesmas. De seguida serão comparados os resultados obtidos com as duas abordagens.

Na Figura 41 estão representados os resultados da resistividade elétrica, perto do limiar de percolação, de todos os estudos realizados ao longo deste trabalho em função da concentração de MWCNTs.

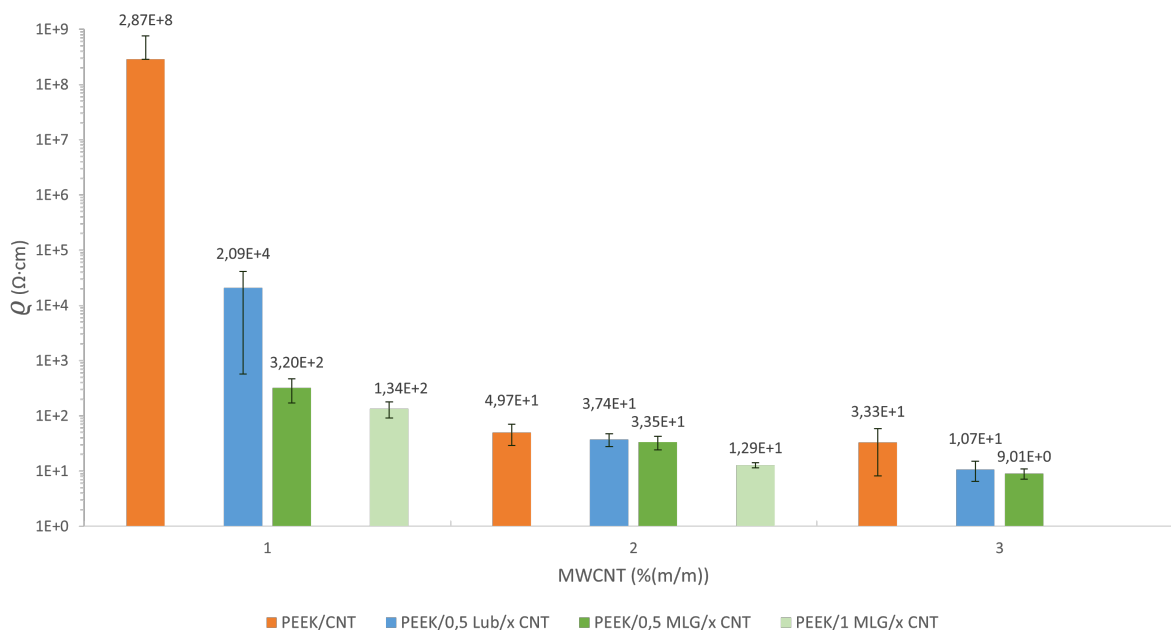


Figura 41: Comparação dos valores de resistividade elétrica dos nanocompósitos produzidos no estudo do limiar de percolação elétrica, da pré-seleção do estudo da influência do lubrificante de processo e no estudo da influência de MLGs (x corresponde a %(m/m) de MWCNTs).

Comparando globalmente os nanocompósitos, tendo por base a sua concentração de MWCNTs, verifica-se que os nanocompósitos PEEK/MLG/CNT possuem os valores de resistividade elétrica mais baixos, com destaque na concentração abaixo do limiar de percolação elétrica. No entanto, nas concentrações acima do limiar de percolação elétrica a diferença não é tão acentuada. Assim, atendendo aos valores de resistividade elétrica, foram pré-selecionados como nanocompósitos com interesse potencial para a produção de multifilamentos: PEEK/3 CNT, PEEK/0,5 Lub/3 CNT, PEEK/0,5 MLG/3 CNT e PEEK/1 MLG/2 CNT.

Como mencionado anteriormente, é necessário assegurar um compromisso entre as propriedades elétricas e a dispersão dos nanocompósitos, de forma a não comprometer o processo de *melt-spinning* e as propriedades elétricas finais das fibras. A Figura 42 representa a quantificação dos aglomerados (por mm^2) distribuídos por diferentes classes de área, enquanto a Figura 43 reflete a resistividade elétrica dos nanocompósitos em função da fração da área de aglomerados A^* .

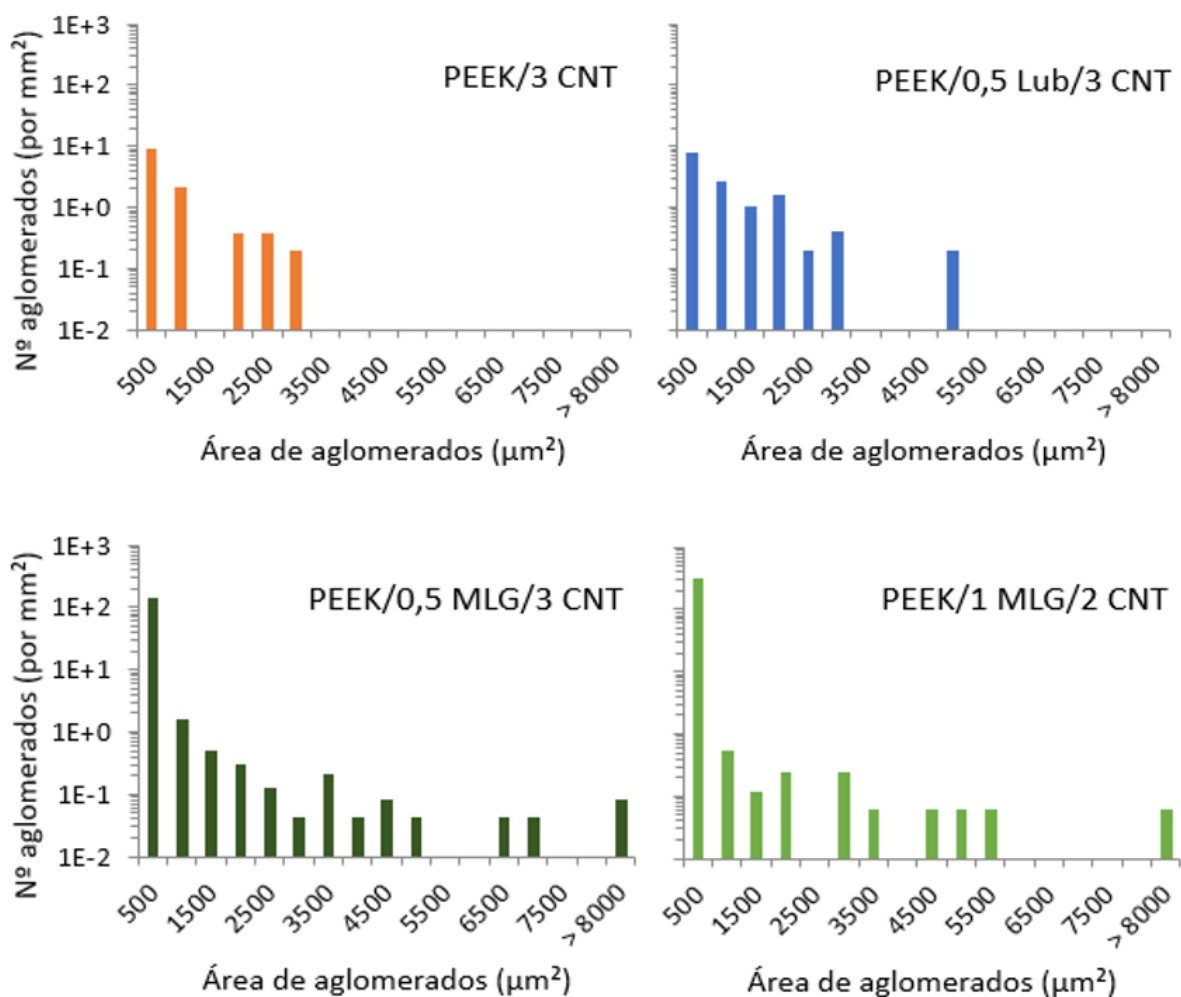


Figura 42: Distribuição do número de aglomerados (por mm²) em função da área dos aglomerados dos nanocompósitos pré-selecionados.

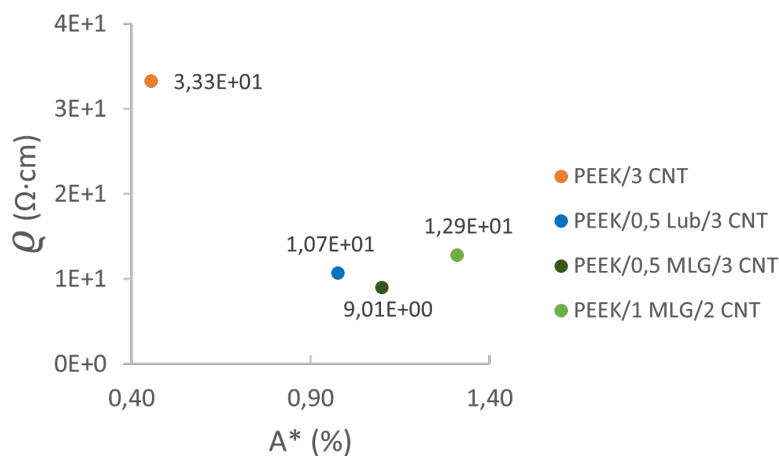


Figura 43: Comparação dos valores de resistividade elétrica em função da fração de área de aglomerados A^* dos nanocompósitos pré-selecionados.

Pela Figura 42 é possível constatar que os nanocompósitos aditivados com MLGs apresentam aglomerados de dimensão elevada ($> 5500 \mu\text{m}^2$), podendo superar os $8000 \mu\text{m}^2$ de área, ao contrário dos nanocompósitos aditivados apenas com MWCNTs, que apresentam um excelente estado de dispersão, e com lubrificante de processo. No entanto, atendendo aos filtros utilizados no processo de *melt-spinning* este tamanho poderá não ser prejudicial, uma vez que o filtro de menores dimensões poderá ter até 150 *mesh*, equivalente a aproximadamente $8100 \mu\text{m}^2$, podendo ser substituído por um filtro de 60 *mesh*, aproximadamente $62500 \mu\text{m}^2$. Para além disso, à exceção da primeira classe de áreas, mais representativa dos conjuntos das MLGs, os nanocompósitos de MLGs apresentam menor número de aglomerados de MWCNTs nas classes baixas e intermédias.

Analisando a Figura 43 é possível verificar que a adição do lubrificante não promove a redução das dimensões dos aglomerados, comparativamente ao nanocompósito PEEK/3 CNT, no entanto foi capaz de reduzir a resistividade elétrica em mais de 67%. De igual modo, a adição de 0,5 %(m/m) de MLGs ao nanocompósito de PEEK/3 CNT, contribuiu para uma maior fração de área de aglomerados, uma vez que a concentração total de carga de carbono também aumentou para 3,5 %(m/m), porém a resistividade elétrica diminuiu 72%. Por outro lado, apesar de apresentar a mesma concentração de carga que os nanocompósitos PEEK/3 CNT e PEEK/0,5 Lub/3 CNT, o nanocompósito PEEK/1 MLG/2 CNT, devido ao elevado número de conjuntos de MLGs na classe mais baixa, demonstra a maior fração de área de aglomerados, embora não expresse o valor mais baixo de resistividade.

Pelas imagens de SEM constatou-se que o nanocompósito PEEK/0,5 Lub/3 CNT apresentava uma elevada porosidade, através da existência de vários vazios. Deste modo, apesar de apresentar uma baixa resistividade elétrica e uma dispersão aceitável, a possibilidade de apresentar propriedades mecânicas de qualidade inferior torna este nanocompósito preterido em relação aos aditivados apenas com MWCNTs e com MLGs.

Assim, os nanocompósitos PEEK/3 CNT, PEEK/0,5 MLG/3 CNT e PEEK/1 MLG/2 CNT foram selecionados para uma futura produção de fibras pelo processo de *melt-spinning*.

Parte V

Conclusões

O objetivo do presente trabalho teve por base o estudo da dispersão de nanocompósitos eletricamente condutores, preparados através do processo de extrusão de fundido, em matriz polimérica de PEEK, aditivada com nanocargas condutoras de MWCNTs e MLGs e um lubrificante de processo, para a aplicação destes em processos de produção de multifilamentos por *melt-spinning*.

Deste modo, a preparação dos nanocompósitos foi dividida em 3 etapas. Na primeira realizou-se o estudo de percolação elétrica através da extrusão e caracterização de nanocompósitos de PEEK aditivados com 0,5; 1; 2; 3; 5; e 7 %(m/m) de MWCNTs. De seguida, com base nos resultados obtidos, realizou-se na segunda etapa o estudo da influência da adição do lubrificante de processo através da extrusão e caracterização de nanocompósitos de PEEK aditivados com 0,1; 0,5 e 1 %(m/m) de Lub em 1, 2 e 3 %(m/m) de MWCNTs. Na terceira etapa, procedeu-se ao estudo da influência da adição de MLGs através da extrusão e caracterização de nanocompósitos de PEEK aditivados com 0,5 e 1 %(m/m) de MLGs em 1, 2 e 3 %(m/m) de MWCNTs. Por último, após a análise dos resultados e comparação dos diferentes nanocompósitos, selecionaram-se os nanocompósitos com maior potencial para a produção de multifilamentos pelo processo de *melt-spinning*.

Relativamente às propriedades elétricas, a adição de MWCNTs e MLGs teve como resultado a diminuição da resistividade elétrica dos compósitos produzidos com a matriz termoplástica isoladora de PEEK. O aumento da concentração de nanopartículas resultou na contínua diminuição da resistividade, e, por conseguinte, aumento da condutividade elétrica dos nanocompósitos. Do mesmo modo, a adição do lubrificante de processo promoveu o aumento da condutividade elétrica dos nanocompósitos. O valor de resistividade mais baixo verificou-se no nanocompósito PEEK/0,5 MLG/3 CNT (9,01 $\Omega\cdot\text{cm}$).

As análises de TGA, realizadas com o intuito de avaliar a percentagem real de incorporação das nanopartículas e a estabilidade térmica dos nanocompósitos, demonstraram um aumento global acentuado da percentagem nominal adicionada, bem como da diminuição das temperaturas de degradação analisadas com o aumento da concentração das nanopartículas, resultado do aumento de gradiente térmico. No entanto, nos ensaios de calcinação, efetuados no âmbito da despistagem de eventuais erros associados aos ensaios de TGA, foi possível verificar que a concentração mássica real adicionada aos nanocompósitos encontrava-se próxima da nominal pretendida.

A partir da análise morfológica realizada aos nanocompósitos foi possível estudar o efeito da adição dos diferentes materiais bem como o efeito de ambas as cargas de carbono nas propriedades elétricas dos mesmos. Os nanocompósitos PEEK/CNT apresentaram um aumento da fração da área de aglomerados com o aumento da concentração de MWCNTs, uma vez que com o aumento da carga os MWCNTs têm tendência a formarem aglomerados de maior dimensão. A adição do lubrificante resultou, possivelmente,

na predominância da dispersão dos MWCNTs a partir do mecanismo de erosão, resultando globalmente no aumento da fração de área de aglomerados bem como no número de aglomerados, apesar da condutividade elétrica ter aumentado. Também a análise morfológica SEM demonstrou a existência de vazios nos nanocompósitos PEEK/Lub/CNT, regiões de possíveis falhas mecânicas. Nos nanocompósitos PE-EK/MLG/CNT verificou-se a diminuição da fração de área dos aglomerados com o aumento da carga de carbono, tal como a diminuição do número de aglomerados (por mm^2), uma vez que o número de aglomerados de menor dimensão ($< 500 \mu\text{m}^2$) diminuiu substancialmente.

Capítulo 12

Propostas de trabalhos futuros

De modo à obtenção de compósitos com propriedades elétricas melhoradas sugere-se a realização de um estudo prévio da influência das condições do processo de extrusão, tais como o perfil de temperaturas, velocidade de rotação dos fusos, geometria do fuso, em concentrações próximas do limiar de percolação elétrico, bem como da funcionalização dos CNTs de modo a prevenir a formação de aglomerados. Ensaios de reometria oscilatória são também indicados no estudo do estado de dispersão das cargas, bem como a realização de ensaios de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para se aferir os diferentes mecanismos de dispersão presentes nos nanocompósitos.

No sentido de dar continuidade ao trabalho desenvolvido, propõe-se o desenvolvimento de filamentos pelo processo de *melt-spinning* com as formulações selecionadas com base neste trabalho. Numa fase seguinte, para além de ensaios de caracterização elétrica são também necessários ensaios de caracterização mecânica de forma a avaliar-se a resistência a esforços das fibras têxteis.

Parte VI

Bibliografia

Bibliografia

- [1] M. Nurazzi, «A Review: Fibres, Polymer Matrices and Composites,» *Pertanika Journal of Science and Technology*, vol. 25, n.º 4, pp. 1085–1102, out. de 2017, ISSN: 0128-7680.
- [2] M. Alberto, «Introduction of Fibre-Reinforced Polymers – Polymers and Composites: Concepts, Properties and Processes,» em *Fiber Reinforced Polymers - The Technology Applied for Concrete Repair*, M. Masuelli, ed., InTech, jan. de 2013, ISBN: 978-953-51-0938-9. DOI: 10.5772/54629.
- [3] V. Mittal, *High Performance Polymers and Engineering Plastics*, 1st. Wiley-Scrivener Publishing, set. de 2011, ISBN: 978-1-118-01669-5.
- [4] J. Gonçalves, P. Lima, B. Krause et al., «Electrically Conductive Polyetheretherketone Nanocomposite Filaments: From Production to Fused Deposition Modeling,» *Polymers*, vol. 10, n.º 8, p. 925, ago. de 2018, ISSN: 2073-4360. DOI: 10.3390/polym10080925.
- [5] S. Zhu, Y. Qian, E. A. Hassan et al., «Enhanced interfacial interactions by PEEK-grafting and coupling of acylated CNT for GF/PEEK composites,» *Composites Communications*, vol. 18, pp. 43–48, abr. de 2020, ISSN: 24522139. DOI: 10.1016/j.coco.2020.01.008.
- [6] V. Koncar, «Smart textiles for monitoring and measurement applications,» em *Smart Textiles for In Situ Monitoring of Composites*, Elsevier, 2019, pp. 1–151, ISBN: 978-0-08-102308-2. DOI: 10.1016/B978-0-08-102308-2.00001-2.
- [7] K.-S. Kim, K.-E. Choi e S.-J. Park, «Electrical and Mechanical Properties of Graphite Nanosheet/-Carbon Nanotubes-filled Epoxy Nanocomposites,» *Carbon letters*, vol. 10, n.º 4, pp. 335–338, dez. de 2009. DOI: 10.5714/CL.2009.10.4.335.
- [8] U. Szeluga, B. Kumanek e B. Trzebicka, «Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 73, pp. 204–231, jun. de 2015, ISSN: 1359835X. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.02.021.
- [9] H. Liu, J. Gao, W. Huang et al., «Electrically conductive strain sensing polyurethane nanocomposites with synergistic carbon nanotubes and graphene bifillers,» *Nanoscale*, vol. 8, n.º 26, pp. 12 977–12 989, 2016, ISSN: 2040-3364, 2040-3372. DOI: 10.1039/C6NR02216B.
- [10] S.-J. Park e M.-K. Seo, «Types of Composites,» em *Interface Science and Technology*, vol. 18, Elsevier, 2011, pp. 501–629, ISBN: 978-0-12-375049-5. DOI: 10.1016/B978-0-12-375049-5.00007-4.
- [11] S. Kumar, T. Rath, R. Mahaling et al., «Study on mechanical, morphological and electrical properties of carbon nanofiber/polyetherimide composites,» *Materials Science and Engineering: B*, vol. 141, n.º 1-2, pp. 61–70, jun. de 2007, ISSN: 09215107. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.06.002.
- [12] *What are Composites?* URL: <https://romeorim.com/what-are-composites/> (acedido em 23/05/2022).

- [13] P.-C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom e J.-K. Kim, «Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, n.º 10, pp. 1345–1367, out. de 2010, ISSN: 1359835X. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.07.003.
- [14] M. A. Kashfipour, N. Mehra e J. Zhu, «A review on the role of interface in mechanical, thermal, and electrical properties of polymer composites,» *Advanced Composites and Hybrid Materials*, vol. 1, n.º 3, pp. 415–439, set. de 2018, ISSN: 2522-0128, 2522-0136. DOI: 10.1007/s42114-018-0022-9.
- [15] D. A. Jesson e J. F. Watts, «The Interface and Interphase in Polymer Matrix Composites: Effect on Mechanical Properties and Methods for Identification,» *Polymer Reviews*, vol. 52, n.º 3, pp. 321–354, jul. de 2012, ISSN: 1558-3724, 1558-3716. DOI: 10.1080/15583724.2012.710288.
- [16] A. N. Netravali e K. L. Mittal, eds., *Interface / Interphase in polymer nanocomposites: = Adhesion in polymer nanocomposites* (Adhesion and adhesives: Fundamental and applied aspects). Weinheim: Wiley, 2017, ISBN: 978-1-119-18491-1.
- [17] A. Saleem, L. Formann e A. Iqbal, «Mechanical, Thermal and Electrical Resistivity Properties of Thermoplastic Composites Filled with Carbon Fibers and Carbon Particles,» *Journal of Polymer Research*, vol. 14, n.º 2, pp. 121–127, jan. de 2007, ISSN: 1022-9760, 1572-8935. DOI: 10.1007/s10965-006-9091-5.
- [18] *Thermoplastics, High-Performance - Specialty Chemicals Update Program (SCUP) | S&P Global*. URL: <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/chemical-high-performance-thermoplastics-scup.html> (acedido em 23/05/2022).
- [19] *Polystyrene | Density, Strength, Melting Point, Thermal Conductivity*, mai. de 2021. URL: <https://material-properties.org/polystyrene-density-strength-melting-point-thermal-conductivity/> (acedido em 23/05/2022).
- [20] *Polystyrene | Properties, Price & Application*, mar. de 2021. URL: <https://material-properties.org/polystyrene-properties-application-price/> (acedido em 23/05/2022).
- [21] *Maximum Continuous Service Temperature - Plastic Properties*. URL: <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/max-continuous-service-temperature> (acedido em 15/05/2022).
- [22] J. P. Greene, «Microstructures of Polymers,» em *Automotive Plastics and Composites*, sér. Plastics Design Library, J. P. Greene, ed., William Andrew Publishing, jan. de 2021, pp. 27–37, ISBN: 978-0-12-818008-2. DOI: 10.1016/B978-0-12-818008-2.00009-X.
- [23] *Polypropylene | Density, Strength, Melting Point, Thermal Conductivity*, mai. de 2021. URL: <https://material-properties.org/polypropylene-density-strength-melting-point-thermal-conductivity/> (acedido em 23/05/2022).
- [24] P. Plastics, *Electrical Properties of Plastic Materials*, dez. de 2008. URL: <https://www.professionalplastics.com/professionalplastics/ElectricalPropertiesofPlastics.pdf> (acedido em 23/05/2022).
- [25] *Material Properties -Thermoplastic Kapton - Unfilled Polyimide*. URL: <https://dielectricmfg.com/knowledge-base/kapton/> (acedido em 15/05/2022).
- [26] DuPont, *Kapton® Summary of Properties*. URL: https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/products/ei-transformation/documents/EI-10142_Kapton-Summary-of-Properties.pdf (acedido em 23/05/2022).

- [27] *Polyimide*. URL: <https://www.mit.edu/~6.777/matprops/polyimide.htm> (acedido em 24/05/2022).
- [28] *Overview of materials for Polyimide*. URL: <https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=ab35b368ab9c40848f545c35bdf1a672&ckck=1> (acedido em 24/05/2022).
- [29] R. Sandor, «PBI (Polybenzimidazole): Synthesis, Properties and Applications,» *High Performance Polymers*, vol. 2, n.º 1, pp. 25–37, fev. de 1990, ISSN: 0954-0083, 1361-6412. DOI: 10.1177/152483999000200103.
- [30] *Top 5 Heat-Resistant Plastics*. URL: <https://www.fastradius.com/resources/top-5-heat-resistant-plastics/> (acedido em 24/05/2022).
- [31] A. Bocarsly e E. Niangar, «Fuel Cells - Proton-Exchange Membrane Fuel Cells | Membranes: Elevated Temperature,» em *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, ed., 2009, pp. 724–733, ISBN: 978-0-444-52745-5.
- [32] D. Jones, D. Leach e D. Moore, «Mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) for engineering applications,» *Polymer*, vol. 26, n.º 9, pp. 1385–1393, ago. de 1985, ISSN: 00323861. DOI: 10.1016/0032-3861(85)90316-7.
- [33] S. Samie, A. Nejati, M. R. Avazfard e S. Amini, «Preparation and characterization of the modified PEEK/CNTs-nanocomposites,» Graz, Austria, 2016, p. 040 009. DOI: 10.1063/1.4965500.
- [34] G. Skirbutis, A. Dzingutė, V. Masiliūnaitė, G. Šulcaitė e J. Žilinskas, «PEEK polymer's properties and its use in prosthodontics. A review,» *Stomatologija*, vol. 20, n.º 2, pp. 54–58, 2018, ISSN: 1392-8589. URL: <http://europemc.org/abstract/MED/30531169>.
- [35] *Applications that will Benefit from PEEK*, Section: Materials Article, fev. de 2019. URL: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=17671> (acedido em 23/05/2022).
- [36] A. M. Diez-Pascual, M. Naffakh, M. A. Gómez et al., «Development and characterization of PE-EK/carbon nanotube composites,» *Carbon*, vol. 47, n.º 13, pp. 3079–3090, nov. de 2009, ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.07.020.
- [37] *Incredible Applications of PEEK Plastic in Various Industries*, Section: Plastic Industry, jun. de 2019. URL: <https://www.plastivision.org/blog/incredible-applications-of-peek-plastic-in-various-industries/> (acedido em 12/05/2022).
- [38] Go T., Pico D. e Steinmann W., «Polyether ether ketone / carbon nanotube composite fibres a new material for conductive fiber reinforced plastics in sustainable energy applications,» *Chemical Engineering Transactions*, vol. 60, pp. 31–36, set. de 2017. DOI: 10.3303/CET1760006.
- [39] J. Ortega-Martínez, M. Farré-Lladós, J. Cano-Batalla e J. Cabratosa-Termes, «Polyetheretherketone (PEEK) as a medical and dental material. A literature review,» *Medical Research Archives*, vol. 5, n.º 4, 2017, ISSN: 23751916, 23751924. DOI: 10.18103/mra.v5i4.1209.
- [40] T. McNally, P. Pötschke, P. Halley et al., «Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites,» *Polymer*, vol. 46, n.º 19, pp. 8222–8232, set. de 2005, ISSN: 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.06.094.
- [41] J. Sanes, C. Sánchez, R. Pamies, M.-D. Avilés e M.-D. Bermúdez, «Extrusion of Polymer Nanocomposites with Graphene and Graphene Derivative Nanofillers: An Overview of Recent Developments,» *Materials*, vol. 13, n.º 3, p. 549, jan. de 2020, ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma13030549.

- [42] D. N. Trivedi e N. V. Rachchh, «Graphene and its application in thermoplastic polymers as nano-filler- A review,» *Polymer*, vol. 240, p. 124 486, fev. de 2022, ISSN: 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124486.
- [43] L. Yang, S. Zhang, Z. Chen et al., «Design and preparation of graphene/poly(ether ether ketone) composites with excellent electrical conductivity,» *Journal of Materials Science*, vol. 49, n.º 5, pp. 2372–2382, mar. de 2014, ISSN: 0022-2461, 1573-4803. DOI: 10.1007/s10853-013-7940-2.
- [44] P. Noorunnisa Khanam, M. AlMaadeed, M. Ouederni et al., «Melt processing and properties of linear low density polyethylene-graphene nanoplatelet composites,» *Vacuum*, vol. 130, pp. 63–71, ago. de 2016, ISSN: 0042207X. DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.04.022.
- [45] G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S.-J. Park e W. R. Lee, «A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 11–25, jan. de 2015, ISSN: 1226086X. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.022.
- [46] I. Kranauskaitė, J. Macutkevič, A. Borisova et al., «Enhancing electrical conductivity of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites by graphene nanoplatelets,» *Lithuanian Journal of Physics*, vol. 57, n.º 4, jan. de 2018, ISSN: 2424-3647, 1648-8504. DOI: 10.3952/physics.v57i4.3602.
- [47] J.-H. Lin, Z.-I. Lin, Y.-J. Pan et al., «Improvement in Mechanical Properties and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of PVA-Based Composites: Synergistic Effect Between Graphene Nano-Sheets and Multi-Walled Carbon Nanotubes: Improvement in Mechanical Properties and Electromagnetic ...,» *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 301, n.º 2, pp. 199–211, fev. de 2016, ISSN: 14387492. DOI: 10.1002/mame.201500314.
- [48] M. N. Piñol, «Mechanical properties of polymer composites filled with nanoparticles,» Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2016.
- [49] G. Satish, V. V. S. Prasad e K. Ramji, «Manufacturing and characterization of CNT based polymer composites,» *Mathematical Models in Engineering*, vol. 3, n.º 2, pp. 89–97, dez. de 2017, ISSN: 2351-5279, 2424-4627. DOI: 10.21595/mme.2017.19121.
- [50] M. C. Paiva e J. A. Covas, «Influence of Carbon Nanotube Dispersion on the Properties of Polymer Composites,» em *Dispersion of Carbon Nanofibres and Nanotubes: Mechanism, Techniques, Characterization and Applications*, Pan Stanford Publishing Pte Ltd, 2009, p. 39.
- [51] S. Tjong, «Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites,» *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 53, n.º 3-4, pp. 73–197, ago. de 2006, ISSN: 0927796X. DOI: 10.1016/j.mser.2006.06.001.
- [52] C. Penu, G.-H. Hu, A. Fernandez, P. Marchal e L. Choplin, «Rheological and electrical percolation thresholds of carbon nanotube/polymer nanocomposites,» *Polymer Engineering & Science*, vol. 52, n.º 10, pp. 2173–2181, out. de 2012, ISSN: 00323888. DOI: 10.1002/pen.23162.
- [53] J.-H. Du, J. Bai e H.-M. Cheng, «The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites,» *Express Polymer Letters*, vol. 1, n.º 5, pp. 253–273, 2007, ISSN: 1788618X. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2007.39.
- [54] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon,» *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991. DOI: 10.1038/354056a0.
- [55] D. Figueiredo, «Characterization of carbon nanotubes dispersions for application in soil stabilization,» Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

- [56] R. J. F. Sales, «Materiais Compósitos Reforçados com Nanotubos de Carbono,» Dissertação de Mestrado em Engenharia Militar, Instituto Superior Técnico, Lisboa, out. de 2013.
- [57] S. Anandhan e S. Bandyopadhyay, «Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications,» em *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, J. Cuppoletti, ed., InTech, ago. de 2011, ISBN: 978-953-307-352-1. DOI: 10.5772/17039.
- [58] H. Golnabi, «Carbon nanotube research developments in terms of published papers and patents, synthesis and production,» *Scientia Iranica*, vol. 19, n.º 6, pp. 2012–2022, dez. de 2012, ISSN: 10263098. DOI: 10.1016/j.scient.2012.10.036.
- [59] M. Mohiuddin e S. Hoa, «Temperature dependent electrical conductivity of CNT–PEEK composites,» *Composites Science and Technology*, vol. 72, n.º 1, pp. 21–27, dez. de 2011, ISSN: 02663538. DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.08.018.
- [60] B. Ribeiro, E. C. Botelho, M. L. Costa e C. F. Bandeira, «Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review,» *Polímeros*, vol. 27, n.º 3, pp. 247–255, set. de 2017, ISSN: 1678-5169, 0104-1428. DOI: 10.1590/0104-1428.03916.
- [61] Q. Cao, Q. Yu, D. W. Connell e G. Yu, «Titania/carbon nanotube composite (TiO₂/CNT) and its application for removal of organic pollutants,» *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 15, n.º 6, pp. 871–880, dez. de 2013, ISSN: 1618-954X, 1618-9558. DOI: 10.1007/s10098-013-0581-y.
- [62] «Chemistry of Boron Nitride Nanosheets,» em *Nanotubes and Nanosheets*, Y. (Chen, ed., 0ª ed., CRC Press, fev. de 2015, pp. 386–427, ISBN: 978-0-429-19435-1. DOI: 10.1201/b18073-18.
- [63] C. Leow, P. B. Kreider, C. Notthoff, P. Kluth, A. Tricoli e P. Compston, «A graphene film interlayer for enhanced electrical conductivity in a carbon-fibre/PEEK composite,» *Functional Composite Materials*, vol. 2, n.º 1, p. 1, dez. de 2021, ISSN: 2522-5774. DOI: 10.1186/s42252-020-00015-9.
- [64] A. C. C. Esteves, A. Barros-Timmons e T. Trindade, «Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos,» *Química Nova*, vol. 27, n.º 5, pp. 798–806, out. de 2004, ISSN: 0100-4042. DOI: 10.1590/S0100-40422004000500020.
- [65] Siva Yellampalli, *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*. Erscheinungsort nicht ermittelbar: IntechOpen, 2011, OCLC: 1193057299, ISBN: 978-953-307-498-6.
- [66] J.-w. Zhang, Y. Zhang, Y.-y. Li e P. Wang, «Textile-Based Flexible Pressure Sensors: A Review,» *Polymer Reviews*, vol. 62, n.º 1, pp. 65–94, jan. de 2022, ISSN: 1558-3724, 1558-3716. DOI: 10.1080/15583724.2021.1901737.
- [67] H. Liu, Q. Li, S. Zhang et al., «Electrically conductive polymer composites for smart flexible strain sensors: a critical review,» *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, n.º 45, pp. 12 121–12 141, 2018, ISSN: 2050-7526, 2050-7534. DOI: 10.1039/C8TC04079F.
- [68] G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Bown e P. Gunatillake, «Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications,» *RSC Advances*, vol. 5, n.º 47, pp. 37 553–37 567, 2015, ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C5RA01851J.
- [69] S. C. Tjong, «Polymer Composites with Graphene Nanofillers: Electrical Properties and Applications,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 14, n.º 2, pp. 1154–1168, fev. de 2014, ISSN: 15334880, 15334899. DOI: 10.1166/jnn.2014.9117.

- [70] College of Materials, Chemistry and Engineering, Hangzhou Normal University, No. 2318 Yuhangtang Rd., Cangqian, Yuhang District, Hangzhou, 311121, China., J. Chen, State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China et al., «Recent Progress on Thermo-electrical Properties of Conductive Polymer Composites and Their Application in Temperature Sensors,» *Engineered Science*, 2020, ISSN: 2576988X, 25769898. DOI: 10.30919/es8d1129.
- [71] C. I. Idumah, E. Ezeani e I. Nwuzor, «A review: advancements in conductive polymers nanocomposites,» *Polymer-Plastics Technology and Materials*, vol. 60, n.º 7, pp. 756–783, mai. de 2021, ISSN: 2574-0881, 2574-089X. DOI: 10.1080/25740881.2020.1850783.
- [72] R. Socher, B. Krause, M. T. Müller, R. Boldt e P. Pötschke, «The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites,» *Polymer*, vol. 53, n.º 2, pp. 495–504, jan. de 2012, ISSN: 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.12.019.
- [73] R. M. Novais, F. Simon, M. C. Paiva e J. A. Covas, «The influence of carbon nanotube functionalization route on the efficiency of dispersion in polypropylene by twin-screw extrusion,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, n.º 12, pp. 2189–2198, dez. de 2012, ISSN: 1359835X. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.08.004.
- [74] C. Vilaverde, R. Santos, M. Paiva e J. Covas, «Dispersion and re-agglomeration of graphite nanoplates in polypropylene melts under controlled flow conditions,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 78, pp. 143–151, nov. de 2015, ISSN: 1359835X. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.08.010.
- [75] P. Pötschke, K. Kobashi, T. Villmow, T. Andres, M. C. Paiva e J. A. Covas, «Liquid sensing properties of melt processed polypropylene/poly(L-caprolactone) blends containing multiwalled carbon nanotubes,» *Composites Science and Technology*, vol. 71, n.º 12, pp. 1451–1460, ago. de 2011, ISSN: 02663538. DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.05.019.
- [76] A. Ferreira, F. Ferreira e M. C. Paiva, «Textile Sensor Applications with Composite Monofilaments of Polymer / Carbon Nanotubes,» set. de 2012, pp. 65–70. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.80.65.
- [77] A. Kaur, I. Singh, J. Kumar et al., «Enhancement in the performance of multi-walled carbon nanotube: Poly(methylmethacrylate) composite thin film ethanol sensors through appropriate nanotube functionalization,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 31, pp. 166–174, mar. de 2015, ISSN: 13698001. DOI: 10.1016/j.mssp.2014.11.030.
- [78] R. M. Santos, C. Vilaverde, E. Cunha, M. C. Paiva e J. A. Covas, «Probing dispersion and re-agglomeration phenomena upon melt-mixing of polymer-functionalized graphite nanoplates,» *Soft Matter*, vol. 12, n.º 1, pp. 77–86, 2016, ISSN: 1744-683X, 1744-6848. DOI: 10.1039/C5SM01366F.
- [79] H. Martins, «Filamentos condutores baseados em compósitos com nanopartículas de carbono,» Dissertação de Mestrado em Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, Guimarães, out. de 2017.
- [80] C. P. D. Coelho, «Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e argilas esmectíticas,» Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, set. de 2008. DOI: 10.11606/D.3.2008.tde-05082009-165838.
- [81] D. Verma e K. L. Goh, «Functionalized Graphene-Based Nanocomposites for Energy Applications,» em *Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives*, Elsevier, 2019, pp. 219–243, ISBN: 978-0-12-814548-7. DOI: 10.1016/B978-0-12-814548-7.00011-8.

- [82] J. A. Covas e M. C. Paiva, «Monitoring dispersion and reagglomeration phenomena during the manufacture of polymer nanocomposites,» em *Processing of Polymer Nanocomposites*, S. Kenig, ed., München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, abr. de 2019, ISBN: 978-1-56990-635-4. DOI: 10.3139/9781569906361.
- [83] M. Silva, «Métodos de Dispersão e Funcionalização de Nanopartículas à Base de Carbono,» Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade do Porto, Porto, jun. de 2017.
- [84] G. Kasaliwal, T. Villmow, S. Pegel e P. Pötschke, «Influence of material and processing parameters on carbon nanotube dispersion in polymer melts,» em *Polymer–Carbon Nanotube Composites*, Elsevier, 2011, pp. 92–132, ISBN: 978-1-84569-761-7. DOI: 10.1533/9780857091390.1.92.
- [85] S. A. Ashter, «Other Processing Approaches,» em *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates*, Elsevier, 2014, pp. 229–260, ISBN: 978-1-4557-3172-5. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3172-5.00010-4.
- [86] A. Shrivastava, «Plastics Processing,» em *Introduction to Plastics Engineering*, Elsevier, 2018, pp. 143–177, ISBN: 978-0-323-39500-7. DOI: 10.1016/B978-0-323-39500-7.00005-8.
- [87] M. Cegla e S. Engell, «Reliable Modelling of Twin-screw Extruders by Integrating the Backflow Cell Methodology into a Mechanistic Model,» em *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 48, Elsevier, 2020, pp. 175–180, ISBN: 978-0-12-823377-1. DOI: 10.1016/B978-0-12-823377-1.50030-6.
- [88] F. Pi, M. Du, H. Liao, J. Li e X. Gan, «The Research Status and Analysis of Melt Spinning Pack,» *Materials Science*, p. 5, 2018. DOI: 10.5220/0007528401710175.
- [89] R. Hufenus, Y. Yan, M. Dauner e T. Kikutani, «Melt-Spun Fibers for Textile Applications,» *Materials*, vol. 13, n.º 19, p. 4298, set. de 2020, ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma13194298.
- [90] H. Qu e M. Skorobogatiy, «Conductive polymer yarns for electronic textiles,» em *Electronic Textiles*, Elsevier, 2015, pp. 21–53, ISBN: 978-0-08-100201-8. DOI: 10.1016/B978-0-08-100201-8.00003-5.
- [91] J. R. Bautista-Quijano, P. Pötschke, H. Brünig e G. Heinrich, «Strain sensing, electrical and mechanical properties of polycarbonate/multiwall carbon nanotube monofilament fibers fabricated by melt spinning,» *Polymer*, vol. 82, pp. 181–189, jan. de 2016, ISSN: 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.11.030.
- [92] L. Feuillerat, O. De Almeida, J.-C. Fontanier, C. Aubry, P. Rumeau e F. Schmidt, «Effect of melt spinning on the integrity of poly(ether ether ketone) for commingled yarn based composite preforms,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 191, p. 109 686, set. de 2021, ISSN: 01413910. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109686.
- [93] G. R. Kasaliwal, S. Pegel, A. Gödel, P. Pötschke e G. Heinrich, «Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate,» *Polymer*, vol. 51, n.º 12, pp. 2708–2720, mai. de 2010, ISSN: 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.02.048.
- [94] P. Pötschke, S. M. Dudkin e I. Alig, «Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate–multiwalled carbon nanotube composites,» *Polymer*, vol. 44, n.º 17, pp. 5023–5030, ago. de 2003, ISSN: 00323861. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00451-8.
- [95] P. H. d. S. L. Coelho e A. R. Morales, «Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores,» *Polímeros*, vol. 27, n.º spe, pp. 1–13, mar. de 2017, ISSN: 1678-5169, 0104-1428. DOI: 10.1590/0104-1428.2016.

- [96] M. Solazzo, F. J. O'Brien, V. Nicolosi e M. G. Monaghan, «The rationale and emergence of electroconductive biomaterial scaffolds in cardiac tissue engineering,» *APL Bioengineering*, vol. 3, n.º 4, p. 041 501, dez. de 2019, ISSN: 2473-2877. DOI: 10.1063/1.5116579.
- [97] D. Bangarusampath, H. Ruckdäschel, V. Altstadt, J. K. Sandler, D. Garray e M. S. Shaffer, «Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites,» *Polymer*, vol. 50, n.º 24, pp. 5803–5811, nov. de 2009, ISSN: 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.09.061.
- [98] J. Zavickis, A. Linarts e M. Knite, «The downshift of the electrical percolation threshold in polyisoprene-nanostructured carbon composites,» *Energetika*, vol. 57, n.º 1, jan. de 2011, ISSN: 0235-7208, 0235-7208. DOI: 10.6001/energetika.v57i1.2043.
- [99] V. I. Irzhak, «Percolation Thresholds in Polymeric Nanocomposites,» *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 94, n.º 8, pp. 1643–1646, ago. de 2020, ISSN: 0036-0244, 1531-863X. DOI: 10.1134/S0036024420080129.
- [100] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya e A. Janke, «Carbon nanotube-filled polycarbonate composites produced by melt mixing and their use in blends with polyethylene,» *Carbon*, vol. 42, n.º 5-6, pp. 965–969, 2004, ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2003.12.001.
- [101] G. Kasaliwal, A. Gödel e P. Pötschke, «Influence of processing conditions in small-scale melt mixing and compression molding on the resistivity and morphology of polycarbonate-MWNT composites,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, n.º 6, pp. 3494–3509, jun. de 2009, ISSN: 00218995, 10974628. DOI: 10.1002/app.29930.
- [102] B. Krause, P. Pötschke e L. Häubler, «Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites,» *Composites Science and Technology*, vol. 69, n.º 10, pp. 1505–1515, ago. de 2009, ISSN: 02663538. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.07.007.
- [103] O. Carneiro, J. Covas, R. Reis, B. Brulé e J. Flat, «The effect of processing conditions on the characteristics of electrically conductive thermoplastic composites,» *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 25, n.º 5, pp. 607–629, ago. de 2012, ISSN: 0892-7057, 1530-7980. DOI: 10.1177/0892705711417032.
- [104] M. Mokhtari, E. Archer, N. Bloomfield, E. Harkin-Jones e A. McIlhagger, «A review of electrically conductive poly(ether ether ketone) materials,» *Polymer International*, vol. 70, n.º 8, pp. 1016–1025, ago. de 2021, ISSN: 0959-8103, 1097-0126. DOI: 10.1002/pi.6176.
- [105] R. Atif e F. Inam, «Reasons and remedies for the agglomeration of multilayered graphene and carbon nanotubes in polymers,» *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 7, pp. 1174–1196, ago. de 2016, ISSN: 2190-4286. DOI: 10.3762/bjnano.7.109.
- [106] J. Joseph, P. R. Munda, D. A. John, A. M. Sidpara e J. Paul, «Graphene and CNT filled hybrid thermoplastic composites for enhanced EMI shielding effectiveness,» *Materials Research Express*, vol. 6, n.º 8, p. 085 617, mai. de 2019, ISSN: 2053-1591. DOI: 10.1088/2053-1591/ab1e23.
- [107] L. Marischal, A. Cayla, G. Lemort, C. Campagne e É. Devaux, «Influence of melt spinning parameters on electrical conductivity of carbon fillers filled polyamide 12 composites,» *Synthetic Metals*, vol. 245, pp. 51–60, nov. de 2018, ISSN: 03796779. DOI: 10.1016/j.synthmet.2018.08.003.
- [108] J. Bouchard, A. Cayla, V. Lutz, C. Campagne e E. Devaux, «Electrical and mechanical properties of phenoxy/multiwalled carbon nanotubes multifilament yarn processed by melt spinning,» *Textile Research Journal*, vol. 82, n.º 20, pp. 2106–2115, dez. de 2012, ISSN: 0040-5175, 1746-7748. DOI: 10.1177/0040517512450760.

- [109] R. T. Patil, Jose De J. Berrios, Juming Tang, James Pan e Barry Swanson, «Physical Characteristics of Food Extrudates - A Review,» em *2005 Tampa, FL July 17-20, 2005*, American Society of Agricultural e Biological Engineers, 2005. DOI: 10.13031/2013.19680.
- [110] V. Freitas, «Nanocompósitos Polibutileno Tereftalato / Nanotubos de Carbono: Influência das condições de processamento na dispersão e propriedades,» Dissertação de Mestrado em Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, Guimarães, set. de 2015.
- [111] M. Naffakh, G. Ellis, M. Gómez e C. Marco, «Thermal decomposition of technological polymer blends 1. Poly(aryl ether ether ketone) with a thermotropic liquid crystalline polymer,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 66, n.º 3, pp. 405–413, dez. de 1999, ISSN: 01413910. DOI: 10.1016/S0141-3910(99)00093-2.
- [112] M. S. Jacóvić, D. Pollock e R. S. Porter, «A rheological study of long branching in polyethylene by blending,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 23, n.º 2, pp. 517–527, jan. de 1979, ISSN: 00218995, 10974628. DOI: 10.1002/app.1979.070230222.
- [113] A. Ramgobin, G. Fontaine e S. Bourbigot, «A Case Study of Polyether Ether Ketone (I): Investigating the Thermal and Fire Behavior of a High-Performance Material,» *Polymers*, vol. 12, n.º 8, p. 1789, ago. de 2020, ISSN: 2073-4360. DOI: 10.3390/polym12081789.
- [114] S. Kumar, L. L. Sun, S. Caceres et al., «Dynamic synergy of graphitic nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes in polyetherimide nanocomposites,» *Nanotechnology*, vol. 21, n.º 10, p. 105702, mar. de 2010, ISSN: 0957-4484, 1361-6528. DOI: 10.1088/0957-4484/21/10/105702.
- [115] S. Dul, L. Fambri, C. Merlini et al., «Effect of graphene nanoplatelets structure on the properties of acrylonitrile–butadiene–styrene composites,» *Polymer Composites*, vol. 40, n.º S1, jan. de 2019, ISSN: 0272-8397, 1548-0569. DOI: 10.1002/pc.24645.

Parte VII

Anexos

Capítulo 13

Fichas Técnicas dos Materiais

13.1 Ficha técnica PEEK KetaSpire® KT-880 NT



Technical Data Sheet

KetaSpire® KT-880 polyetheretherketone

KetaSpire® KT-880 is a high flow grade of unreinforced polyetheretherketone (PEEK) supplied in pellet form. KetaSpire® PEEK is produced to the highest industry standards and is characterized by a distinct combination of properties, which include excellent wear resistance, best-in-class fatigue resistance, ease of melt processing, high purity and excellent chemical resistance to organics, acids and bases.

These properties make it well-suited for applications in healthcare, transportation, electronics, chemical processing and other industrial uses. KetaSpire® KT-880 NT can be

easily processed using typical injection molding processes. This resin is also available as KT-880P in a natural-color coarse powder form for compounding.

Pellets of KT-880 are supplied lightly dusted with the lubricant calcium stearate (0.01% level) to aid with pellet conveyance in plastication screws. The equivalent unlubricated natural color grade of high flow KetaSpire® is available as KT-880 NL.

- Black: KT-880 BK 05
- Natural: KT-880 NT

General

Material Status	• Commercial: Active	
Availability	<ul style="list-style-type: none"> • Africa & Middle East • Asia Pacific • Europe 	<ul style="list-style-type: none"> • Latin America • North America
Features	<ul style="list-style-type: none"> • Autoclave Sterilizable • Biocompatible • Chemical Resistant • Ductile • E-beam Sterilizable • Ethylene Oxide Sterilizable • Fatigue Resistant • Flame Retardant • Good Dimensional Stability • Good Impact Resistance 	<ul style="list-style-type: none"> • Good Sterilizability • Heat Sterilizable • High Flow • High Heat Resistance • Radiation (Gamma) Resistant • Radiation Sterilizable • Radiotranslucent • Steam Resistant • Steam Sterilizable
Uses	<ul style="list-style-type: none"> • Aircraft Applications • Connectors • Dental Applications • Electrical/Electronic Applications • Film • Hospital Goods • Industrial Applications 	<ul style="list-style-type: none"> • Medical Devices • Medical/Healthcare Applications • Oil/Gas Applications • Pump Parts • Seals • Surgical Instruments
Agency Ratings	<ul style="list-style-type: none"> • ISO 10993 • MIL P-46183 Type I 	<ul style="list-style-type: none"> • NSF STD-51¹ • USP Class VI²
RoHS Compliance	• RoHS Compliant	
Appearance	• Black	
Forms	• Pellets ³	
	• Natural Color	

KetaSpire® KT-880

polyetheretherketone

General

Processing Method	<ul style="list-style-type: none"> • Extrusion Blow Molding • Fiber (Spinning) Extrusion • Film Extrusion • Injection Molding 	<ul style="list-style-type: none"> • Machining • Profile Extrusion • Thermoforming • Wire & Cable Extrusion
-------------------	---	---

Physical	Typical Value	Unit	Test method
Density / Specific Gravity	1.30		ASTM D792
Melt Mass-Flow Rate (MFR) (400°C/2.16 kg)	98	g/10 min	ASTM D1238
Molding Shrinkage ⁴			ASTM D955
Flow	1.4 to 1.6	%	
Across Flow	1.5 to 1.7	%	
Water Absorption (24 hr)	0.10	%	ASTM D570
Mechanical	Typical Value	Unit	Test method
Tensile Modulus			
-- ⁵	3700	MPa	ASTM D638
--	4000	MPa	ISO 527-1/1A/1
Tensile Stress			
Yield	102	MPa	ISO 527-2/1A/50
-- ⁶	100	MPa	ASTM D638
Tensile Elongation			
Yield ⁷	5.2	%	ASTM D638
Yield	5.0	%	ISO 527-2/1A/50
Break ⁷	10 to 20	%	ASTM D638
Break	10 to 20	%	ISO 527-2/1A/50
Flexural Modulus			
--	3800	MPa	ASTM D790
--	3900	MPa	ISO 178
Flexural Strength			
--	153	MPa	ASTM D790
--	134	MPa	ISO 178
Compressive Strength	123	MPa	ASTM D695
Shear Strength	95.1	MPa	ASTM D732
Poisson's Ratio	0.37		ASTM E182
Impact	Typical Value	Unit	Test method
Notched Izod Impact			
--	53	J/m	ASTM D256
--	4.9	kJ/m ²	ISO 180
Unnotched Izod Impact	No Break		ASTM D4812 ISO 180
Hardness	Typical Value	Unit	Test method
Rockwell Hardness (M-Scale)	102		ASTM D785

KetaSpire® KT-880

polyetheretherketone

Thermal	Typical Value	Unit	Test method
Deflection Temperature Under Load			ASTM D648
1.8 MPa, Annealed	160	°C	
Glass Transition Temperature	147	°C	ASTM D3418
Peak Melting Temperature	343	°C	ASTM D3418
OLTE - Flow (-50 to 50°C)	5.0E-5	cm/cm/°C	ASTM E831
Specific Heat			DSO
50°C	1930	J/kg/°C	
200°C	1930	J/kg/°C	
Thermal Conductivity	0.25	W/m/K	ASTM E1530
Electrical	Typical Value	Unit	Test method
Surface Resistivity	> 1.0E+17	ohms	ASTM D257
Volume Resistivity	3.8E+17	ohm-cm	ASTM D257
Dielectric Strength (3.00 mm)	15	kV/mm	ASTM D149
Dielectric Constant			ASTM D150
60 Hz	3.10		
1 kHz	3.01		
1 MHz	3.07		
Dissipation Factor			ASTM D150
60 Hz	1.0E-3		
1 kHz	1.0E-3		
1 MHz	3.0E-3		
Flammability	Typical Value	Unit	Test method
Flame Rating (> 3.0 mm, Natural)	V-0		UL 94

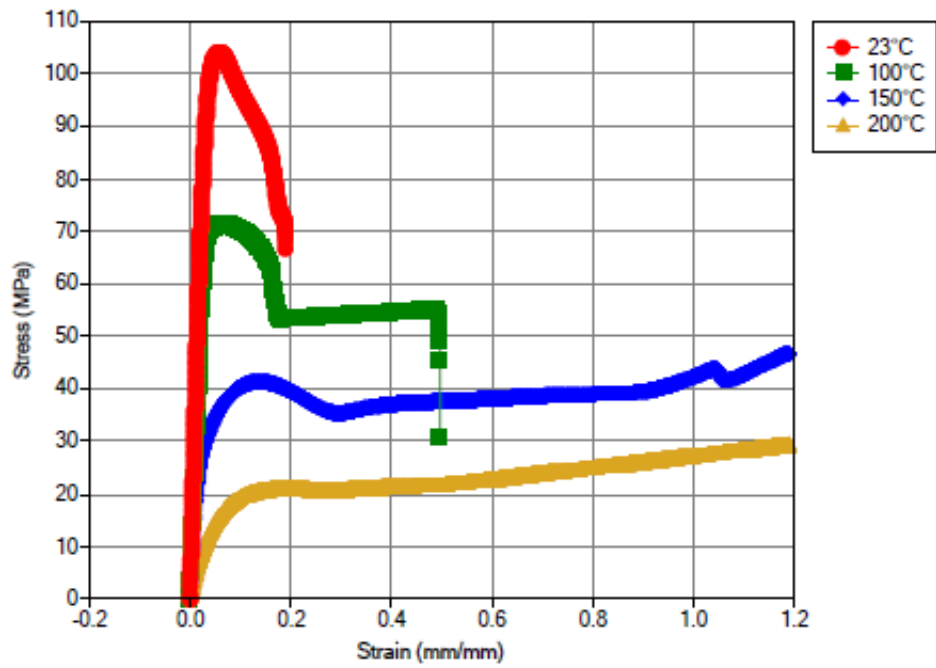
KetaSpire® KT-880
polyetheretherketone

Fill Analysis	Typical Value	Unit	Test method
Melt Viscosity (400°C, 1000 sec ⁻¹)	150	Pa·s	ASTM D3835

Injection	Typical Value	Unit
Drying Temperature	150	°C
Drying Time	4.0	hr
Rear Temperature	355	°C
Middle Temperature	365	°C
Front Temperature	370	°C
Nozzle Temperature	375	°C
Mold Temperature	175 to 205	°C
Injection Rate	Fast	
Screw Compression Ratio	2.5:1.0 to 3.5:1.0	

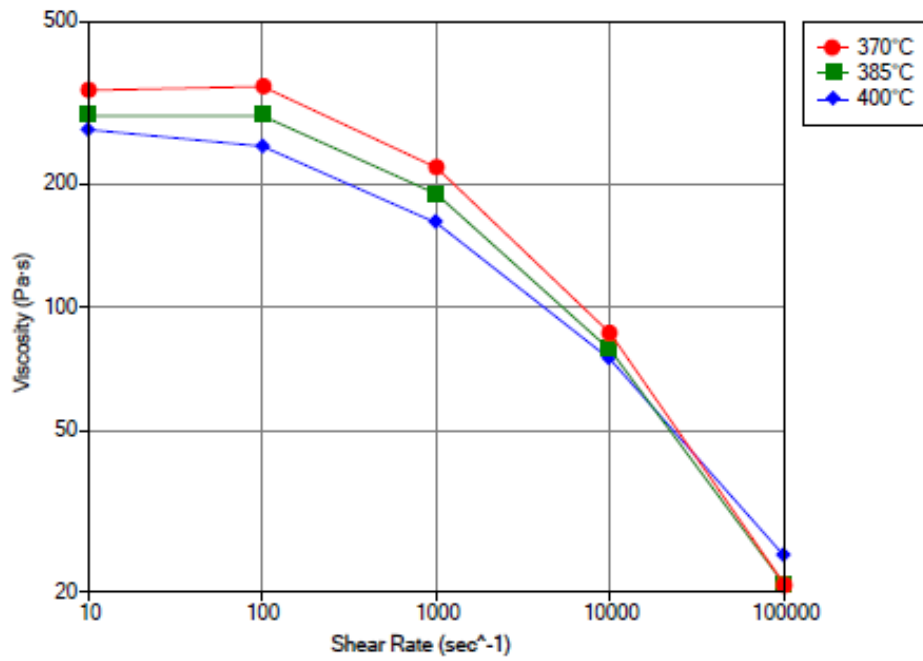
KetaSpire® KT-880
polyetheretherketone

Isothermal Stress vs. Strain (ISO 11403-1)



KetaSpire® KT-880
polyetheretherketone

Viscosity vs. Shear Rate (ISO 11403-2)



KetaSpire® KT-880 polyetheretherketone

Notes

Typical properties: these are not to be construed as specifications.

¹ Only KT-880 NT has been NSF STD-51 certified.

² KT-880 NT only

³ Pellets are supplied lightly dusted with the lubricant calcium stearate (0.01% level). For non-lubricated, natural color grade, order KT-880 NL.

⁴ 6" x 0.5" x 0.125" (127 x 12.7 x 3.18mm)

⁵ 1.0 mm/min

⁶ 51 mm/min

⁷ 50 mm/min



Progress beyond

www.solvay.com

SpecialtyPolymers.EMEA@solvay.com | Europe, Middle East and Africa

SpecialtyPolymers.Americas@solvay.com | Americas

SpecialtyPolymers.Asia@solvay.com | Asia and Australia

Safety Data Sheets (SDS) are available by emailing us or contacting your sales representative. Always consult the appropriate SDS before using any of our products.

Neither Solvay Specialty Polymers nor any of its affiliates makes any warranty, express or implied, including merchantability or fitness for use, or accepts any liability in connection with this product, related information or its use. Some applications of which Solvay's products may be proposed to be used are regulated or restricted by applicable laws and regulations or by national or international standards and in some cases by Solvay's recommendation, including applications of food/feed, water treatment, medical, pharmaceuticals, and personal care. Only products designated as part of the Solvay® family of biomaterials may be considered as candidates for use in implantable medical devices. The user alone must finally determine suitability of any information or products for any contemplated use in compliance with applicable law, the manner of use and whether any patents are infringed. The information and the products are for use by technically skilled persons at their own discretion and risk and does not relate to the use of this product in combination with any other substance or any other process. This is not a license under any patent or other proprietary right.

All trademarks and registered trademarks are property of the companies that comprise the Solvay Group or their respective owners.

© 2021 Solvay Specialty Polymers. All rights reserved.

13.2 Ficha técnica MB Plasticyl™ PEEK1001



Technical Data Sheet: PLASTICYL™ PEEK1001 | 8th November 2016 | V05

PLASTICYL™

CNT thermoplastic concentrates

PLASTICYL™ PEEK1001

Poly Ether Ether Ketone – carbon nanotubes masterbatches

General Information

Description

PLASTICYL™ is a family of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) thermoplastic concentrates for applications requiring superior electrical conductivity and electrostatic discharge (ESD) properties.

PLASTICYL™ PEEK1001 is a conductive masterbatch based on Poly Ether Ether Ketone (PEEK) loaded with 10% of Nanocyl's MWCNTs (NC7000™). Because of its low viscosity and high flow, PLASTICYL™ PEEK1001 is ideal for injection molding and extrusion processes.

Key Applications

- Electrical and Electronics (E&E), automotive and packaging industries
- Hard Disk Drive (HDD) internal components
- HDD handling trays
- Semiconductor wafer carrier

Benefits

- Excellent electrical conductivity at low loading
- Excellent surface cleanliness (ionic contamination, liquid particle count, outgassing)
- Retention of key mechanical properties
- Ease of processing
- High temperature resistance
- Dimensional stability

Technical Data

Main Characteristics

CARBON NANOTUBES LOADING (%wt)	REAL DENSITY (G/L) ISO 1183	MFI (G/10 MIN) NON-STANDARD TEST : 380°C ; 10 kg ; 4 mm
10± 1,0	1,274	5,4

Typical Performance after Injection Molding

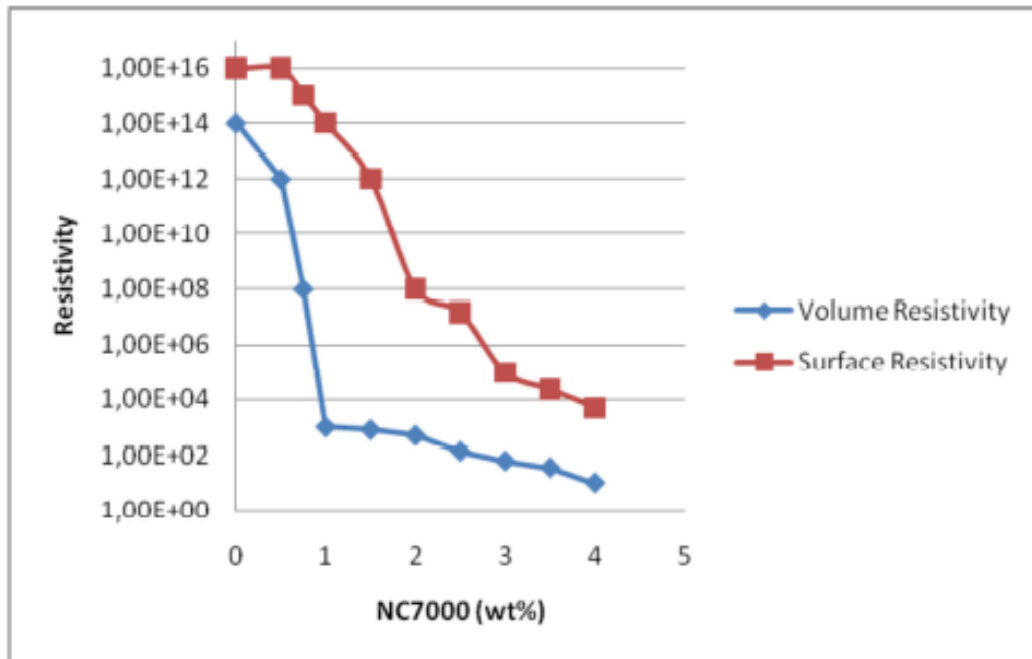
PROPERTIES	STANDARD	UNITS	NEAT POLYMER	1 wt% NC7000	1,5 wt% NC7000	2 wt% NC7000	3 wt% NC7000	4 wt% NC7000
Volume resistivity	ASTM D4496	Ohm.cm	10 ¹⁵	1350	865	250	65	10
Surface resistivity	IEC 167	Ohm/sq	10 ¹⁶	10 ¹⁴	10 ¹²	10 ⁸	10 ⁴	10 ³
Melt flow index (400°C ; 2,16 kg)	ISO 1133:1997	g/10 min	-	24,9	16,1	12,1	6,1	1,4

Compounds were processed using an L/D ratio and a 48 twin-screw extruder under proprietary conditions. Specimens were molded by injection, according to the processing parameters below.

General Processing Guidelines for Injection Molding

INJECTION SPEED	MOLD TEMPERATURE	MATERIAL TEMPERATURE	PLASTICIZING SPEED	BACK PRESSURE	HOLDING PRESSURE	HOLDING TIME
cm ³ /s	°C	°C	m/s	bars	bars	s
30	160	370	0,4	40	1200	5

Percolation Curves for Volume and Surface Resistivity



Compounds were processed using an L/D ratio and a 48 twin-screw extruder under proprietary conditions. Specimens were molded by injection, according to the processing parameters below.

Electrical resistivity measurement in accordance to Nanocyl standard method, on standard injection molded IZOD specimens, processed according to parameters provided before (General Processing Guide for Injection Molding).

In order to get well-dispersed CNT aggregates, Nanocyl recommends the use of polymers with a high Melt Flow Index (MFI). Surface Resistivity results can be significantly influenced by molding/extrusion conditions.

Commercial/Safety Information

Packaging

PLASTICYL™ PEEK1001 masterbatches (pellets) are available in different packaging:

- 20 kg sealed white plastic bags,
- 600 kg cardboard octabins.

Minimum Order Quantity

Nanocyl's minimum order quantity for PLASTICYL™ PEEK1001 is 20 kg.

Custom Grades

Besides the commercial grades, Nanocyl is able to toll-compound any type of PEEK masterbatches to meet its clients' needs.

Health and Safety

A Material Safety Data Sheets (MSDS) is available to provide both workers and emergency personnel with the proper procedures for handling or working with the PLASTICYL™ PEEK1001. This MSDS includes information such as physical data (form and color, melting point, etc.), handling and storage recommendations, first aid measures and ecological information. The Safety Data Sheet is provided with any order and should be observed.

Disclaimer

The information contained in this TDS is believed to be accurate to the best of Nanocyl's knowledge and belief at the time of the TDS publication. The information is intended to be used as a guideline and for informational purpose only. Consequently Nanocyl DOES NOT WARRANT that the information or the related products are fit for any particular purpose or use by User and it is for User to check for itself the fitness of the information and/or the related products, including regarding the non-infringement of third parties intellectual property right whether related products are used alone or in combination with other products. Nanocyl shall NOT BE LIABLE, whether contractually or in tort, for damages caused through the use or the reliance on this information and/or the related products.

13.3 Ficha técnica MLG xGnP® M5



xGnP® Graphene Nanoplatelets – Grade M

xGnP® Graphene Nanoplatelets are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape. Each grade contains particles with a similar average thickness and surface area.

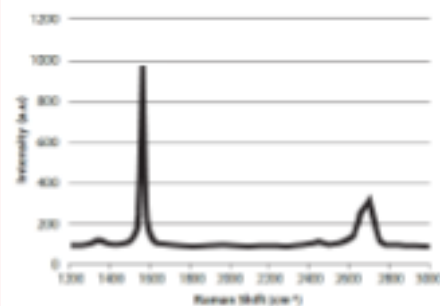
Grade M particles have an average thickness of approximately 6 to 8 nanometers and a typical surface area of 120 to 150 m²/g. Grade M is available with average particle diameters of 5, 15, or 25 microns.

Characteristics of Bulk Powder

Property	Typical Value
Appearance	Black granules
Bulk Density	0.03 to 0.1 g/cc
Oxygen Content*	< 1 percent
Residual Acid Content*	< 0.5 wt%

*Note: nanoplatelets have naturally occurring functional groups like ethers, carboxyls, or hydroxyls that can react with atmospheric humidity to form acids or other compounds.

Raman Spectroscopy of xGnP® Graphene Nanoplatelets



	Parallel To Surface	Perpendicular To Surface
Density (g/cm ³)	2.2	2.2
LOI – Loss on Ignition (wt %)	≥ 99.0	≥ 99.0
Thermal Conductivity (W/m.K)	3,000	6
Thermal Expansion (m/m/K)	4 - 6 x 10 ⁻⁶	0.5 - 1.0 x 10 ⁻⁶
Tensile Modulus (MPa)	1,000	NA
Tensile Strength (MPa)	5	NA
Electrical Conductivity (S/m)	10 ⁷	10 ²

XG Sciences, Inc. believes the information in this technical data sheet to be accurate at publication. XG Sciences, Inc. does not assume any obligation or liability for the information in this technical data sheet. No warranties are given. All implied warranties of fitness for a particular purpose are expressly excluded. No freedom from infringement of any patent owned by XG Sciences or other is to be inferred. XG Sciences encourages its customers to review their manufacturing processes and applications for xGnP Graphene Nanoplatelets from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that this material is not utilized in ways that it is not intended or tested.

XG Sciences Inc.
3101 Grand Oak Drive
Lansing, MI 48911

+15177031110
info@xgsciences.com
www.xgsciences.com

13.4 Ficha técnica Lub MoldWiz® INT-43GHT

technical data



PLASTICS RESEARCH LABORATORIES, INC.
MOLD RELEASES & INTERNAL LUBRICANTS

50 Cambridge Drive, Monroe, CT 06468

Tel: 718-872-8300 • Fax: 718-565-7447

E-mail: info@axelplastics.com

MOLD WIZ INT-43GHT

General: A process aid additive which is incorporated directly into resin, and into, or on to filler, reinforcements or pigment. Improves flow and dispersion of other resin additives (reinforcements, fillers, and pigments), shortens cycle times, reduces temperatures and pressures of molding machines, and reduces or eliminates weld/knit lines. Eliminates the need for an external mold release agent. An effective addition of process aid additive will not have any adverse effect on physical properties or secondary operations such as decorating, printing, bonding, or plating.

Use: As a surface treatment, flow enhancer / dispersant for fillers and color. Improves wetting and loading and reduces torque in mixing. Can be used in combination with, or a replacement for, silane treatments.

Also for processing thermoplastic resins, especially those molded at high temperatures (above 500°F/260°C)

Each component in this formulation has been certified by our raw material suppliers as having direct USFDA approval for food contact.

Composition: Proprietary synergistic blend of modified phenyl polymers.

TYPICAL PROPERTIES:

EFFECTIVE INGREDIENTS:	100%
SOLIDS:	100%
COLOR:	Colorless
SPECIFIC GRAVITY:	1.025 @ 25°C
VISCOSITY:	ca. 220 cps @ 25°C
FLASH POINT:	Non-Flammable
SHELF LIFE:	Minimum of one year

Application Instructions:

General: For best results, laboratory tests or pre-production trials should determine the optimum addition level. MOLD WIZ Process Aid Additives are effective within a range of 1 to 10 parts per 1000 resin or rubber by weight, excluding reinforcements, pigments and fillers. High amounts of filler may require a higher percentage of process aid additive than the indicated maximum. Always start an evaluation at 5 parts per 1000 (0.5%). In thermosets, too much process aid additive may retard the cure. Reduce the level of additive or slightly increase the catalyst. In thermoplastics, the process aid additive may increase the MFI. Reduce the level of additive, or reduce the process temperature to raise the resin viscosity and to eliminate screw slippage.

Mixing: For two-part thermoset resins, mix the process aid additive in the less viscous or less reactive side before catalyzing. For thermoplastics, dry blend the process aid additive by tumbling, or use an additive dispenser to meter directly into the resin stream. Process aid additives may be compounded into the resin to make a masterbatch.

All information given by us about our products is based upon our tests and experience. It is intended for use by persons having technical skill at their own discretion and risk, and we assume no liability in connection with their use.

(30/SEP/16)

13.5 Ficha técnica Tinta CI-1036 Silver Conductive Ink



Engineered Conductive Materials, LLC
An Engineered Materials Systems, Inc. Company

132 Johnson Drive
Delaware, Ohio 43015-8699
Tel: (740) 362-4444
Fax: (740) 362-4433
www.conductives.com

Technical Data Sheet

CI-1036

Highly Conductive, Highly
Flexible Silver Ink

DESCRIPTION	CI-1036 is silver conductive ink designed for superior durability and crease resistance along with low resistance and long screen residence time. The main uses of CI-1036 are for switches that are subject to deformation e.g. poly-doming or intentional creasing or flexing e.g. tail fold-over. CI-1036 shows excellent adhesion to print treated polyester.	
ADVANTAGES	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Excellent abrasion resistance ✓ Extended screen residence 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Extremely flexible ✓ Highly conductive
TYPICAL UNCURED PROPERTIES	Color Viscosity Total Solids Content Density Flash Point VOC	Silver 10,000 CPS 25°C #51 20 rpm 66% 17.3 lbs/gallon (2.08 kg/l) 230°F (110°C) Tag Closed Cup 703.8 grams of solvent/liter
TYPICAL CURED PROPERTIES	Electrical Resistance Theoretical Coverage	< 0.010 ohms/square @ 1.0 mil < 0.010 ohms/square @ 25.4 microns Cured 10 Minutes at 248°F (120°C) 485.2 ft ² /Gal/Mil 5.74 m ² /kilogram/25.4 microns

**APPLICATION
INFORMATION**

- Target 0.0003" (8µm) dry film thickness (range 7-15 µm per application requirements).
- Screen recommendations:
 - Polyester mesh 156 – 206 threads/in (61-81T/cm)
 - Stainless mesh 173 – 330 threads/in (68-130T/cm)
 - Emulsion 0.0004 – 0.0016" (10-40 µm)
 - Solvent resistant, ≥5µm EOM, direct or capillary
 - Screen tension ≥ 25 N/cmCurrent screen trends offer higher mesh counts with greater % open, high tension and emulsion options to deliver finer lines at thicker deposits.
- Squeegee: solvent resistant, high durometer (70-80), sharp edge.
- Ink preconditioning: gently hand stir with a spatula for 1-2 minutes, and ensure that the ink has reached room temperature. This conditions the viscosity to that seen during screen action. DO NOT use a high velocity / high shear mixer which can induce air bubbles or damage rheology.

**CURE
SCHEDULE**

CI-1036 does not require any leveling time and can be forced cured immediately after printing. Typical forced curing is for 10 minutes at 248 F (120 C). Various time temperature combinations can be used.

Complete cure can be confirmed by re-curing the print a second time and testing the electrical resistance. The electrical resistance should not decrease by more than 10%. If the resistance does decrease more than 10%, increase oven temperature or decrease belt speed.

CLEAN UP

CI-1036 can be cleaned up with M.E.K (Methyl Ethyl Ketone) or a blend of solvents that will completely clean a cured film. Screens and printing tools should be allowed to dry completely before reuse.

**STORAGE AND
HANDLING**

- Shelf life is six (6) months, unopened container, stored < 55°F (15°C).
- Store product < 55°F (15°C) for maximum shelf life and minimal solvent loss. Avoid high temperature exposure.

**HEALTH AND
SAFETY**

- Use with adequate ventilation.
- Avoid skin contact.
- If ingested, consult a physician immediately.
- Consult the product Material Safety Data Sheet for additional information.

**APPLICATION
ASSISTANCE**

ECM's application specialists are available to assist you in production start-up with CI-1036. For more information, please call ECM at 1.740.362.4444.

