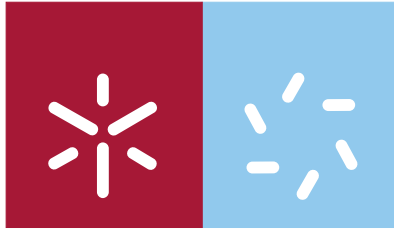


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Pedro Filipe Ribeiro da Costa

**Estudo das Propriedades Mecânicas,  
Eléctricas e Térmicas do Compósito  
Poli(Fluoreto de vinilideno)/Nanotubos  
de Carbono**



**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Pedro Filipe Ribeiro da Costa

**Estudo das Propriedades Mecânicas,  
Eléctricas e Térmicas do Compósito  
Poli(Fluoreto de vinilideno)/Nanotubos  
de Carbono**

Tese de Mestrado em Física dos Materiais Avançados  
Área de Especialização em Materiais Funcionais para Nano  
e Microtecnologias

Trabalho efectuado sobre a orientação do:  
**Professor Doutor Senentxu Lanceros-Méndez**

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

*Aos meus pais e ao meu irmão*

## **Agradecimentos**

Esta tese de mestrado não teria sido realizada sem o apoio especial do professor Senentxu. Sem o incentivo e apoio não era possível desenvolver e terminar esta tese. Toda a boa disposição e tempo dispensado na ajuda a resolver todos os obstáculos encontrados pelo caminho ser-me-ão para sempre recordados. Por tudo um obrigado, muito obrigado.

Sem a ajuda dos restantes colegas do grupo também seria um caminho mais árduo chegar até aqui. Ao Vítor pela ajuda a preparar os compósitos e a interpretar os resultados. Ao Carlos, João Gomes, Armando, Marco, Paulo, Jivago e todos os outros obrigados por toda a ajuda sempre disponível em qualquer momento.

À Marta pelo apoio e ajuda na escrita da tese. Obrigado.

A todas as pessoas que de alguma forma tiveram contacto com esta tese obrigado.

## Resumo

Nos últimos anos os compósitos têm vindo a ser crescentemente estudados na procura de materiais que tenham excelentes propriedades para aplicações específicas que num único material não se encontram. Um dos compósitos mais estudados tem sido os formados por materiais condutores numa matriz isoladora para variar a resposta eléctrica do compósito.

Esta tese foi realizada com o objectivo de estudar as propriedades mecânicas, térmicas e eléctricas de compósitos de nanotubos de carbono/polímero com propriedades electroactivas. Os nanotubos de carbono são de parede múltipla (MWCNT) e o polímero é o poli(fluoreto de vinilideno)- PVDF. Um dos principais objectivos é o estudo da constante dieléctrica destes compósitos perto do limite de percolação.

O método de preparação usado é importante para obter bons resultados como homogeneidade e elevada constante dieléctrica. O método de preparação dos compósitos nesta tese consiste na dispersão dos nanotubos de carbono com o uso do tolueno e a eliminação dos seus defeitos pela técnica de descarga em corona antes destes se juntarem ao polímero.

Foi processado o compósito nanotubos de carbono/PVDF na fase  $\alpha$  ( $\alpha$ -MWCNT/PVDF) por solução e posteriormente foi aplicado o processo de estiramento para se obter o compósito nanotubos de carbono/PVDF na fase  $\beta$  ( $\beta$ -MWCNT/PVDF).

A inclusão de nanotubos de carbono representa um reforço mecânico no que respeita às propriedades do polímero e aumenta o grau de cristalinidade nos compósitos. Por outro lado a fracção de fase  $\beta$  máxima atingida é 60%, quando no polímero chega a ser superior a 85%.

Termicamente a inclusão de nanotubos de carbono aumenta a estabilidade dos compósitos em relação ao polímero e a degradação é similar para ambos.

Com o aumento da concentração de MWCNT temos um aumento da condutividade eléctrica nos compósitos e um decaimento exponencial da rigidez dieléctrica. A constante dieléctrica do compósito é  $\epsilon' \sim 1300$  para 2% e de  $\epsilon' \sim 3000$  para 4.8% de MWCNT no compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF. Para o compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF a constante dieléctrica é sempre maior que a do polímero ( $\epsilon' \sim 10$ ) mas sempre inferior a  $\epsilon' \sim 100$ . Variando o método de preparação são obtidas grandes variações na resposta dieléctrica dos compósitos.

## Abstract

In recent years, composites have been increasingly studied in the search for materials with tailored properties for specific applications that cannot be found in a single material. Among the most studied composites are the ones formed by conductive materials in an insulating matrix in order to tune the electrical response of the composite.

This work was undertaken with the aim of studying the mechanical, thermal and electrical properties of carbon nanotubes/ electroactive polymer composites. In particular composites from multi walled carbon nanotubes (MWCNT) with poly (vinylidene fluoride)- PVDF- were prepared. A major objective of this work is the study of the dielectric response of the composites near the percolation threshold.

The method of preparation of this composites is important in order to get homogeneous distribution of the fillers and high dielectric constant of the composites. In this work the processing method involved the use of toluene for improving dispersion of the carbon nanotubes and corona discharge for removal of their defects.

Carbon nanotube/PVDF in  $\alpha$  phase ( $\alpha$ -MWCNT/PVDF) composites were prepared by solution casting. Stretching of  $\alpha$ -MWCNT/PVDF composites was applied in order to get composites in the  $\beta$  phase ( $\beta$ -MWCNT/PVDF).

The inclusion of carbon nanotubes increases the mechanical strength of the polymer with respect to the ones of the polymer. The inclusion of carbon nanotubes increases also the degree of crystallinity and thermal stability of the composites. Furthermore, the maximum fraction of  $\beta$  phase is 60% whereas  $\beta$  phase contents up to 85% are obtained for the pure polymer.

With increasing MWCNT concentration the electrical conductivity of the composites is also increased and the dielectric strength decays exponentially. The dielectric constant of the composite increases up  $\epsilon' \sim 1300$  for 2% and  $\epsilon' \sim 3000$  for 4.8% of MWCNT in  $\alpha$ -MWCNT/PVDF composite. For the  $\beta$ -MWCNT/PVDF composite the dielectric constant is always larger than for the polymer ( $\epsilon' \sim 10$ ) but lower than  $\epsilon' \sim 100$ . With larger variations of the dielectric response of composites are obtained by varying the processing method of the composites.

## Índice

Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	iv
Abstract .....	v
Índice .....	vi
Lista de Figuras .....	viii
Lista de Tabelas .....	xi
1 Introdução.....	1
1.1 Poli(fluoreto de vinilideno) .....	1
1.1.1 Fase $\alpha$ .....	3
1.1.2 Fase $\beta$ .....	5
1.2 Nanotubos de Carbono.....	6
1.2.1 Estrutura .....	7
1.2.2 Propriedades dos Nanotubos de Carbono .....	10
1.3 Compósitos.....	11
1.4 Características gerais de compósitos poliméricos com nanotubos de carbono	12
Referências .....	14
2 Compósitos Poli(vinilideno de Fluoreto)/ Nanotubos de Carbono .....	16
2.1 Estado da Arte .....	16
Referências .....	21
3 Técnicas e Procedimento Experimental .....	22
3.1 Preparação dos Compósitos.....	22
3.2 Ensaio mecânicos: Tensão – Deformação .....	26
3.2.1 Condições Experimentais.....	27
3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier .....	28
3.3.1 Caracterização do PVDF por Espectroscopia no Infravermelho.....	28
3.3.2 Determinação da Fração Volumétrica das Fases Cristalinas do PVDF ..	28
3.3.3 Condições experimentais .....	31
3.4 Microscopia Electrónica de Varrimento .....	31
3.4.1 Condições Experimentais.....	31
3.5 Microscopia de Força Atómica .....	32
3.5.1 Condições Experimentais .....	32
3.6 Calorimetria Diferencial de Varrimento .....	32
3.6.1 Condições Experimentais .....	33



3.7	Análise Termogravimétrica.....	33
3.7.1	Condições Experimentais .....	34
3.8	Medidas da Constante Dielétrica .....	34
3.8.1	Condições Experimentais .....	35
3.9	Curvas I-V .....	35
3.9.1	Condições Experimentais .....	36
3.10	Ensaio de Rigidez Dielétrica .....	36
3.10.1	Condições Experimentais .....	37
	Referências .....	37
4	Apresentação e Discussão de Resultados.....	39
4.1	Análise da Quantidade de Fase.....	39
4.2	Propriedades Mecânicas.....	41
4.3	Propriedades Térmicas .....	43
4.4	Propriedades Dielétricas.....	46
4.4.1	Constante e Perdas Dielétricas.....	46
4.4.2	Curvas I-V .....	57
4.4.3	Ensaio de Rigidez Dielétrica.....	59
4.5	Propriedades Morfológicas do Compósito.....	60
	Referências .....	63
	Conclusão .....	64
	Trabalho Futuro .....	65
	Anexo .....	66

## Lista de Figuras

Figura 1.1- Estrutura molecular da cadeia do polímero PVDF.

Figura 1.2- Fase  $\alpha$  não polar do PVDF. Conformação molecular (em cima) e representação esquemática da célula unitária (em baixo).

Figura 1.3- Diagrama esquemático de uma esferulite com destaque para a estrutura lamelar do PVDF.

Figura 1.4- Constante e perdas dieléctricas em função da temperatura de um compósito  $\alpha$ -PVDF para a matriz pura do polímero, para a frequência de 1 KHz.

Figura 1.5-Fase  $\beta$  do PVDF. Conformação molecular (em cima) e representação esquemática da célula unitária (em baixo).

Figura 1.6- Constante e perdas dieléctricas em função da temperatura de um compósito  $\beta$ -PVDF numa matriz pura do polímero, para a frequência de 1KHz.

Figura 1.7- Esquema da estrutura de um SWCNT e de um MWCNT.

Figura 1.8- Esquema de uma folha de grafeno a 2D mostrando o vector de rede  $a_1$  e  $a_2$  e vector de enrolamento  $ch=na_1 + ma_2$ . Os casos limites dos tubos é  $(n,0)$  zigzag e, denominados do inglês,  $(n,m)$  *armchair* que são marcados a tracejado. O eixo dos nanotubos é indicado pelo vector T.

Figura 1.9- Nanotubos de carbono aquirais, *armchair* (a) e zigzag (b), e o quiral (c).

Figura 1.10- Conectividade de um compósito com a fase de reforço orientado aleatoriamente na fase polimérica (0-3) e com a fase de reforço orientada numa direcção (1-3).

Figura 1.11- Tendência de limite de percolação em compósitos com nanofibras ou nanotubos de carbono como material de reforço.

Figura 2.1- Compósitos MWCNT/PVDF. (a) Valores da constante dieléctrica e (b) condutividade em função da concentração de CNT no compósito.

Figura 2.2- Perdas dieléctricas do compósito MWCNT/PVDF em função da frequência para várias concentrações de CNT.

Figura 2.3- (a) Constante dieléctrica em função da fracção volúmica de MWCNT e (b) comportamento do limite de percolação e expoente crítico em função do AR em compósitos CNT/PVDF.

Figura 2.4- Condutividade e constante dieléctrica em função da concentração de MWCNT.

Figura 3.1- Passos do procedimento experimental usado para preparar o compósito.

Figura 3.2- Curva resultante de um ensaio  $\sigma$ -  $\epsilon$  em tracção.

Figura 3.3- Equipamento utilizada na realização dos ensaios tracção-deformação.

Figura 3.4- Construção da linha de base para a determinação dos valores de transmitância.

Figura 3.5- Representação das forças de Van der Waals entre a ponta e a superfície da amostra em função de sua distância relativa.

Figura 3.6 – Espectro de TGA com os pontos críticos da curva.

Figura 3.7- Montagem experimental para os ensaios de rigidez dielétrica.

Figura 4.1- Espectro de FTIR para o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF para várias concentrações de MWCNT.

Figura 4.2- Espectro de FTIR para o compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF (R5 a 80 °C) para várias concentrações de MWCNT.

Figura 4.3- Curvas de tensão-deformação para o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF para várias concentrações de MWCNT até R5 (400%)

Figura 4.4- Módulo de Young do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF, a T= 80 °C, calculado até 5% de deformação.

Figura 4.5- Curvas de DSC para o PVDF puro e compósito  $\alpha$ - e  $\beta$ -MWCNT/PVDF.

Figura 4.6- Análise de TGA para o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF em função da temperatura.

Figura 4.7- Análise de TGA para o compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF em função da temperatura.

Figura 4.8- Compósito  $\alpha$ -PVDF/MWCNT com os vários eléctrodos

Figura 4.9- Compósito  $\beta$ -PVDF/MWCNT (R5) com o eléctrodo.

Figura 4.10- Constante dielétrica do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF em função da frequência.

Figura 4.11- Constante dielétrica do compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF em função da frequência.

Figura 4.12- Constante dielétrica do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF em função da concentração de MWCNT, medidas à temperatura ambiente e a uma frequência de 1 KHz.

Figura 4.13- Constante dielétrica do compósito  $\beta$  -MWCNT/PVDF em função da concentração de MWCNT, medidas à temperatura ambiente e a uma frequência de 1 KHz.

Figura 4.14- Variação do limite de percolação com o rácio comprimento/diâmetro.

Figura 4.15- Perdas dielétricas do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF em função da concentração de MWCNT e em função da frequência.

Figura 4.16- Perdas dielétricas em função da frequência para o compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF em função da concentração de MWCNT.

Figura 4.17- Perdas dieléctricas do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF para várias concentrações de MWCNT para a frequência de 1 KHz.

Figura 4.18- Perdas dieléctricas do compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF para várias concentrações de MWCNT para a frequência de 1 KHz (excepto pontos de 0.05% e 2% de MWCNT).

Figura 4.19- Constante dieléctrica em função da frequência para o compósito  $\alpha$ -CNT/PVDF para dois tipos de nanotubos de carbono.

Figura 4.20- Comparação do valor da constante dieléctrica em função da frequência para diferentes tipos de CNT com o mesmo processo de preparação do compósito  $\alpha$ -CNT /PVDF.

Figura 4.21- Constante dieléctrica do compósito para diferentes concentrações de MWCNT e diferentes métodos de preparação.

Figura 4.22- Perdas dieléctricas para o compósito com diferentes concentrações de MWCNT e com diferentes métodos de preparação.

Figura 4.23- Constante dieléctrica do compósito para diferentes métodos de preparação (sem corona e com e sem tolueno).

Figura 4.24- Resultados teóricos e experimentais para a constante dieléctrica em função da concentração de MWCNT.

Figura 4.25- Curvas I-V para o compósito para várias concentrações.

Figura 4.26- Valores da condutividade eléctrica em função da concentração de MWCNT para o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF.

Figura 4.27- Campo eléctrico de ruptura em função da concentração de MWCNT para o compósito  $\alpha$ -PVDF/MWCNT.

Figura 4.28- Dados experimentais e teóricos para a ruptura dieléctrica do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF.

Figura 4.29- Topologia em superfície das esferulites do PVDF puro na fase  $\alpha$ .

Figura 4.30- Imagem em superfície do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF.

Figura 4.31- Imagem de perfil (em volume) do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF.

Figura 4.32- Imagem bidimensional do compósito com 4.8% de MWCNT.

Figura 4.33- Imagem tridimensional do compósito com 4.8% de MWCNT.

Figura 4.34- Imagem em modo eléctrico do compósito com 4.8% de MWCNT.

Figura 4.35- Imagem em modo eléctrico do compósito com 4.8% de MWCNT.

Figura 4.36- Gráfico do varrimento da amostra em modo eléctrico sobre o ponto assinalado.

Figura 4.37- Curva I-V no compósito sobre o MWCNT assinalado (no eixo dos xx é o potencial em Volts e no eixo dos yy é a corrente em nA).

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1- Propriedades do polímero PVDF.

Tabela 1.2- Propriedades estruturais dos diferentes nanotubos de carbono.

Tabela 2.1- Propriedades eléctricas do compósito MWCNT/PVDF. As medidas foram realizadas a uma frequência de 1 KHz e à temperatura ambiente.

Tabela 2.2- Propriedades dieléctricas do compósito MWCNT/PVDF medidas a 1 KHz e temperatura ambiente.

Tabela 2.3- Propriedades dieléctricas do compósito MWCNT/PVDF medidas a uma frequência de 100 Hz e à temperatura ambiente.

Tabela 3.1- Quantidade em massa e volume de material de reforço nos compósitos.

Tabela 3.2- Modos de vibração característicos das fases cristalinas  $\alpha$ - e  $\beta$ -PVDF e respectivos números de onda.

Tabela 4.1- Quantidade de fase beta presente no compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF.

Tabela 4.2- Entalpia e respectivo grau de cristalinidade do polímero e compósito nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  com 4.8% e 2% de massa de MWCNT respectivamente.

Tabela 4.3- Propriedades térmicas medidas por TGA nos compósitos  $\alpha$ - e  $\beta$ -MWCNT/PVDF.

Tabela 4.4- Propriedades dos diferentes nanotubos de carbono.

Tabela 4.5- Valores para o limite de percolação e expoente supercondutor.

## 1 Introdução

Este trabalho foi realizado com o intuito de explorar e compreender as propriedades dieléctricas de materiais compósitos usando uma base polimérica electroactiva e nanotubos de carbono para reforçar o compósito e modificar as propriedades eléctricas do polímero. Estudam-se materiais compósitos essencialmente pela necessidade de obter propriedades - eléctricas, mecânicas ou térmicas - que num único material não seria possível encontrar.

Para produzir o compósito foram usados o polímero poli(fluoreto de vinilideno) (com a sigla PVDF do inglês Poly(Vinylidene Fluoride)) como matriz e os nanotubos de carbono (com a sigla CNT do inglês carbon nanotubes) como material de reforço.

Neste capítulo são apresentadas as mais importantes características e propriedades dos materiais utilizados, uma descrição das características de um material compósito, assim como as propriedades e aplicações de compósito polímero/nanotubos de carbono.

### 1.1 Poli(fluoreto de vinilideno)

O poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, apresenta interessantes propriedades electroactivas tais como piezo-, piro- e ferroelectricidade [1,2,3].

O PVDF é formado pelo monómero de fluoreto de vinilideno,  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  (figura 1.1). A temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , é a cerca de  $-34\text{ }^\circ\text{C}$  e a temperatura de fusão ocorre entre os  $165\text{ }^\circ\text{C}$  e os  $189\text{ }^\circ\text{C}$ , dependendo da fase cristalina presente [3].

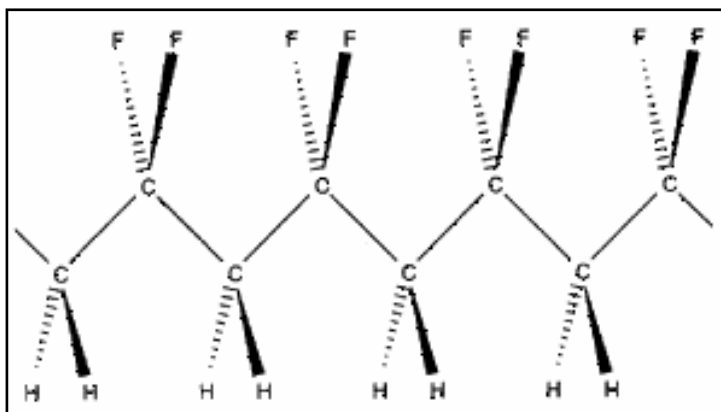


Figura 1.1- Estrutura molecular da cadeia do polímero PVDF [4].

A cristalinidade do PVDF pode variar entre os 45% e os 60% dependendo do método e temperatura de cristalização [2].

Atendendo às condições de preparação, o PVDF pode cristalizar em quatro fases diferentes, conhecidas como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . Transições estruturais entre as várias fases ocorrem dependendo dos métodos de produção, dos tratamentos térmicos e mecânicos, pressão e polarização [1].

Na estrutura molecular, o PVDF é um polímero linear com dipolos eléctricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direcção das cadeias. Estes dipolos devem-se à diferença de electronegatividade entre os átomos de carbono e os de flúor (figura 1.1).

Algumas das propriedades do polímero PVDF são mostradas na tabela 1.1.

Tabela 1.2-Propriedades do polímero PVDF [2, 4].

Propriedades do Material	Coefficiente	Orientação uniaxial
Coeficiente piezoeléctrico (pC/N)	$d_{31}$	28
	$d_{32}$	4
	$d_{33}$	-35
Coeficiente piroeléctrico ( $10^{-5} \text{ C/m}^2\text{K}$ )	$P_3$	-2.74
Coeficiente de expansão térmica ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha_1$	0.13
	$\alpha_2$	1.45
Propriedades mecânicas	$E$ ( $10^9 \text{ Pa}$ )	2.5
	$K$ ( $10^9 \text{ Pa}^{-1}$ )	2.6
	$\nu$	0.392
	$S_{11}$ ( $10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ )	4.0
	$S_{12}$ ( $10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ )	-1.57
	$C_{11}$ ( $10^9 \text{ Pa}$ )	5.04
	$C_{12}$ ( $10^9 \text{ Pa}$ )	3.25
Constante Dieléctrica	$\epsilon'$	8-9 (fase $\beta$ )
Perdas Dieléctricas	$\text{tg } \delta$	< 0.2 (fase $\beta$ )

As propriedades mecânicas também fazem do PVDF um polímero bastante usado uma vez que é flexível, e o módulo de Young é da ordem dos GPa, sendo inversamente proporcional à temperatura [5].

Termicamente o PVDF funde entre os 165 °C e os 189 °C e começa a degradar a uma temperatura próxima dos 400 °C [1,3].

### 1.1.1 Fase $\alpha$

Esta fase é a mais comum no PVDF e é apolar. É apolar devido à distribuição das suas cadeias que estão dispostas paralelamente mas opostas (figura 1.2). As cadeias dispõem-se numa estrutura conformacional do tipo *trans-gauche-trans-gauche* (TGTG), com as moléculas numa forma helicoidal onde os átomos de flúor ficam mais afastados entre si, fazendo com que a energia potencial seja menor em relação às outras formas cristalinas do PVDF. A célula unitária desta fase tem uma estrutura ortorrômbica com dimensões  $a=4,96\text{\AA}$ ,  $b=9,64\text{\AA}$  e  $c=4,62\text{\AA}$  [2] (eixo ao longo da cadeia) como se pode ver pela figura 1.2.

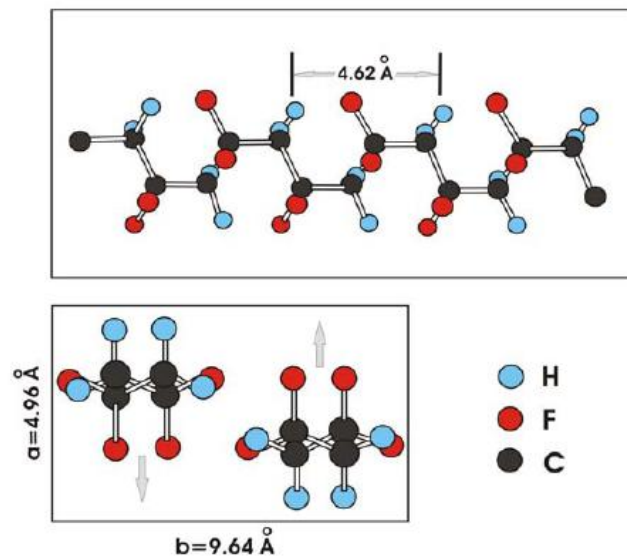


Figura 1.2- Fase  $\alpha$  apolar do PVDF. Conformação molecular (em cima) e representação esquemática da célula unitária (em baixo) [2].

A temperatura de cristalização desta fase acontece cerca dos  $172\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cristaliza na forma de esferulites finamente aneladas, como mostra a figura 1.3.



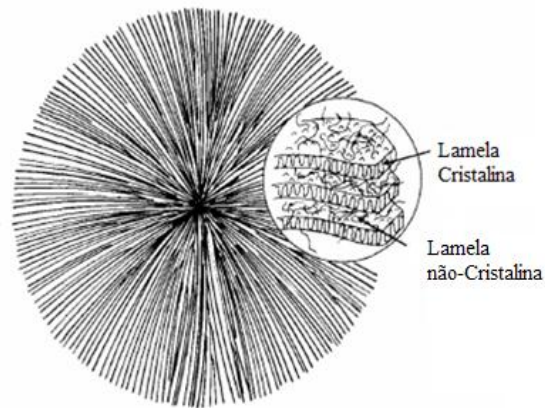


Figura 1.3- Diagrama esquemático de uma esferulite com destaque para a estrutura lamelar do PVDF [6].

A figura 1.4 mostra a constante dielétrica e o factor de perdas da fase  $\alpha$  do PVDF em função da temperatura para a frequência de 1 KHz.

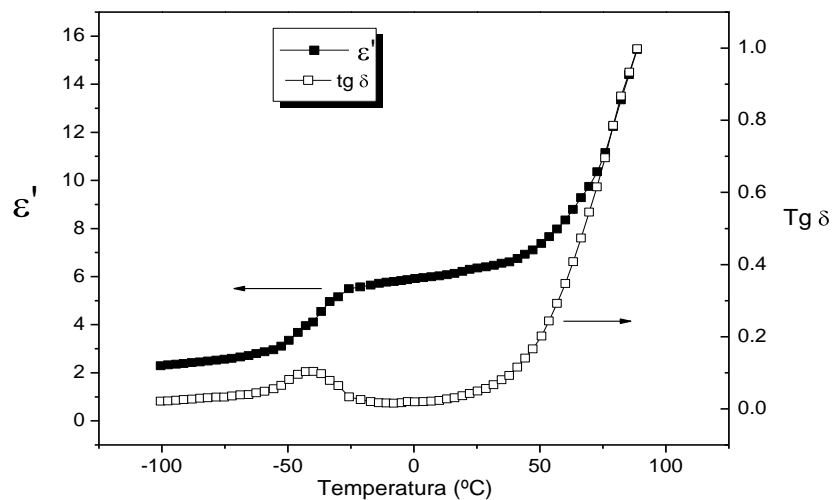


Figura 1.4- Constante e perdas dielétricas em função da temperatura de uma amostra de  $\alpha$ -PVDF para a matriz pura do polímero, para a frequência de 1 KHz.

A constante dielétrica aumenta com o aumento da temperatura. As perdas dielétricas têm uma relaxação a cerca de  $-40$  °C e a partir dos  $20$  °C as perdas dielétricas aumentam bastante devido a efeitos de condutividade eléctrica [7].

### 1.1.2 Fase $\beta$

A fase  $\beta$  é polar e proporciona ao PVDF melhores propriedades piroelétricas e piezoelétricas, o que a torna interessante do ponto de vista científico e tecnológico. A célula unitária desta fase é constituída por duas macromoléculas e apresenta uma estrutura ortorrômbica com constantes de rede  $a=8.58 \text{ \AA}$ ,  $b= 4.91 \text{ \AA}$  e  $c= 2.56 \text{ \AA}$  (figura 1.5). Esta fase pode ser obtida de diversas maneiras: por estiramento da fase apolar  $\alpha$  a temperaturas inferiores a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , por cristalização a partir do fundido com arrefecimento rápido e a partir da solução com DMA (dimetilacetamida) ou DMF (dimetilformamida) a temperaturas inferiores a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nesta fase durante a cristalização formam esferulites, com um diâmetro menor que as da fase  $\alpha$  [1]. A temperatura de cristalização acontece cerca dos  $178 \text{ }^\circ\text{C}$  [1].

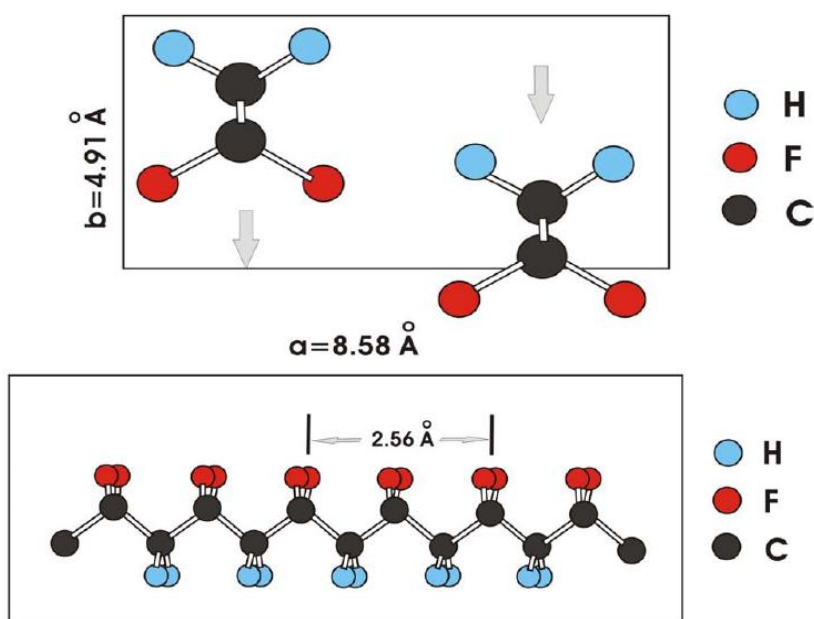


Figura 1.5-Fase  $\beta$  do PVDF. Conformação molecular (em cima) e representação esquemática da célula unitária (em baixo) [2].

A figura 1.6 mostra a constante dielétrica e o factor de perdas da fase  $\beta$  do PVDF em função da temperatura, à frequência de  $1 \text{ KHz}$ .

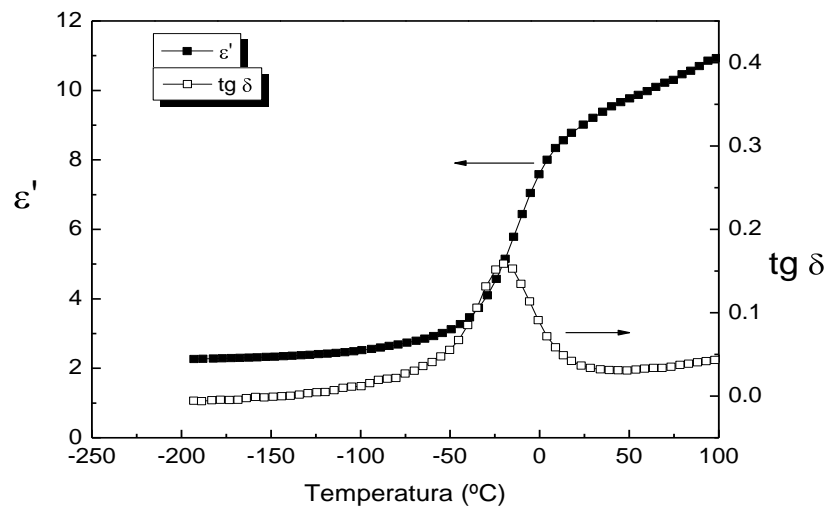


Figura 1.6- Constante e perdas dielétricas em função da temperatura de uma amostra de  $\beta$ -PVDF numa matriz pura do polímero, para a frequência de 1KHz.

Na fase  $\beta$  do PVDF ( $\beta$ -PVDF) a constante dielétrica tem um comportamento com a temperatura similar à fase  $\alpha$ , diferindo unicamente nos valores da constante e perdas dielétricas, assim como na temperatura de transição vítrea.

## 1.2 Nanotubos de Carbono

Alguns anos após a descoberta dos fulerenos o físico Sumio Iijima, em 1991, mostrou a existência de uma nova família de formas elementares de carbono [8]. O trabalho de Iijima demonstrava a formação de cilindros concêntricos (formados por 2 ou mais cilindros), espaçados entre si de 0.34 nm, com um diâmetro externo entre 4-30 nanómetros e o diâmetro do cilindro interno na ordem de 2.2 nanómetros e com um comprimento de 1 micrómetro [9-11].

Os nanotubos de carbono foram sintetizados usando técnicas semelhantes às utilizadas para produção dos fulerenos e foram os nanotubos de carbono de múltiplas camadas (com a sigla MWCNT do inglês multi walled carbon nanotube) os primeiros a serem observados. Aproximadamente dois anos depois, Iijima e Ichihashi publicaram “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter” [12], onde é demonstrada a síntese de nanotubos de carbono de camada simples (com a sigla SWCNT do inglês single wall

carbon nanotube). Outros autores, independentemente, produziram nanotubos de carbono na mesma época que Iijima [10-11].

Os nanotubos de carbono podem ser produzidos por várias técnicas experimentais, tais como descarga de arco em vácuo, descarga de arco em solução, ablação laser, deposição química por vapor e deposição electroquímica [11,13]. O número de artigos publicados sobre nanoestruturas de carbono tem aumentado nos últimos anos, tal como as suas possíveis aplicações tecnológicas [13,14]. Tendo em vista o rápido crescimento de estudos e em várias direcções, podem tornar-se num dos mais importantes materiais do século XXI [13].

### 1.2.1 Estrutura

Os nanotubos de carbono são nanoestruturas cilíndricas e ocas de carbono com o diâmetro inferior a 100 nanómetros [8-11]. Estes tubos cilindros ocas podem ser vistos como uma folha de grafeno enrolado sobre si, ou seja, com uma única parede (SWCNT) ou vários tubos concêntricos (entre 2 e 30) espaçados entre eles de 0.34 nanómetros [9,10], tendo assim múltiplas paredes (MWCNT) (figura 1.7). O seu comprimento pode variar entre algumas centenas de nanómetros até algumas centenas de micrómetros e o diâmetro varia entre 0.37 nm e 100 nm [9, 10].

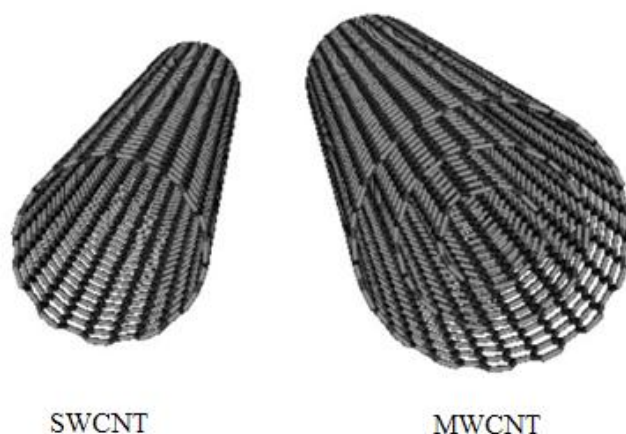


Figura 1.7- Esquema da estrutura de um SWCNT e de um MWCNT [15].

Os SWCNT são mais difíceis de produzir e de analisar as suas propriedades do que os MWCNT devido a um menor tamanho (principalmente diâmetro) e uma maior instabilidade estrutural [9-11].

Existem várias formas de enrolar o grafeno e gerar um nanotubo de carbono. O vector que define a estrutura de rede é denominado de vector quiral (com a sigla Ch do inglês chiral (figura 1.8)) [9-11].

Dependendo do vector quiral (da forma como a folha de grafeno é enrolada) o nanotubo de carbono pode ter diferentes propriedades físicas, podendo ser semiconductor ou condutor [9, 11].

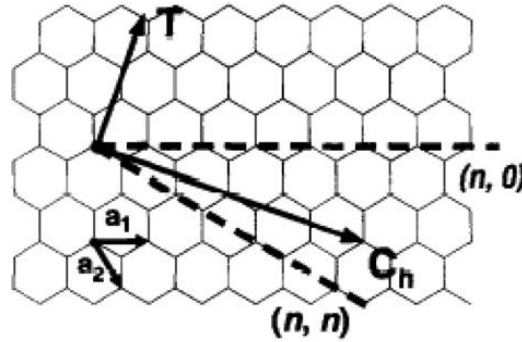


Figura 1.8- Esquema de uma folha de grafeno a 2D mostrando o vector de rede  $a_1$  e  $a_2$  e vector de enrolamento  $ch=na_1 + ma_2$ . Os casos limites dos tubos é  $(n,0)$  zigzag e, denominado do inglês,  $(n,m)$  *armchair* que são marcados a tracejado. O eixo dos nanotubos é indicado pelo vector T [11].

O vector único chamado de vector quiral, o ângulo quiral e o diâmetro do nanotubo podem ser expressos, respectivamente, pelas equações 1.1 a 1.3 [9-11].

$$ch = na_1 + ma_2 \quad (1.1)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{-\sqrt{3}m}{2n + m}\right) \quad 0 \leq \theta \leq 30^\circ \quad (1.2)$$

$$d = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (1.3)$$

onde  $ch$  é o vector quiral que liga sítios equivalentes cristalograficamente numa folha a duas dimensões, sendo  $a_1$  e  $a_2$  são vectores de rede do grafeno, cujo comprimento são ambos iguais a  $\sqrt{3} \times d_{c-c}$ , onde  $d_{c-c}$  é o comprimento de ligação carbono-carbono,  $n$  e  $m$  são números inteiros,  $\theta$  é o ângulo quiral,  $d$  é o diâmetro do nanotubo e  $a$  o parâmetro de rede [9, 10].

Os nanotubos de carbono podem ser classificados como quirais ou aquirais. Os nanotubos aquirais são simétricos (as imagens ao espelho podem ser sobrepostas). Existem dois tipos de nanotubos simétricos, denominados do inglês, de *armchair* e *zigzag*. Os nanotubos quirais são assimétricos [9-11].

Na figura 1.9 estão representados as diferentes geometrias dos nanotubos de carbono.

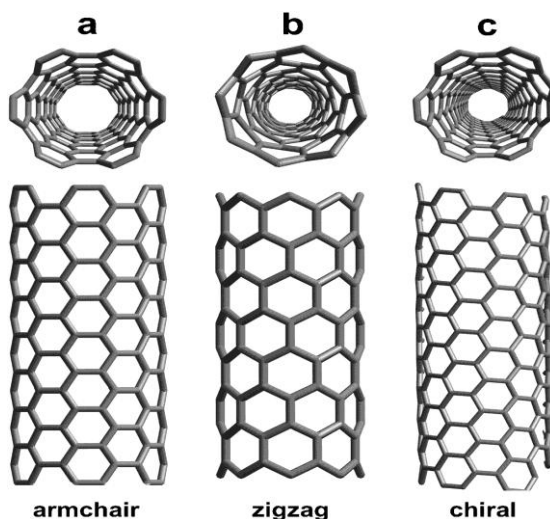


Figura 1.9- Nanotubos de carbono aquirais, *armchair* (a) e *zigzag* (b), e o quiral (c) [16].

Na tabela 1.2 são apresentadas algumas propriedades das diferentes estruturas dos nanotubos de carbono.

Tabela 1.2- Propriedades estruturais dos diferentes nanotubos de carbono.

Tipo de Nanotubo	Nome de Nanotubo	Ângulo quiral ( $\theta$ )	Vector quiral	Forma da secção de corte
aquiral	<i>Armchair</i>	$30^\circ$	(n,n)	Tipo cis
	<i>Zigzag</i>	$0^\circ$	(n,0)	Tipo trans
quiral	Chiral	$0^\circ < \theta < 30^\circ$	(n,m)	Mistura entre cis e trans

Assim, dependendo da quiralidade, a variedade de geometrias nos nanotubos resulta em dois tipos de comportamento para os nanotubos: condutores e semicondutores. Os nanotubos *zigzag* podem ser condutores, quando  $n/3$  é um inteiro, ou semicondutores, para qualquer outro valor. Similarmente, um nanotubo quiral pode ter um comportamento condutor quando  $(2n+m)/3$  é um inteiro, e semicondutor para as restantes possibilidades [9-11].

### 1.2.2 Propriedades dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono têm ganho um grande interesse entre os materiais à nanoescala devido às suas boas propriedades, tais como o elevado módulo de Young e resistência à tracção e excelente condutividade eléctrica e térmica.

As propriedades estruturais dos nanotubos como as fortes ligações entre os átomos de carbono conferem aos nanotubos um elevado módulo de Young, dureza e resistência à tracção [10]. Estes valores são maiores para os MWCNT uma vez que são formados por vários nanotubos, tendo estes uma maior estabilidade e um maior diâmetro (externo) [10, 11].

A resistência à tracção dos nanotubos depende consideravelmente da distribuição de defeitos nestes, bem como das interacções entre as camadas nos MWCNT e aglomerados nos SWCNT. A densidade de defeitos é potencialmente muito baixa neste tipo de nanoestruturas e os defeitos podem distribuir-se por uma grande distância devido ao diâmetro nanométrico e ao alto rácio da relação comprimento/diâmetro [9, 11].

Os nanotubos de carbono têm um módulo de Young próximo de 1 TPa (para um MWCNT com 5 nm de diâmetro) [11], uma tensão à tracção uniaxial de 150 GPa (para um MWCNT com 15 nm de diâmetro) [11], o módulo de elasticidade de 1.26 TPa e uma força de flexão de  $14.2 \pm 8$  GPa, ambos para um diâmetro de 15 nm [11].

As propriedades eléctricas dos nanotubos de carbono dependem do seu diâmetro e do seu vector quiral. Um nanotubo de carbono pode ter carácter condutor ou semiconductor e essa propriedade está relacionada com os parâmetros estruturais  $n$  e  $m$  e com o tipo de configuração estrutural.

A diferença de energia entre a banda de condução e a de valência de um nanotubo de carbono semiconductor é inversamente proporcional ao seu diâmetro, sendo  $E_g = 0.9/d$  eV, sendo  $d$  o diâmetro em nanómetros [9-11].

A condutividade eléctrica à temperatura ambiente é cerca de  $10^5$ - $10^6$  S.m<sup>-1</sup> (o valor da grafite é  $2.5 \times 10^6$  S.m<sup>-1</sup>) para os nanotubos metálicos e  $10$  S.m<sup>-1</sup> para os nanotubos semicondutores [9, 10], sendo que estes valores dependem da helicidade e do diâmetro dos nanotubos [9-11].

### 1.3 Compósitos

A motivação para o desenvolvimento de materiais compósitos resultou da necessidade de alcançar propriedades específicas num material que não podem ser encontradas num material com uma única fase [17].

Nem sempre se melhoram as propriedades de um compósito na sua globalidade. Por vezes, e dependendo do objectivo, são melhoradas determinadas propriedades num compósitos mas com isso as restantes propriedades pioram. É preciso encontrar um balanço entre todas as propriedades num compósito para se obter um resultado final aplicável.

Materiais compósitos são materiais que possuem dois ou mais componentes (cerâmico, polímero, metal, nanotubos ou nanofibras de carbono, etc.), apresentando propriedades físicas que resultam da combinação das propriedades dos seus componentes [18,19].

Um compósito é formado por uma (ou mais) fase embebida, também denominada de material reforçante ou de reforço pois usualmente tem a funcionalidade de tornar mais “forte” o material numa determinada propriedade e uma matriz que é contínua e envolve a fase embebida. Entre estas fases temos a interface, que é uma superfície que forma a fronteira entre as duas fases, fase embebida e matriz [17].

As propriedades dos compósitos dependem de como as fases se interligam. Esta interligação é representada pela conectividade. A conectividade é descrita por dois números que representam a orientação espacial dos materiais. Na conectividade o primeiro número representa a fase embebida e o segundo número representa a matriz. Assim num compósito com duas fases existem 10 combinações possíveis para a conectividade (0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 2-2, 2-3, 3-1, 3-3). Os números 1 a 3 referem-se aos 3 eixos ortogonais que indicam as direcções cartesianas em que cada componente está interligado ou é contínua. Geralmente a conectividade em compósitos é 0-3, onde a fase embebida são pequenas partículas orientadas aleatoriamente na matriz, ou 1-3 onde a fase embebida é contínua numa direcção (figura 1.10).

A conectividade do compósito neste trabalho é 0-3 pois os nanotubos de carbono estão aleatoriamente embebidos na fase polimérica que é contínua.



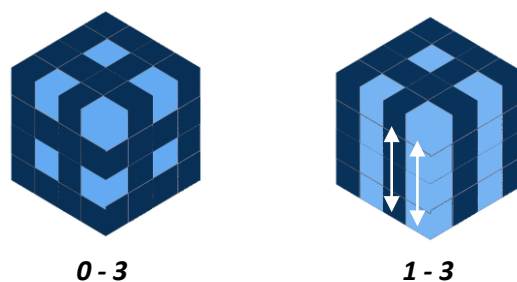


Figura 1.10- Conectividade de um compósito com a fase de reforço orientado aleatoriamente na fase polimérica (0-3) e com a fase de reforço orientada numa direcção (1-3).

#### 1.4 Características gerais de compósitos poliméricos com nanotubos de carbono

Os materiais usados no compósito neste trabalho são a matriz polimérica PVDF e o material de reforço formado por nanotubos de carbono de múltipla parede (MWCNT). O PVDF é utilizado pelas suas propriedades piezoeléctricas e pelo fácil e baixo custo de processamento. Os nanotubos de carbono são usados por terem boas propriedades eléctricas, mecânicas e térmicas, uma pureza elevada e baixa quantidade de defeitos.

O número de artigos publicados de compósitos com nanotubos de carbono tem aumentado nos últimos anos e com isso também aumentou a pesquisa de compósitos com diferentes matrizes e nanotubos de carbono (com vários tipos SWCNT ou MWCNT e com diferentes relações comprimento/diâmetro (com a sigla AR do inglês Aspect Ratio)) como material de reforço. O processamento dos compósitos também variam [20-23] e todos os resultados podem depender desse tipo de diferentes combinações.

O objectivo é conseguir um material que tenha melhores propriedades que o polímero, em especial as propriedades eléctricas, com a menor concentração possível de nanotubos de carbono. Ao nível da investigação é interessante ver como se comporta o compósito ao nível das propriedades eléctricas e mecânicas, dependendo do método de preparação aplicado.

O limite de percolação é uma característica muito importante neste tipo de compósitos, pois marca a transição do compósito de isolador para condutor (figura 1.11). Nesse limite as propriedades eléctricas do compósito alteram-se bruscamente com uma pequena variação da concentração e micro-estrutura do compósito. O compósito vai tendo uma menor resistividade com a inclusão de partículas condutoras até um

limite onde a resistividade desce abruptamente (figura 1.11). A partir deste ponto o compósito torna-se condutor. Um ponto importante é determinar o limite de percolação do compósito e estudar as suas propriedades em volta deste ponto.

O limite de percolação nos compósitos usando nanotubos de carbono é normalmente inferior a 3% em massa [20-23], bastante menor que quando usado outro tipo de partículas condutoras que têm uma geometria próxima do esférica tendo um rácio comprimento/diâmetro próximo de 1, sendo assim interessante do ponto de vista científico e também tecnológico, uma vez que a quantidade de material de reforço necessário para atingir uma significativa variação de propriedades baixa consideravelmente.

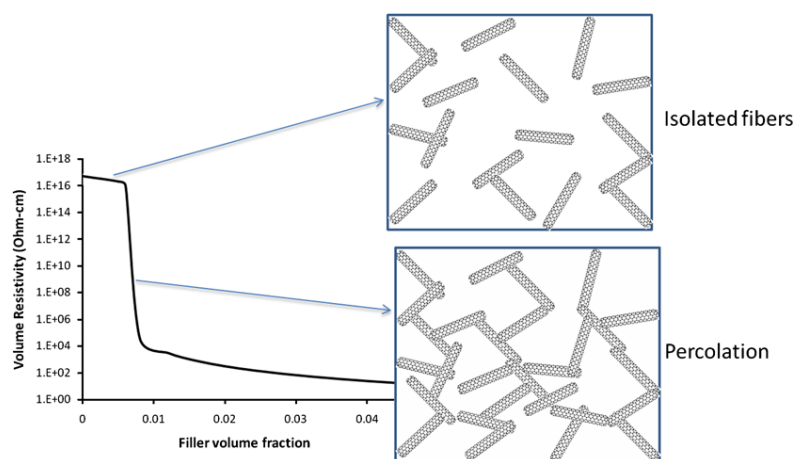


Figura 1.11- Tendência de limite de percolação em compósitos com nanofibras ou nanotubos de carbono como material de reforço [24].

Compósitos poliméricos podem ser usados em diferentes formas e em várias áreas da indústria que vão desde a microelectrónica até à construção aeroespacial [14]. As principais características dos nanotubos de carbonos que fazem deles bons materiais para a sua utilização em compósitos são:

- Boas propriedades mecânicas dos nanotubos que fazem com que os compósitos tenham melhores propriedades que o polímero no que diz respeito a dureza e módulo de Young [20-23].
- A elevada condutividade pode ser usada para tornar os compósitos condutores em revestimentos anti-estáticas e aplicações com campos electromagnéticos [10,11, 14].

- A elevada condutividade térmica pode melhorar as características dos compósitos a altas temperaturas, uma vez que a dissipação do calor através dos nanotubos de carbono é mais eficiente evitando a degradação do polímero [13].
- A orientação dos nanotubos de carbono no compósito pode melhorar as propriedades físicas do compósito na direcção de alinhamento do nanotubos de carbono [20, 21, 23].

## Referências

- [1]- H. S. Nalwa, Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications, Marcel Dekker, Inc, Nova Iorque (1995)
- [2]- C. Huang, Q. M. Zhang, F. Xia, J. Su, em Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges, Yoseph Bar-Cohen (SPIE--The International Society for Optical Engineering) (2004)
- [3]- A. J. Lovinger, Developments in Crystalline Polymers, vol. 1, D.C. Basset, London, Elsevier Applied Science (1982)
- [4]- I. Abdelsayed, Characterization of Electrosprayed Poly (Vinylidene Fluoride)/CNT nanocomposite, Tese de Mestrado, Escola de Engenharia da Virgínia, Estado Unidos da América (2006)
- [5]- M. Toda, M. Thompson, IEEE Sensor Conference, pg. 484-487 (2007)
- [6]- V. Sencadas , Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE), Tese de Mestrado, Universidade do Minho (2007)
- [7]- A. I. Baranov, V. N. Anisimova, A. K. Khripunov, G. Baklagina, Ferroelectrics, Vol 286, pag 141-151 (2003)
- [8]- S. Iijima, Nature, vol 354, pag 56-58 (1991)
- [9]- M. Endo, S. Iijima, M. S. Dresselhaus, Carbon Nanotubes, Pergamon, Nova Iorque (1996)
- [10] K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui, The Science and Technology of Carbon Nanotubes, Elsevier, Nova Iorque (1999)
- [11]- A. Kuchibhatla, S. Karakoti, D. Bera, S. Seal, Progress in Materials Science, vol 52 (2007)

- [12]- S. Iijima, Nature, vol 363, pag 603–605 (1993)
- [13]- S. G. Advani, Processing and Properties of Nanocomposites, World Scientific, Londres (2007)
- [14]- K. J. Kim, S. Tadokoro, Electroactive Polymers for Robotic Applications, Springer, Londres (2007)
- [15]- Universidade de Estrasburgo [Online] Consultado em Abril de 2009  
([http\|: http://www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/vectorisation/nanotubes\\_eng.shtml](http://www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/vectorisation/nanotubes_eng.shtml))
- [16]- Manuel da Silva, [Online] Consultado em Janeiro de 2009 (url: [http\|: http://cobweb.ecn.purdue.edu/~mdasilva/Structure.shtml](http://cobweb.ecn.purdue.edu/~mdasilva/Structure.shtml))
- [17]- L.P. Kollar, G. S. Springer, Mechanics of Composite Structures, Cambridge University Press, Cambridge (2003)
- [18]- Materiais compósitos, [Online] Consultado em Fevereiro de 2009  
(url: [http:// www6.ufrgs.br/lacer/cm/area3/compositos.pdf](http://www6.ufrgs.br/lacer/cm/area3/compositos.pdf))
- [19]- Escola Superior de Tecnologia e Gestão (IPL) [Online] Consultado em Outubro de 2008  
(url: [http://www.estg.ipleiria.pt/files/288121\\_trab\\_composito\\_4592563b2f002.pdf](http://www.estg.ipleiria.pt/files/288121_trab_composito_4592563b2f002.pdf))
- [20]- L. Wang, Z. Dang, Applied Physics Letters, vol 87, 042903 (2005)
- [21]- S. Yao, Z. Dang, M. Jiang e H. Xu, Applied Physics Letters, vol 91, 212901 (2007)
- [22]- Z. Dang, IEEE, em Properties and applications of Dielectric Materials, 8º International Conference , vol 4244, pag 782-786 (2006)
- [23]- Z. Dang, L. Fan, Y. Shen, C. Nan, Materials Science and Engineering B, vol 103, pag 140-144 (2003)
- [24]- M. Al-Saleh, U. Sundararaj, Carbon, vol 47, pag 2–22 ( 2009 )

## 2 Compósitos Poli(vinilideno de Fluoreto)/ Nanotubos de Carbono

No capítulo anterior foram apresentadas as características gerais dos materiais usados, bem como as razões para o estudo de materiais compósitos com base polimérica com nanotubos de carbono como material de reforço.

Neste capítulo são apresentados os resultados mais relevantes já publicados em materiais compósitos CNT/PVDF.

### 2.1 Estado da Arte

Na procura de materiais compósitos com boas propriedades mecânicas, eléctricas e térmicas têm sido conjugados materiais à escala nanométrica formados por carbono, como nanotubos e nanofibras de carbono, com material poliméricos com boas propriedades mecânicas e eléctricas [1-4]. Têm sido utilizados vários tipos de nanotubos de carbono (SWCNT, DWCNT (nanotubos de carbono de dupla parede, que vem do inglês Double Walled Carbon Nanotube) e MWCNT) e com vários diâmetros e comprimentos e em várias quantidades (desde 0.01% até 10% em massa), assim como matrizes poliméricas tais como o PVDF, PP e outros polímeros [1- 4].

Neste tipo de compósitos os resultados mostram, em geral, um aumento na constante dieléctrica e da condutividade eléctrica com o aumento da concentração de CNT, parâmetros estes que dependem do método de preparação utilizado, da dispersão dos nanotubos de carbono na matriz e do tipo nanotubos ou nanofibras de carbono [1-3].

O valor da constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) e condutividade ( $\sigma$ ) dos compósitos em função da quantidade de material de reforço introduzidos na matriz podem ser dados, respectivamente, pelas equações 2.1 e 2.2 [1-3].

$$\epsilon' \propto \epsilon'_{PVDF}(f_c - f_{CNT})^{-s} \quad \text{para } f_{CNT} \leq f_c \quad (2.1)$$

$$\sigma \propto \sigma_{PVDF}(f_c - f_{CNT})^{-s'} \quad \text{para } f_{CNT} \leq f_c \quad (2.2)$$

sendo  $\epsilon'_{PVDF}$  é a constante dieléctrica e  $\sigma_{PVDF}$  é a condutividade do PVDF,  $f_c$  e  $f_{CNT}$  a fracção de volume do limite de percolação e de volume de nanotubos de carbono no

compósito, respectivamente, e  $s$  e  $s'$  são os expoentes críticos para a constante dielétrica e condutividade, respectivamente.

A constante dielétrica e a condutividade dielétrica em função da frequência ( $\omega$ ) são expressas pelas equações 2.3 e 2.4 [3].

$$\varepsilon'(\omega, f_c) \propto \omega^u \quad (2.3)$$

$$\sigma(\omega, f_c) \propto \omega^{u-1} \quad (2.4)$$

onde  $u$  é o expoente crítico para a constante dielétrica e condutividade.

Do ponto de vista estrutural as características dos compósitos CNT/PVDF são muito similares às características da matriz polimérica em termos de fase presente, quantidade de fase e grau de cristalinidade para um determinado método de preparação [1-4].

As propriedades elétricas são as mais estudadas uma vez que os resultados indiciam um aumento da constante dielétrica com uma baixa quantidade de nanotubos de carbono introduzida, sem ter alterações consideráveis nas propriedades mecânicas da matriz.

Alguns artigos já publicados são de seguida relatados.

Produzindo um compósito MWCNT/PVDF foi determinado experimentalmente um valor da constante dielétrica em função da percentagem de nanotubos de carbono inseridos que varia entre a constante dielétrica do polímero ( $\sim 10$ ) até cerca de 300 antes de ultrapassar o limite de percolação do compósito [1].

A condutividade elétrica também aumenta com o aumento da quantidade de nanotubos de carbono. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 2.1 e figuras 2.1 e 2.2.

Tabela 2.1- Propriedades elétricas do compósito MWCNT/PVDF. As medidas foram realizadas a uma frequência de 1 KHz e à temperatura ambiente [1].

Constante Dielétrica	Condutividade Dielétrica ( $S.m^{-1}$ )	Limite de Percolação (% Volume)	Perdas Dielétricas	$s$	$s'$
$\approx 300$	$\approx 10^{-4}$	1.61	$< 0.4$	0.3 1	0.85

Na figura 2.1 constante dielétrica e a condutividade a aumentarem com o aumento dos MWCNT inseridos na matriz.

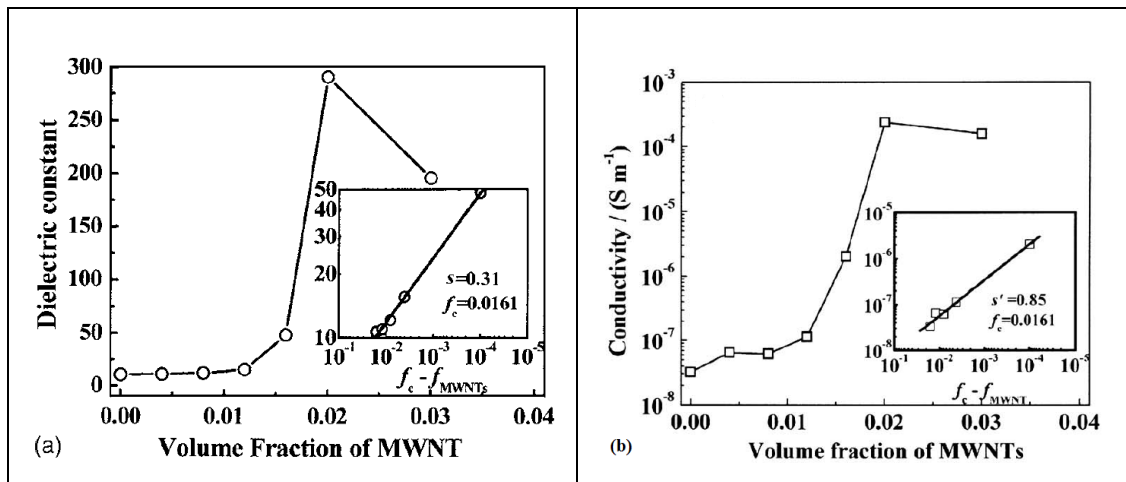


Figura 2.1- Compósitos MWCNT/PVDF. (a) Constante dielétrica para várias concentrações de MWCNT e (b) condutividade dielétrica para várias concentrações de MWCNT [1].

As perdas dielétricas em função da frequência e para várias concentrações de MWCNT são mostradas na figura 2.2.

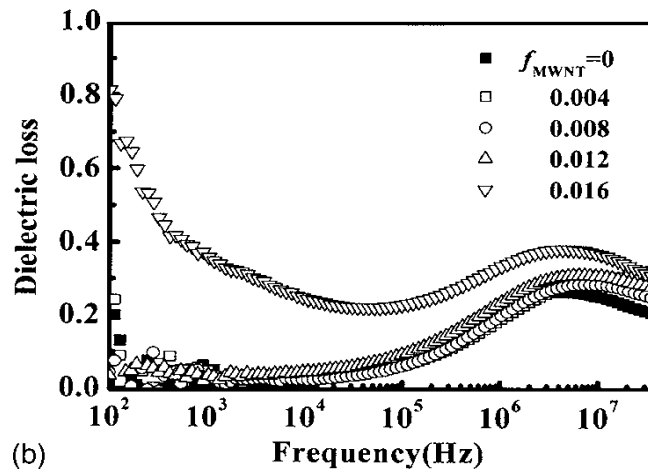


Figura 2.2- Perdas dielétricas do compósito MWCNT/PVDF em função da frequência para várias concentrações de MWCNT [1].

Num estudo da variação da constante dielétrica em compósitos MWCNT/PVDF com nanotubos de carbono de diferentes comprimentos e diâmetros, tendo assim um diferente coeficiente comprimento/diâmetro entre eles, demonstra-se a dependência das propriedades eléctricas desta variável [2].

Na tabela 2.2 e figura 2.3 temos as características dos MWCNT e os dados experimentais.

Tabela 2.2- Propriedades dielétricas do compósito MWCNT/PVDF medidas a 1 KHz e à temperatura ambiente [2].

	Coeficiente Comprimento/Diâmetro	Constante Dielétrica	Limite de Percolação (% Volume)	s
MWNT-1	25-100	160	0.77	0.2681
MWNT-2	33-200	160	1.14	1.0068
MWNT-3	125-750	300	1.91	1.7948
MWNT-4	167-1500	300	1.61	0.31

A figura 2.3 mostra a constante dielétrica em função da concentração de MWCNT (a) e o limite de percolação para os diferentes coeficientes comprimento/diâmetro.

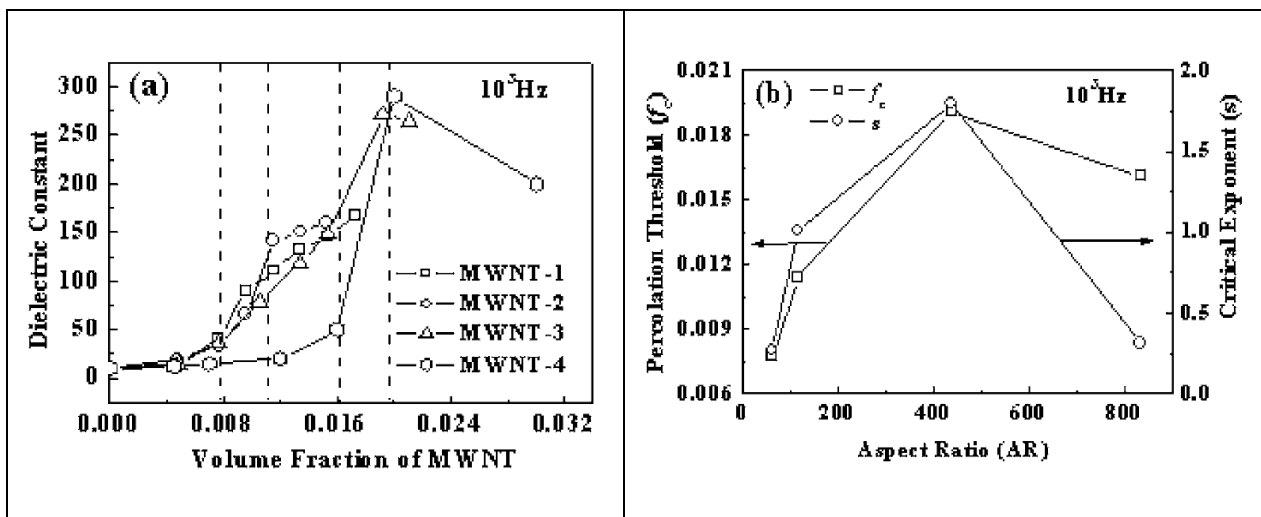


Figura 2.3- (a) Constante dielétrica para várias concentrações de MWCNT e (b) comportamento do limite de percolação e expoente crítico em função do coeficiente comprimento/diâmetro em compósitos CNT/PVDF [2].

A constante dielétrica aumenta com o aumento da concentração de nanotubos até ao limiar de percolação, decaindo após esse limiar e é menor para nanotubos de carbono com um menor coeficiente comprimento/diâmetro. O expoente crítico e o limite de percolação aumenta com o coeficiente comprimento/diâmetro até 400 e depois vão baixar. Assim é possível verificar experimentalmente que tanto o expoente crítico como o limite de percolação depende, além de outros factores como o método de preparação, do coeficiente comprimento/diâmetro dos nanotubos de carbono.



Num estudo sobre o comportamento de nanotubos de carbono com o PVDF após estes serem submetidos a um tratamento ácido (mistura de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  num rácio de 3/1 em volume) foi demonstrado que o tratamento ácido remove as impurezas da parte amorfa do carbono nos nanotubos de carbono e faz com que estes se liguem melhor ao polímero [3]. Este tratamento ácido melhora a dispersão dos nanotubos de carbono produzindo-se nanocompósitos mais homogêneos.

O compósito apresenta boas propriedades eléctricas, condutividade e constante dieléctrica, que podem ser descritas pelas equações 2.1 e 2.2 (tabela 2.3 e figura 2.4).

Tabela 2.3- Propriedades dieléctricas do compósito MWCNT/PVDF medidas a uma frequência de 100 Hz e à temperatura ambiente [3].

Constante Dieléctrica	Condutividade Dieléctrica ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Limite de Percolação (% Volume)	s	s'
$\approx 800$	$\approx 10^{-4}$	$\approx 1.9$	0.2037	0.9746

A figura 2.4 mostra a condutividade (a) e constante dieléctrica (b) para várias concentrações de MWCNT.

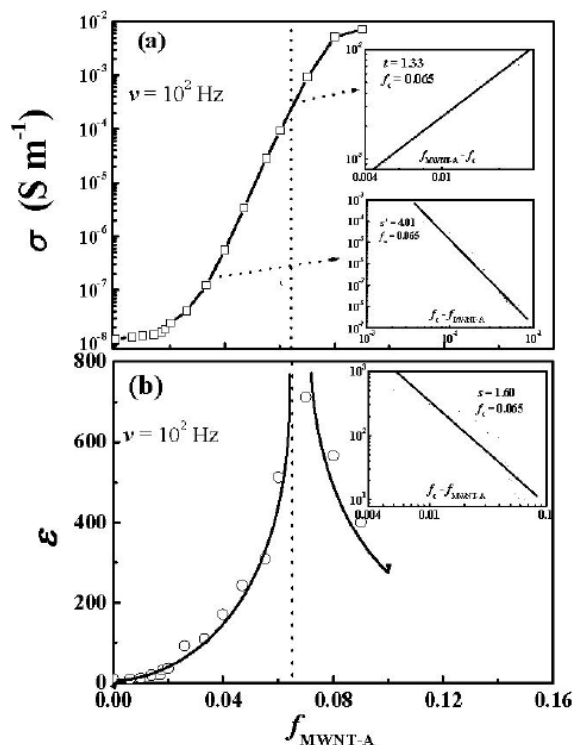


Figura 2.4- Condutividade (em cima) e constante dieléctrica (em baixo) para várias concentrações de MWCNT [3].

Trata-se de um tema em clara expansão e existem muitos trabalhos na área de investigação de compósitos com a finalidade de estudar as propriedades mecânicas e eléctricas destes. Entre os vários trabalhos podemos destacar a preparação de compósitos com três componentes tais como MWCNT/ BaTiO<sub>3</sub>/PVDF [4].

Como resumo deste trabalho, pode-se dizer que os compósitos com inclusão de nanotubos de carbono numa matriz dieléctrica de PVDF aumentam a constante dieléctrica e diminuem a resistividade. O limite de percolação é baixo dependendo dos materiais e métodos de preparação utilizados.

## **Referências**

[1]- L. Wang, Z. Dang, Applied Physics Letters, vol 87 (2005)

[2]- S. Yao, Z. Dang, M. Jiang e H. Xu, Applied Physics Letters, vol 91 (2007)

[3]- Z. Dang, IEEE, em Properties and applications of Dielectric Materials, 8º International Conference , vol 4244, pag 782-786 (2006)

[4]- Z. Dang, L. Fan, Y. Shen, C. Nan, Materials Science and Engineering B, vol 103, (2003)

### **3 Técnicas e Procedimento Experimental**

Neste capítulo será descrito brevemente o procedimento usado na preparação dos compósitos e as técnicas experimentais usadas para a sua análise, bem como as suas condições experimentais.

#### **3.1 Preparação dos Compósitos**

Os compósitos foram produzidos utilizando a resina de PVDF (Atochem FLORAFLOX F 4000-HD), o solvente dimetilformamida (DMF) e os nanotubos de carbono produzidos pela Bytubes com a referência C150 P [1].

Os nanotubos de carbono têm uma pureza superior a 95%, tendo um diâmetro interior médio entre 2-6 nm e um diâmetro exterior médio entre 13 e 16 nm e um comprimento médio entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ . A densidade volúmica varia entre os 130-150  $\text{Kg.m}^{-3}$  [1].

O PVDF tem uma densidade de 1920  $\text{kg.m}^{-3}$  para a fase  $\alpha$  e 1970  $\text{kg.m}^{-3}$  para a fase  $\beta$  [2].

A quantidade de DMF utilizado foi de 8 mililitros, sendo que a quantidade de PVDF foi de 2 gramas, na proporção de 4:1. Esta proporção otimiza a preparação do polímero [3]. A quantidade de nanotubos é dada pela respectiva quantidade de massa utilizada (pesada com a balança AND HR-120 com um erro de  $\pm 0.1$  mg) em relação à massa do PVDF.

O processo de preparação do compósito teve os seguintes passos. Inicialmente foi pesada a quantidade de massa (respectivamente 0.01%, 0.03%, 0.05%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2% e 4.8%) de MWCNT num Erlenmeyer. Esta quantidade corresponde à fracção volúmica indicada na tabela 3.1.

Tabela 3.1- Quantidade em massa e volume de material de reforço nos compósitos.

% Massa (MWCNT)	% Volume ( $\alpha$ -PVDF)
0.01	0.00137
0.03	0.00411
0.05	0.00686
0.1	0.0137
0.5	0.0685
1	0.137
2	0.274
4.8	0.685

Após a pesagem os MWCNT foram embebidos em tolueno no Erlenmeyer e fechados com parafilm e folha de alumínio. O Erlenmeyer foi colocado no ultra sons durante 6 horas (passo 1 da figura 3.1), onde posteriormente para a evaporação do tolueno, foi levado ao forno a uma temperatura de 120 °C durante 12 horas (passo 2 da figura 3.1). Este processo foi utilizado para melhorar a dispersão dos MWCNT.

De seguida, já apenas com os MWCNT no Erlenmeyer, foram sujeitos a uma descarga eléctrica de cerca de 25 KV (através do processo de corona) durante 30 minutos (passo 3 da figura 3.1). Este processo é utilizado com o intuito de reduzir coeficiente comprimento/diâmetro dos MWCNT através da quebra destes pelos defeitos intrínsecos. Depois disto foi introduzido o DMF (8 mililitros) no Erlenmeyer e este foi colocado no ultrasons durante 6 horas, novamente tapado com parafilm e folha de alumínio.

Depois o PVDF (2 gramas) foi colocado no Erlenmeyer com os MWCNT e o DMF e este no agitador magnético (Agimatic-E da Selecta) à temperatura ambiente durante 2 horas novamente com parafilm e folha de alumínio (passo 4 da figura 3.1). O parafilm serve para isolar o Erlenmeyer (evitar a evaporação do tolueno e posteriormente do DMF e evitar a contaminação do compósito) e a folha de alumínio serve para dar consistência mecânica ao parafilm.

Após a homogeneização, a suspensão foi depositada sobre uma placa de vidro previamente limpa e aquecida. Foi escolhida uma placa de vidro por ser um material amorfo e não dar preferência a alguma das fases cristalinas do PVDF.

Com o auxílio de um extensor foi espalhado o compósito unidirecionalmente na placa de vidro.

A solução compósito/DMF após ser espalhada no substrato de vidro permaneceu a 120°C durante 120 minutos, tempo suficiente para a completa evaporação do solvente. Seguidamente foram colocadas no interior de uma estufa a uma temperatura de 230°C para que fossem fundidas. Aí permaneceram por 20 minutos de modo a que todo o material fosse fundido e para que toda a memória deste fosse completamente removida, sem que ocorresse a degradação térmica do material. Após fundida a solução foi retirada da estufa e arrefecida à temperatura ambiente.

Uma vez ocorrida a cristalização do material mergulhou-se o substrato com o filme em água destilada a fim de destacar os filmes (passo 5 da figura 3.1).

Os filmes assim preparados são obtidos na fase  $\alpha$  do PVDF ( $\alpha$ -PVDF) por solução. Para a obtenção dos filmes na fase  $\beta$  do polímero ( $\beta$ -PVDF) são estirados no Minimat a 80 °C e com uma deformação de 400% a partir dos filmes  $\alpha$ -PVDF (passo 6 da figura 3.1).

Na figura 3.1 pode observar-se os passos mais importantes no decorrer da preparação dos compósitos.



Passo 1- Inicialmente colocam-se os MWCNT com tolueno no ultra sons durante 6 h.



Passo 2- A amostra foi colocada no forno a 120 °C durante 12 h para remoção total de tolueno.



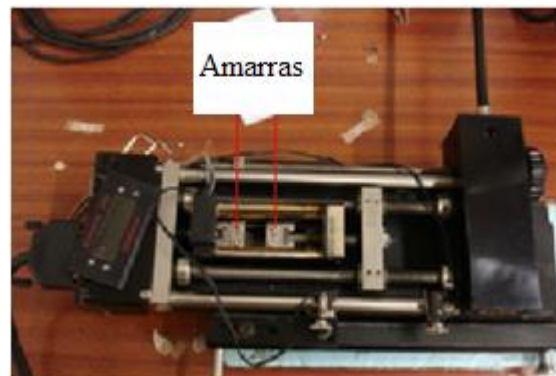
Passo 3- Descarga de corona sobre os MWCNT.



Passo 4- Após o DMF e o PVDF serem adicionados a amostra vai ao ultra sons até ficar homogênea, depois é levada ao forno para remover todo o DMF e fundir.



Passo 5- A amostra é depositada sobre um vidro e colocada dentro de uma tina com água destilada para fácil destaque do filme.



Passo 6- Para se obter a amostra na fase  $\beta$ -PVDF estira-se a amostra no Minimat a 400% (R5) a uma temperatura de 80 °C. A velocidade de estiramento é de 0.5 mm/min.

Figura 3.1- Passos do procedimento experimental usado para preparar o compósito.

### 3.2 Ensaios mecânicos: Tensão – Deformação

A análise das propriedades mecânicas de um material é feita normalmente por meio de ensaios quasi-estáticos: aplica-se uma deformação constante ao material e mede-se a força necessária para produzir esta deformação.

Deste ensaio retira-se os valores da força e da deformação e obtemos assim a tensão:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

e a deformação:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.2)$$

onde o  $F$  é a carga total de tracção,  $A$  é a área,  $l_0$  é o comprimento inicial entre as amarras e  $\Delta l$  a variação de comprimento da amostra.

O módulo de Young,  $E$ , pode ser calculado pelo declive inicial da curva tensão-deformação a partir da aplicação da lei de Hooke.

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (3.3)$$

onde  $\sigma$  é a tensão. Sendo válido apenas para sistemas em extensão.

A figura 3.2 ilustra uma curva típica de tensão – deformação,  $\sigma - \varepsilon$ . Para um material ensaiado em extensão a curva  $\sigma - \varepsilon$  possui uma forma específica, dividindo-se em duas regiões distintas: a região elástica (linear) e a região não linear [4].

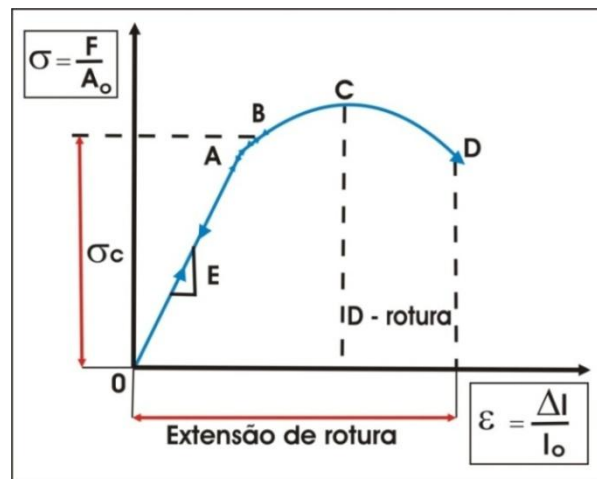


Figura3.2- Curva resultante de um ensaio  $\sigma - \varepsilon$  em tracção [4].

Na zona linear o material possui um comportamento elástico (região  $AO$ ). É nesta região que se determina o módulo de Young para o material [4].

A partir do ponto  $A$  o material adquire um comportamento plástico. O ponto onde o material passa da região linear para a não linear é designado como ponto de cedência  $\sigma_c$  [4].

O formato das curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  depende da estrutura do material a ensaiar, do tipo de ligações químicas do material, do grau de cristalinidade, do processamento, etc [4].

### 3.2.1 Condições Experimentais

Para os ensaios tensão-deformação assim como para produzir a transformação da fase do compósito de  $\alpha \rightarrow \beta$  MWCNT/PVDF o equipamento utilizado foi o MINIMAT (Miniature Materials Tester, da Polymer Laboratories) (figura 3.3). As amostras de forma rectangular de dimensões 10 mm de largura, 8 mm de comprimento e entre 30 e 60  $\mu\text{m}$  de espessura são colocadas na unidade de deformação e são estiradas uniaxialmente onde uma extremidade da amostra está fixa e a outra é estirada até 400% de deformação ( $R5$ , onde  $R = \frac{\text{comprimento final}}{\text{comprimento inicial}}$ ).

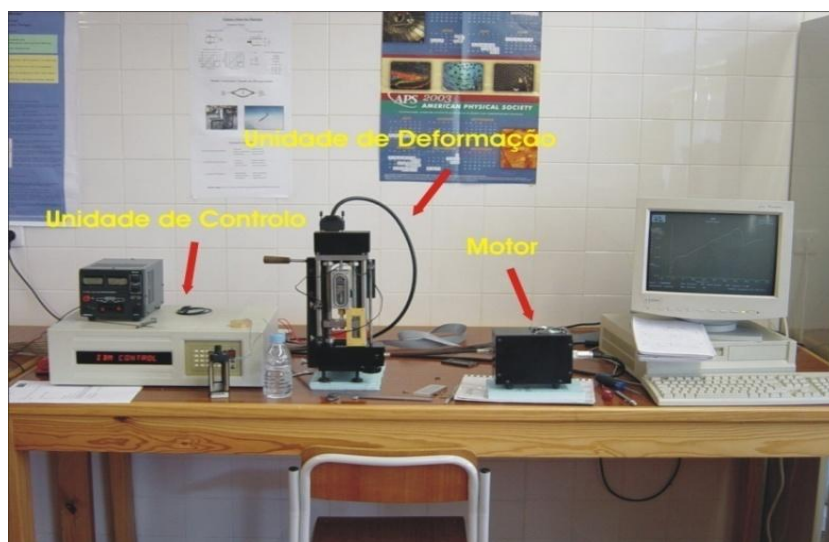


Figura 3.3- Equipamento utilizado na realização dos ensaios tração-deformação.

Os ensaios foram realizados a uma temperatura  $\sim 80$   $^{\circ}\text{C}$  e uma velocidade de estiramento de 0.5 mm/min. A célula de carga utilizada no MINIMAT é de 200 N.



### 3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

Na espectroscopia de infravermelho a radiação incide na amostra e uma parte é absorvida pela amostra e a restante passa através desta, sendo transmitida.

O espectro de infravermelho representa a impressão digital de uma amostra com os picos de absorção correspondente a frequências de vibração e/ou rotação das ligações moleculares do material. A espectroscopia de infravermelho permite a identificação do material assim como no caso de materiais com múltiplas fases da quantidade de fase presente no material.

#### 3.3.1 Caracterização do PVDF por Espectroscopia no Infravermelho

No caso do PVDF as fases cristalinas têm modos de vibração molecular característicos por possuírem diferentes conformações moleculares e simétricas cristalinas distintas em cada fase que podem favorecer ou restringir determinados modos de vibração dos grupos de átomos constituintes das cadeias poliméricas. Assim sendo cada fase cristalina apresenta bandas de absorção características que permitem a sua identificação (tabela 3.2).

Tabela 3.2- Modos de vibração característicos das fases cristalinas  $\alpha$ - e  $\beta$ -PVDF e respectivos números de onda [5].

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fase	Ligação
510	$\beta$	Dobra $\text{CF}_2$
530	$\alpha$	Dobra $\text{CF}_2$
600	$\beta$	
615	$\alpha$	Dobra $\text{CF}_2$ e dobra da cadeia polimérica C-C-C
766	$\alpha$	Dobra $\text{CF}_2$ e dobra da cadeia polimérica C-C-C
840	$\beta$	Balanço $\text{CH}_2$ e estiramento assimétrico $\text{CF}_2$
855	$\alpha$	Deformação fora do plano CH

#### 3.3.2 Determinação da Fração Volumétrica das Fases Cristalinas do PVDF

Para determinar a fração volumétrica do PVDF é assumido que a absorção do infravermelho obedece à lei de Lambert-Beer.

O método utilizado a seguir descrito é apresentado em [6].

Para as amostras do compósito,  $A_\alpha$  (absorvância de um pico característico da fase  $\alpha$ ) e  $A_\beta$  (absorvância de um pico característico da fase  $\beta$ ) é expressa pela equação 3.4.

$$A_{\alpha,\beta} = \log \frac{I_{0\alpha,\beta}}{I_{\alpha,\beta}} = K_{\alpha,\beta} \cdot C_{\alpha,\beta} \cdot L \quad (3.4)$$

onde  $K$  é o coeficiente de absorção num dado número de onda,  $C$  é a concentração molar de cada fase e  $L$  é a espessura da amostra [6].

A fracção volumétrica de fase  $\beta$ ,  $F(\beta)$ , presente na amostra de PVDF é expressa pela equação 3.5.

$$F(\beta) = \frac{C_\beta}{C_\beta + C_\alpha} \quad (3.5)$$

onde que  $C_{\alpha,\beta}$  é a concentração molar de fase  $\alpha$  e fase  $\beta$ , respectivamente. A equação 3.6 é obtida a partir da equação 3.4 e 3.5.

$$F(\beta) = \frac{A_\beta}{(K_\beta / K_\alpha)A_\alpha + A_\beta} \quad (3.6)$$

Os coeficientes de absorção podem ser reescritos pelas equações 3.7 e 3.8.

$$A_\alpha = \log \frac{I_{0\alpha}}{I_\alpha} = K_\alpha C_\alpha X_\alpha L \quad (3.7)$$

$$A_\beta = \log \frac{I_{0\beta}}{I_\beta} = K_\beta C_\beta X_\beta L \quad (3.8)$$

onde  $X_{\alpha,\beta}$  é o grau de cristalinidade.

A determinação das constantes  $K_{\alpha,\beta}$  foi efectuada através do valor de absorvância para a banda localizada a  $766 \text{ cm}^{-1}$  e a  $840 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, sendo cada amostra totalmente composta pela respectiva fase. O valor de  $C_{\alpha,\beta}$  é determinado a partir da densidade da célula unitária da fase correspondente. A densidade é dividida

pela massa molar do monómero do PVDF (64 g.mol<sup>-1</sup>). O valor obtido para C<sub>α</sub> foi 0,0301 mol.cm<sup>-3</sup> e para C<sub>β</sub> é de 0,0308 mol.cm<sup>-3</sup>.

O grau de cristalinidade X<sub>α,β</sub> pode ser calculado por medidas de entalpia de fusão cristalina obtidas pela técnica de DSC ou por difracção de raio-X [6].

Assim os valores de K<sub>α,β</sub> são respectivamente 6,1x10<sup>-4</sup> e 7,7x10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> e o quociente dá 1,26. Deste modo a fracção volúmica da fase β é expressa pela equação 3.9.

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{(K_{\beta} / K_{\alpha})A_{\alpha} + A_{\beta}} = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (3.9)$$

Existe mais que um método para determinar o valor da absorvância, e uma forma simples para lidar com o problema da sobreposição dos picos quando se determina a absorvância é recorrer ao método da linha de base [6].

O método está ilustrado na figura 3.4 para um hipotético espectro de infravermelho.

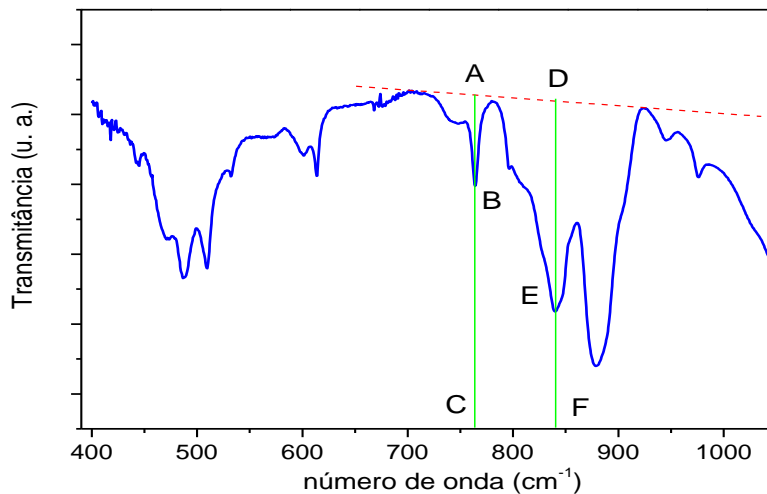


Figura 3.4- Construção da linha de base para a determinação dos valores de transmitância.

A linha de base é escolhida para determinar a absorvância do pico a  $766\text{ cm}^{-1}$  e a  $840\text{ cm}^{-1}$  com recurso às equações 3.5 à 3.9, respectivamente.

$$A_{\alpha} = \log\left(\frac{AC}{BC}\right) \quad (3.10)$$

$$A_{\beta} = \log\left(\frac{DF}{EF}\right) \quad (3.11)$$

### 3.3.3 Condições experimentais

Os espectros de infravermelho foram obtidos recorrendo a um espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 1000, utilizando luz não polarizada, de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  com uma resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

## 3.4 Microscopia Electrónica de Varrimento

A microscopia electrónica de varrimento (com a sigla SEM do inglês Scanning Electron Microscopy) permite obter imagens de um vasto número de materiais. A sua resolução vai até à escala nanométrica e em imagens topográficas o aumento é de cerca de 900 000x, embora para amostras poliméricas este seja próximo de 20 000x [7].

### 3.4.1 Condições Experimentais

As imagens de SEM foram obtidas num microscópio XL30 – FEG da Philips com a energia a variar entre de 10 a 20 kV. As amostras são analisadas em superfície e em corte, sendo estas últimas partidas depois de congeladas em azoto líquido.

A área das amostras é reduzida (alguns  $\text{mm}^2$ ) e são revestidas com um fino filme de ouro.

### 3.5 Microscopia de Força Atómica

O Microscópio de Força Atómica (com a sigla AFM do inglês Atomic Force Microscope) utiliza interacção das forças entre uma ponta e a amostra para delinear um mapa de sua superfície [8].

A deflexão da ponta do AFM resulta das forças interatómicas, essencialmente forças de Van der Waals, entre a ponta e a amostra, figura 3.5, as quais se podem apresentar repulsivas ou atractivas, consoante a distância entre os átomos [6].

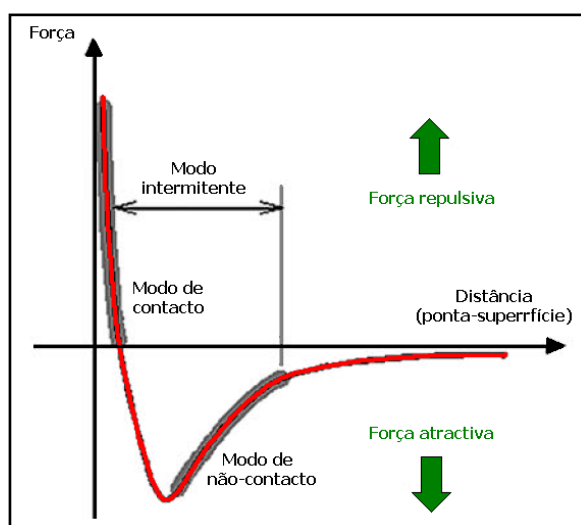


Figura 3.5- Representação das forças de Van der Waals entre a ponta e a superfície da amostra em função de sua distância relativa.

#### 3.5.1 Condições Experimentais

As amostras foram medidas em modo de contacto (obtendo imagens topográficas e eléctricas), usando o equipamento Agilente 5500 AFM. Em modo eléctrico a voltagem aplicada é de 1V. A área medida nas amostras é de poucos  $\text{mm}^2$ .

### 3.6 Calorimetria Diferencial de Varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (com a sigla DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry) é uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífica em função da temperatura. É um método de variação de entalpia, na qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um

material de referência é medida em função da temperatura, enquanto são submetidas a um mesmo programa de aquecimento, ou arrefecimento [10].

Desta técnica podemos obter informação como:

→ Temperaturas características (temperatura de fusão, cristalização, transição vítrea)

→ Grau de cristalinidade

→ Diagramas de fase

→ Entalpias de transição de fase e de reacção

Determinando o valor da entalpia da amostra através da área do pico podemos calcular o grau de cristalinidade da amostra, uma vez conhecido o valor da entalpia de fusão de uma amostra totalmente cristalina [10].

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100}} * 100 \quad (3.12)$$

onde:

$\Delta X_c$  = grau de cristalinidade (%)

$\Delta H_f$  = entalpia de fusão de cada amostra registrada pelo DSC

$\Delta H_{100}$  = entalpia de fusão de uma amostra de polímero totalmente cristalina

### 3.6.1 Condições Experimentais

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento foram efectuados no equipamento DSC 7 da Perkin-Elmer, a uma velocidade de varrimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  numa atmosfera de azoto para não oxidar as amostras. As amostras foram medidas entre os  $40^\circ\text{C}$  e os  $800^\circ\text{C}$

### 3.7 Análise Termogravimétrica

A análise de termogravimetria (com a sigla TGA do inglês thermo gravimetric analysis) é uma técnica usada para determinar a estabilidade térmica e os componentes voláteis por monitorização da variação de peso que ocorre na espécie sujeita a um programa de temperatura ou tempo [11]. A medida é normalmente realizada em vácuo

ou numa atmosfera inerte, com gases como o hélio ou árgon e o peso é guardado como uma função da temperatura ou tempo.

A perda de massa em função da temperatura é representada na figura 3.6. Este processo dinâmico é realizado a uma taxa de aquecimento fixa e mede a variação de massa da amostra.

A partir da figura 3.6 podemos retirar alguns dados como o ponto de descida da curva (Ponto A) sendo dado pela intercepção das duas tangentes que nos dá a temperatura à qual o material começa a degradar (T onset) e o ponto de inflexão da curva (Ponto B) que é o ponto de perda de massa máximo.

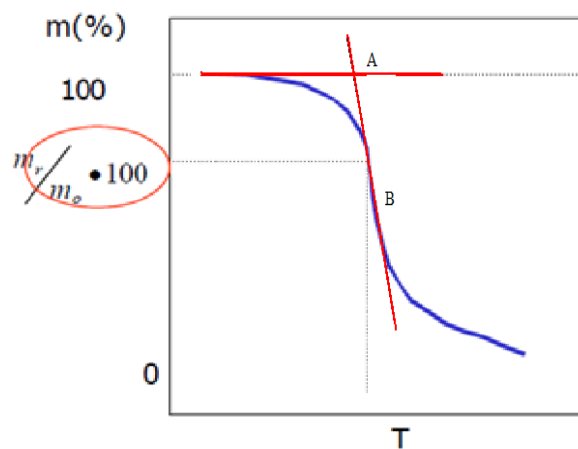


Figura 3.6 – Espectro de TGA com os pontos críticos da curva.

### 3.7.1 Condições Experimentais

Os ensaios de TGA foram realizados num equipamento Pyris 1 TGA entre os 40 °C e 800 °C a uma velocidade de 20 °C/min numa atmosfera de azoto.

## 3.8 Medidas da Constante Dielétrica

A capacidade de um condensador de placas paralelas é directamente proporcional à constante dielétrica real,  $\epsilon'$ , é descrita pela equação 3.13.

$$C = \epsilon' \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (3.13)$$

onde A é a área do eléctrodo, d a distância entre os eléctrodos e  $\epsilon'$  a constante dielétrica real.

A constante dielétrica total ( $\epsilon$ ) é uma propriedade do material que depende da frequência e temperatura [12] e é definida como uma função complexa:

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.14)$$

onde  $\epsilon''$  é a parte imaginária da constante dielétrica. A parte real pode ser definida como a razão entre a capacidade (C) de um condensador com um dielétrico e sem dielétrico entre as placas,  $C/C_0$ . A parte imaginária representa a energia média perdida pelo dielétrico na orientação dos dipolos. A constante dielétrica imaginária obtém-se por meio do factor de perdas,  $\tan \delta$ :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.15)$$

Como a amostra é uma fina película, de alguns micrómetros de espessura (entre 30 e 60  $\mu\text{m}$ ), e não condutora foi necessário depositar eléctrodos para formar um condensador de placas paralelas com o intuito de obter um eléctrodo com uma área fixa e com boa aderência ao compósito. Os eléctrodos depositados pela técnica de sputtering, são de alumínio e têm um diâmetro de 5 mm.

### 3.8.1 Condições Experimentais

As amostras foram medidas com o equipamento QuadTech 1920 Precision LRC Meter. As frequências variam entre 20 Hz e 1 MHz à temperatura e pressão ambiente. Na realização das medidas a voltagem aplicada é de 1 V.

## 3.9 Curvas I-V

As medidas I-V (Intensidade -Voltagem) são realizadas para obter a resistência das amostras, devendo estas obedecer à lei de Ohm no regime analisado.

As medidas são realizadas com a fonte picoamperímetro/corrente Keithley 487. As amostras são introduzidas numa gaiola de Faraday construída para anular os campos



eléctricos exteriores. Assim os campos eléctricos exteriores são anulados e as vibrações mecânicas podem ser atenuadas pela gaiola de Faraday.

As amostras são medidas a baixos potenciais e pela lei de Ohm,  $R = V/I$ , é retirado pelo declive da recta o valor da resistência. Para o compósito a resistividade vem como:

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad (3.16)$$

sendo  $A$  a área do eléctrodo e  $d$  a distancia entre eles, neste caso a espessura da amostra. A resistividade volúmica vem em  $\Omega.m$ .

### 3.9.1 Condições Experimentais

As amostras são medidas com o equipamento Keitley 487 Picoammeter/ Voltage Source no interior de uma gaiola de Faraday. Os eléctrodos depositados têm 5 mm de diâmetro e a espessura das amostras varia ente 30 e 60  $\mu m$ . A voltagem aplicada varia entre  $\pm 10$  V.

### 3.10 Ensaio de Rigidez Dieléctrica

A técnica de ensaio da rigidez dieléctrica é utilizada para determinar a tensão máxima que uma amostra suporta antes de criar um caminho condutor entre os eléctrodos e se tornar condutora.

É usada uma fonte de alta voltagem (Radiant PREMIER II ferroelectric tester LC [13]) e uma caixa de teflon isolada onde é colocada a amostra.

Através da fonte de alta voltagem e um picoamperímetro são fornecidos picos de voltagem e ao mesmo tempo é medida a corrente que atravessa a amostra à temperatura ambiente. Assim, escolhendo o tipo de programa a realizar para medir a amostra, obtemos um gráfico com a curva I-V da amostra até ela rebentar e fazer curto-circuito. Após esta medida determinamos a voltagem máxima suportada e o campo eléctrico suportado pela amostra.

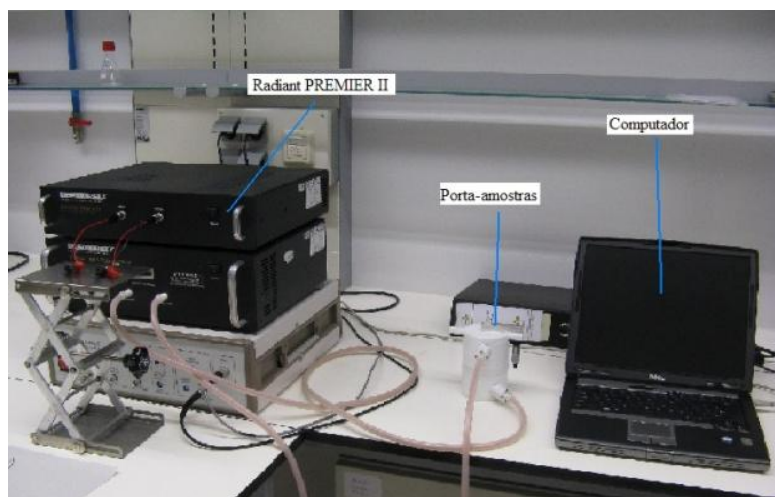


Figura 3.7- Montagem experimental para os ensaios de rigidez dielétrica.

### 3.10.1 Condições Experimentais

O equipamento usado é o Radiant PREMIER II ferroelectric tester LC. As amostras são sujeitas a uma voltagem desde os 0 V até 1000 V à temperatura ambiente. A espessura das amostras varia entre 30 e 60  $\mu\text{m}$  com um eléctrodo de 5 mm de diâmetro.

### Referências

- [1]- Baytubes – Fornecedora dos Nanotubos de Carbono. [Online] Consultado em 2 Abril de 2009  
(url:[http://www.baytubes.com/downloads/datasheet\\_baytubes\\_c\\_150\\_p.pdf](http://www.baytubes.com/downloads/datasheet_baytubes_c_150_p.pdf))
- [2]- J. F. Mano, S. Lanceros-Mendéz, A. M. Costa, V. H. Schmit, Journal of Macromolecular Science - Physics B40, 517 (2001)
- [3]- R. Gregorio Jr., M. Cestari, F. E. Bernardino, Journal of Materials Science, 31, pag 2925-2930 (1996)
- [4]- K. P. Menard, CRC Press, Boca Raton, Florida (1999)
- [5]- H. S. Nalwa, Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications, Marcel Dekker, Inc, Nova Iorque (1995)
- [6]- M. Cestari, R. Gregório Jr., Journal of Materials Science: Part B: Polymer Physics 32, 859 (1994)

- [7]- W. F. Smith, Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais, 3ª edição McGraw-Hill, Amadora (1998)
- [8]- Unicamp– DSIF. [Online] Consultado a 27 de Setembro de 2007  
(url: [http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/STM\\_AFM.pdf](http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/STM_AFM.pdf)).
- [9]- Universidade do Minho – Arauto – José Borges de Almeida. [Online] Consultado a 10 de Outubro de 2007  
(url: <http://www.arauto.uminho.pt/pessoas/bda/publications/spm.pdf>).
- [10]- J. O. Hill, Encyclopedia of Chemical Processing, pag 3017-3029, Taylor & Francis, Melbourne (2005)
- [11]- J. O. Hill, Encyclopedia of Chemical Processing, pag 699-706, Taylor & Francis, Melbourne (2005)
- [12]- S. O. Kasap, Principles of Electrical Engineering Materials and Devices. McGraw-Hill, Lisboa (2000)
- [13]- Ferrodevices. [Online] Consultado em 13 de Dezembro de 2008  
(url: [http://www.ferrodevices.com/Assets/Active\\_Downloads/NGSTesterSpecs.pdf](http://www.ferrodevices.com/Assets/Active_Downloads/NGSTesterSpecs.pdf))

## 4 Apresentação e Discussão de Resultados

A parte experimental desta tese foi iniciada com a preparação dos compósitos. Foi produzido o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF por solução e o compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF por estiramento uniaxial das amostras anteriores. O módulo de Young foi medido aquando da transformação mecânica do compósito da fase  $\alpha \rightarrow \beta$ , para uma deformação até 5%.

Por FTIR e DSC são analisadas a quantidade de fase  $\beta$  e a percentagem de cristalinidade nos compósitos. A degradação térmica dos compósitos foi determinada pela técnica TGA.

De seguida foram realizadas as medidas eléctricas, onde foram medidas a constante e as perdas dieléctricas em função da frequência e da concentração de MWCNT, a resistividade e a rigidez dieléctrica. Todos os ensaios são realizados à temperatura ambiente.

Através de SEM e AFM foram obtidas imagens da morfologia dos compósitos.

A seguir são mostrados e discutidos os resultados experimentais obtidos neste trabalho.

### 4.1 Análise da Quantidade de Fase

Pela técnica de FTIR foram medidos os compósitos MWCNT/PVDF nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  para as várias concentrações de MWCNT. Nas figuras 4.1 e 4.2 são apresentados os espectros de infravermelhos com indicação dos modos representativos das diferentes fases do polímero.

Com mais de 0.5% em massa de MWCNT os compósitos são muito condutores e não é possível realizar esta análise. Todas as concentrações usadas são em massa, exceptuando quando é referido algo em contrário.

O compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF (figura 4.1) é totalmente constituído por fase  $\alpha$ , uma vez que o compósito foi fundido a 220°C. Apresenta todos os picos característicos da fase  $\alpha$  polimérica (tabela 3.1). A introdução de MWCNT não faz alterar a fase polimérica presente no compósito.

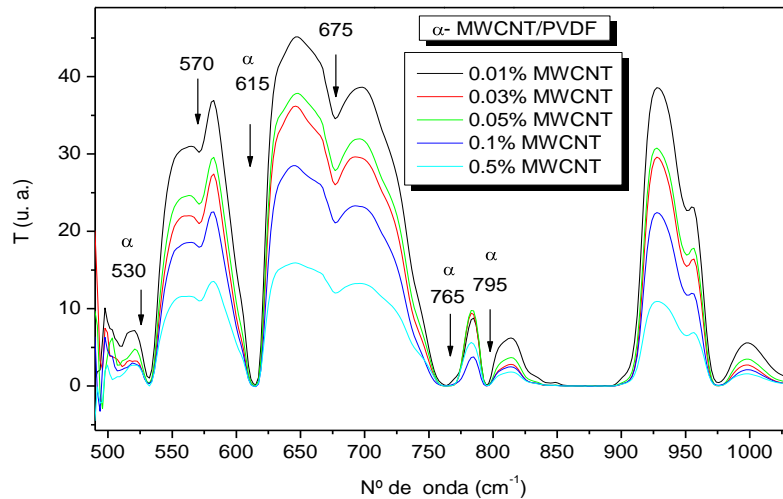


Figura 4.1- Espectro de FTIR para o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF para várias concentrações de MWCNT.

O compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF obtido por estiramento uniaxial a partir dos compósitos na fase  $\alpha$  apresenta todos os picos relacionados com a fase  $\alpha$  e também picos característicos da fase  $\beta$  ( $510\text{ cm}^{-1}$  e  $840\text{ cm}^{-1}$ ) (figura 4.2). A transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  não é completa, coexistindo ambas as fases neste compósito.

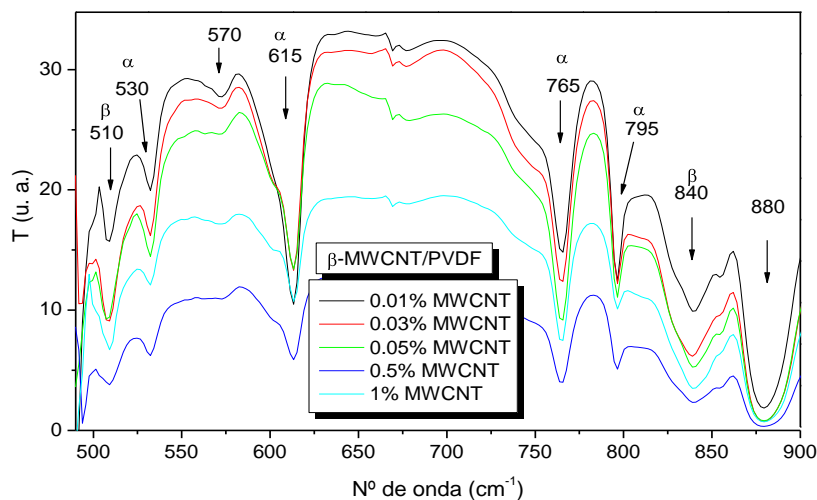


Figura 4.2- Espectro de FTIR para o compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF (R5 a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) para várias concentrações de MWCNT.

No compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF a quantidade de fase  $\alpha$  presente é menor, proporcional à área dos picos característicos da fase  $\alpha$ . Assim a fase  $\alpha$  diminui e aparece a fase  $\beta$  com a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  no compósito.

Na tabela 4.1 é mostrada a quantidade de fase  $\beta$  presente no compósito, calculada pela equação 3.9.

Tabela 4.1- Quantidade de fase beta presente no compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF.

Transformação de alfa $\rightarrow$ beta (R5)	
% MWCNT	Quantidade de fase beta (%)
0.01	57.4
0.03	60.7
0.05	54.9
0.5	55.3
1	60.4

Pela tabela 4.1 observamos que a percentagem de fase  $\beta$  no compósito varia ente 54.9% e 60.4%. Esta percentagem é relativamente baixa, pois uma quantidade de fase  $\beta$  próxima de 80% já foi medida no polímero [1]. Este processo é dependente da temperatura, a maximização do processo é com um estiramento de 400% e a uma temperatura de 80 °C, condições nas quais foram estirados os compósitos neste estudo. Estes resultados indicam que a presença de MWCNT influencia a transição de fase  $\alpha\rightarrow\beta$ , provavelmente devido à variação das propriedades mecânicas no compósito com a introdução de MWCNT.

## 4.2 Propriedades Mecânicas

Uma das propriedades mecânicas medidas para o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF foram as curvas tensão-deformação, a uma temperatura de 80 °C e uma velocidade de estiramento de 0.5 mm/min, realizadas no equipamento Minimat.

As curvas tensão-deformação do compósito para várias concentrações estiradas até 400% (R5) são apresentados na figura 4.3, onde vemos que o ponto de cedência do compósito não é linear com o aumenta da concentração de MWCNT inseridos.

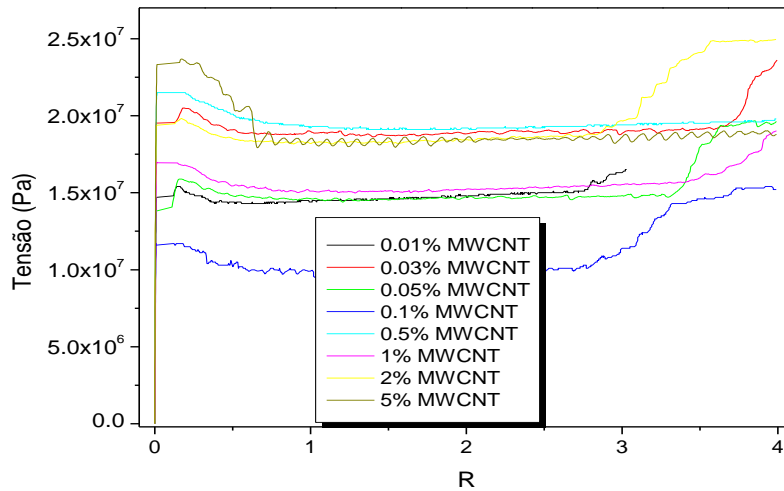


Figura 4.3- Curvas de tensão-deformação para o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF para várias concentrações de MWCNT até R5 (400%).

Partindo das curvas tensão-deformação foi calculado, segundo a equação 3.3, o módulo de Young.

O módulo de Young para o compósito na fase  $\alpha$  do polímero foi medido aquando da transformação de fase polimérica  $\alpha \rightarrow \beta$ . A figura 4.4 mostra o seu comportamento para as várias concentrações de MWCNT, calculado até uma de deformação de 5%, que está dentro do regime elástico do compósito.

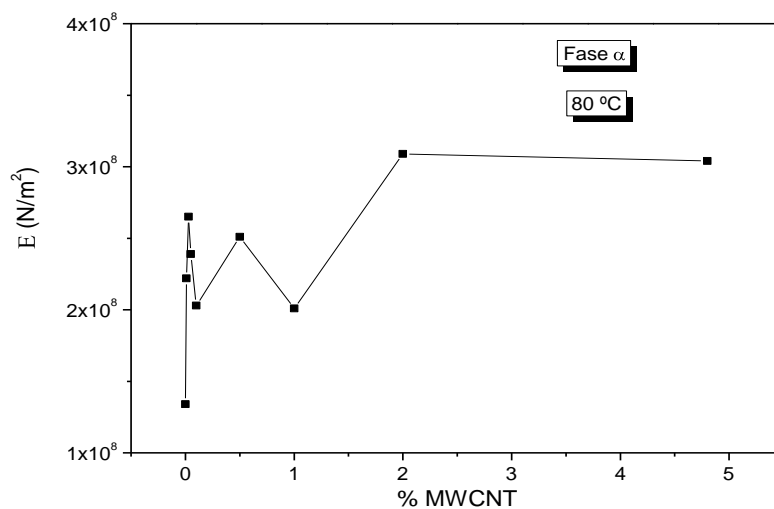


Figura 4.4- Módulo de Young do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF, a  $T= 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , calculado até 5% de deformação.

Na figura 4.4 verificamos que o módulo de Young aumenta em relação ao polímero mostrando o efeito de reforço dos MWCNT no compósito.

A colocação de MWCNT na matriz polimérica faz com que o compósito seja mecanicamente mais “forte” que o polímero, aumentando a sua resistência à tracção uniaxial.

### 4.3 Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas dos compósitos são analisadas por duas técnicas, DSC e TGA.

Pela técnica de calorimetria DSC são medidos os compósitos para as duas diferentes fases poliméricas ( $\alpha$  e  $\beta$  (R5)) e com 4.8% e 2% de peso de MWCNT, respectivamente. Foram escolhidos os compósitos com uma maior concentração de MWCNT para ver o efeito destes na matriz polimérica. Estes dois compósitos são comparados com o polímero também nestas duas fases poliméricas.

A figura 4.5 mostra o comportamento do compósito em função da temperatura.

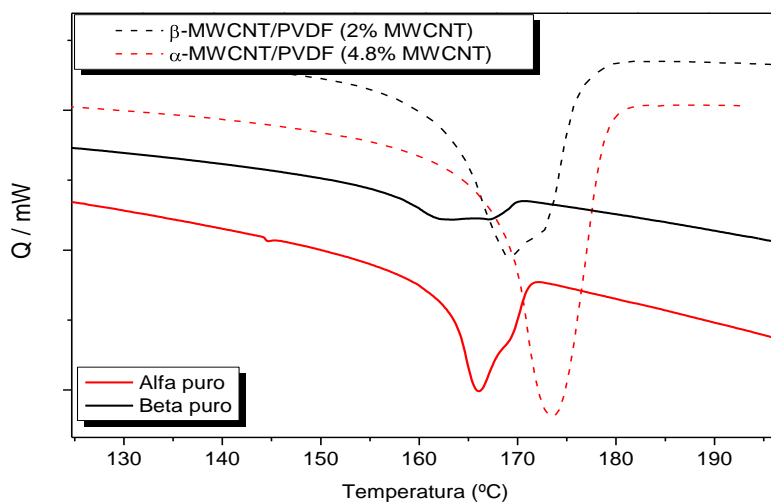


Figura 4.5- Curvas de DSC para o PVDF e compósito  $\alpha$ - e  $\beta$ -MWCNT/PVDF.

Na figura 4.5 vemos que nas duas fases poliméricas a temperatura de fusão do compósito acontece a maiores temperatura que para o polímero. Para o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF a temperatura de fusão acontece a cerca de 174 °C, sendo 8°C superior ao  $\alpha$ -PVDF e para a fase  $\beta$  a fusão do compósito a 170 °C, sendo superior ao polímero



cerca de 5 °C. Isto significa que a estabilidade térmica dos compósitos é maior que a do polímero para ambas as fases,  $\alpha$  e  $\beta$ .

Na tabela 4.2 podemos ver a entalpia e cristalinidade dos diferentes compósitos, calculada segundo a equação 3.12.

Tabela 4.2- Entalpia e respectivo grau de cristalinidade do polímero e compósito nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  com 4.8% e 2% de MWCNT respectivamente.

	$\Delta H$ (J/g)	$\Delta_{\text{crist}}$ (%)
$\alpha$ -PVDF	42.6	45.5
$\alpha$ -MWCNT/PVDF (4.8% MWCNT)	63.1	66.7
$\beta$ -PVDF	40.6	40.1
$\beta$ -MWCNT/PVDF (2% MWCNT)	48.5	46.7

O valor da cristalinidade aumenta para o compósito em relação ao polímero, mostrando assim que a introdução dos MWCNT actua como agente de nucleação no processo de cristalização [2]. O aumento, tanto da entalpia como da cristalinidade, para a fase  $\alpha$  é maior do que para a fase  $\beta$ .

Pela técnica de TGA foram analisados os compósitos nas duas fases do polímero. Nas figuras 4.6 e 4.7 e tabela 4.3 podemos ver o comportamento do compósito e o valor da temperatura à qual começa a perder massa ( $T_{\text{onset}}$ ) e temperatura de degradação máxima.

O comportamento do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF é mostrado na figura 4.6.

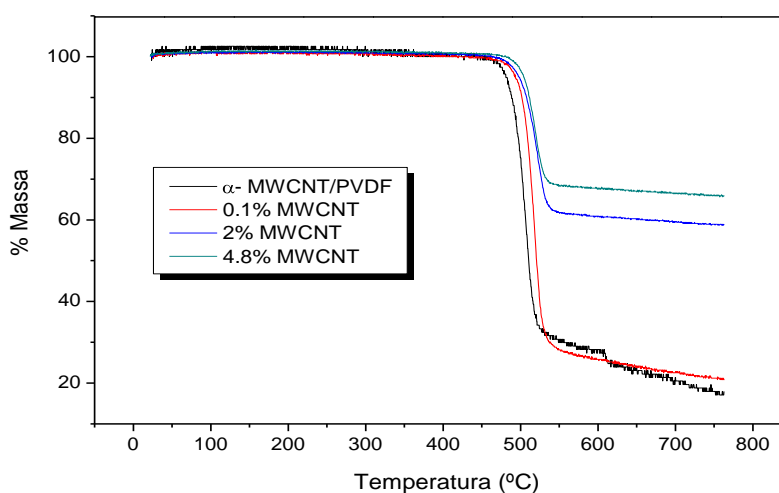


Figura 4.6- Análise de TGA para o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF em função da temperatura.

Os compósitos para as várias concentrações têm o  $T_{onset}$  similar e a massa residual aumenta para os compósitos com maior concentração de MWCNT.

O comportamento do compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF é mostrado na figura 4.7.

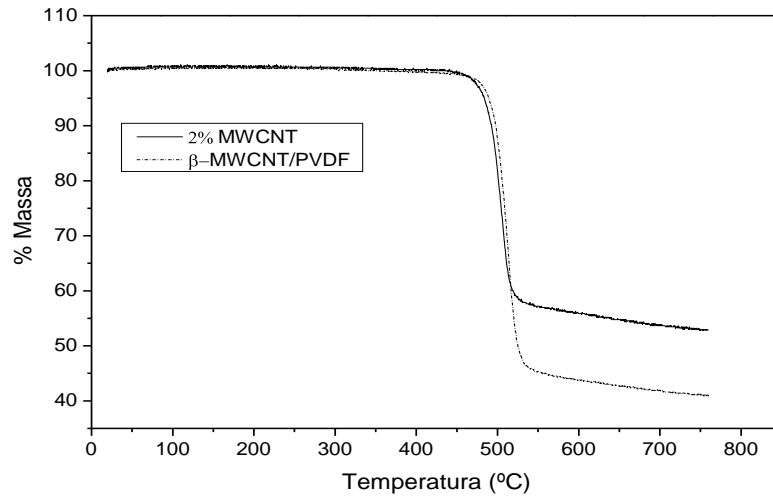


Figura 4.7- Análise de TGA para o compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF em função da temperatura.

O comportamento é similar ao compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF. A  $T_{onset}$  e a massa residual é similar em ambos os compósitos para a concentração de 2% de MWCNT.

Na tabela 4.3 vemos as propriedades térmicas dos compósitos, como a  $T_{onset}$  e temperatura máxima de degradação, calculadas como exemplificado na figura 3.6.

Tabela 4.3- Propriedades térmicas medidas por TGA nos compósitos  $\alpha$ - e  $\beta$ -MWCNT/PVDF.

	$T_{onset}$	Temperatura de degradação máxima
$\alpha$ -PVDF		
Sem CNT	502	518
0.1% CNT	502	518
2% CNT	501	516
4.8% CNT	499	518
$\beta$ -PVDF		
Sem CNT	502	517
2% CNT	498	517

Podemos observar que nem a fase polimérica nem a introdução de MWCNT influencia a degradação térmica dos compósitos.

A quantidade de massa residual deve-se ao facto de degradação incompleta dos MWCNT, para a gama de temperaturas medida [3].

## 4.4 Propriedades Dielétricas

Neste ponto são apresentadas as propriedades eléctricas do compósito: constante dielétrica, perdas dielétricas, resistividade e rigidez dielétrica.

### 4.4.1 Constante e Perdas Dielétricas

A constante e perdas dielétricas foram medidas no compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF numa área de cerca de 6x6 cm de área onde eram depositados entre 10 e 15 eléctrodos (em volume) de 5 mm de diâmetro (figura 4.8). Foram medidas área grande (cerca de 1/3 da área total do compósito) para analisar a homogeneidade do compósito.

Para o compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF (R5) (figura 4.9) foi medido num eléctrodo.



Figura 4.8- Compósito  $\alpha$ -PVDF/MWCNT com os vários eléctrodos.



Figura 4.9- Compósito  $\beta$ -PVDF/MWCNT (R5) com o eléctrodo.

A constante dielétrica do compósito na fase  $\alpha$  e  $\beta$  polimérica em função da frequência são mostradas nas figuras 4.10 e 4.11, calculada a partir da equação 3.13. Todas as medidas são realizadas à temperatura ambiente.

A constante dielétrica em função da frequência para várias concentrações é mostrada na figura 4.10.

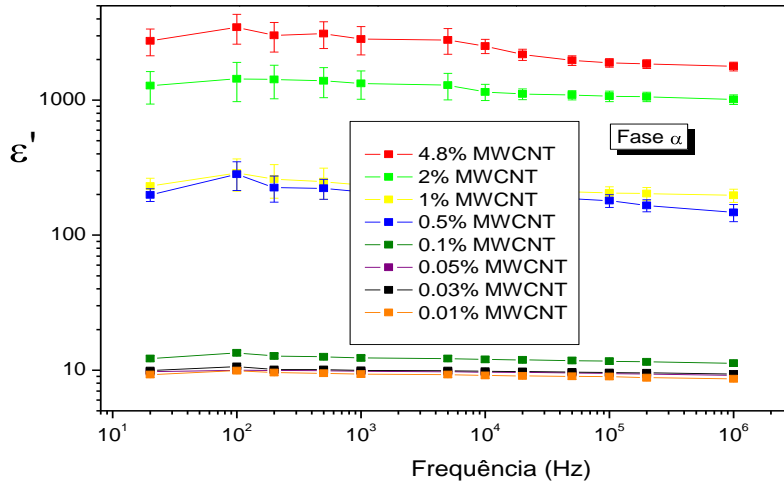


Figura 4.10- Constante dielétrica do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF em função da frequência.

O comportamento da constante dielétrica em função da frequência é similar para o compósito com diferentes concentrações na fase  $\alpha$ , e o valor desta aumenta com o aumento da concentração de MWCNT, atingindo um valor próximo de  $\epsilon' \approx 3000$  no compósito com 4.8% de MWCNT. Para as concentrações mais baixas (até 0.1%) a constante dielétrica do compósito tem um valor próximo do polímero (figura 4.12).

Como os valores do desvio padrão em relação ao valor médio da constante dielétrica são relativamente pequenos podemos dizer que o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF é homogêneo. O compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF também é homogêneo pois é obtido a partir deste.

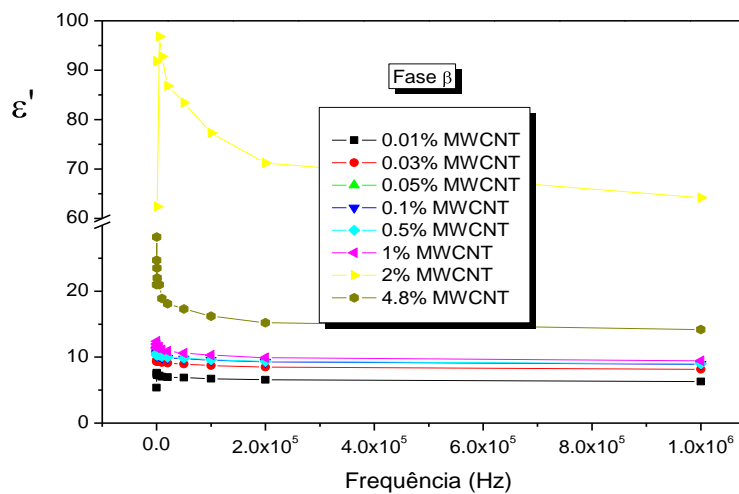


Figura 4.11- Constante dielétrica do compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF em função da frequência.

Os valores da constante dielétrica são significativamente mais baixos que na fase  $\alpha$ . Como a constante dielétrica, para o polímero, é maior para a fase  $\beta$  do que a fase  $\alpha$ , não seria esperado um valor tão baixo para o compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF. O processo de estiramento do compósito produz rearranjos nos MWCNT responsável pela menor constante dielétrica.

O valor da constante dielétrica é menor para 4.8% do que 2% de MWCNT e a justificação pode ser que o compósito com maior concentração nesta fase polimérica já tenha passado o limite de percolação (como acontece nas figuras 2.1, 2.3 e 2.4) e então o valor da constante dielétrica diminui para 4.8% de MWCNT (figura 4.13).

A constante dielétrica do compósito para a frequência de 1 KHz em função da concentração de MWCNT para a fase  $\alpha$  é mostrada na figura 4.12.

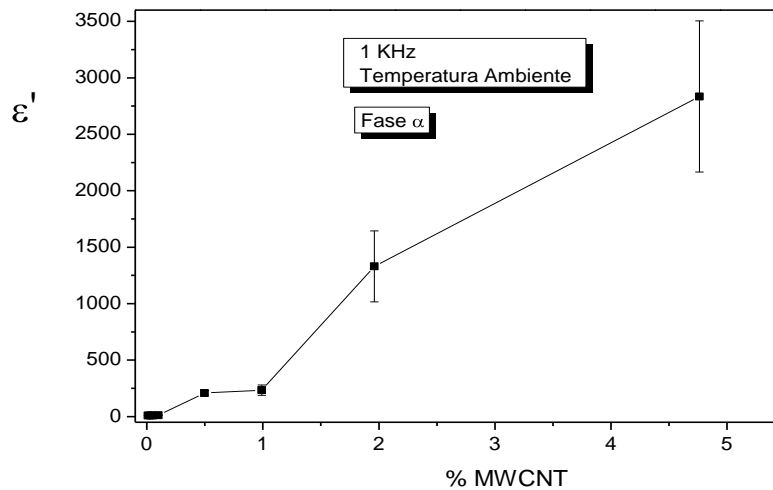


Figura 4.12- Constante dielétrica do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF em função da concentração de MWCNT, medidas à temperatura ambiente e frequência de 1 KHz.

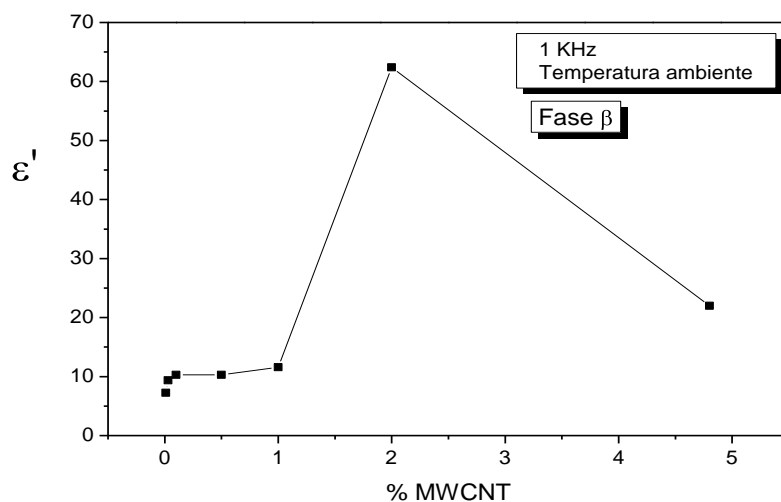


Figura 4.13- Constante dielétrica do compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF em função da concentração de MWCNT, medidas à temperatura ambiente e frequência de 1 KHz.

Para o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF a constante dielétrica é bastante superior ( $\epsilon' \approx 3000$  e  $\epsilon' \approx 1300$  respectivamente para 4.8% e 2% de MWCNT) que para o compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF ( $\epsilon' \approx 60$  com 2% de MWCNT). Para a mesma concentração (2% MWCNT) no compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF a constante dielétrica é cerca de 20 vezes superior que no compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF.

Para o compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF vemos que a constante dielétrica diminui a partir de 2% de MWCNT. A partir desta concentração o compósito torna-se condutor, o que não acontece no compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF. Uma possível explicação é que com a orientação das cadeias poliméricas na transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  os MWCNT também se orientam (na direção da tração) juntamente com as cadeias. Com o aumento da concentração a probabilidade de os MWCNT se tocarem entre si também aumenta e o então rácio entre o comprimento e o diâmetro aumenta significativamente (uma vez que aumenta o comprimento sem alterar o diâmetro). Assim com o aumento do coeficiente comprimento/diâmetro a concentração para o limite de percolação diminui (como vemos na figura 4.14 [4]) e o compósito “torna-se” condutor com uma menor concentração de MWCNT. Para o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF não se verifica uma vez que não existe alinhamento, os MWCNT estão aleatoriamente dispersos no PVDF.

O limite de percolação em função do coeficiente comprimento/diâmetro para simulações teóricas e resultados experimentais é mostrado na figura 4.14.

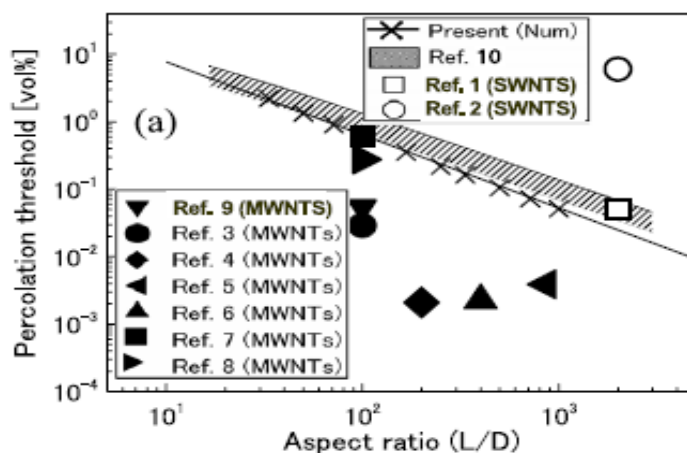


Figura 4.14- Variação do limite de percolação com o coeficiente comprimento/diâmetro [4].

As perdas dielétricas ( $\text{tg } \delta$ ) no compósito, calculadas pela equação 3.15, em função da frequência para várias concentrações de MWCNT em ambas as fases do polímero são mostradas nas figuras 4.15 e 4.16.

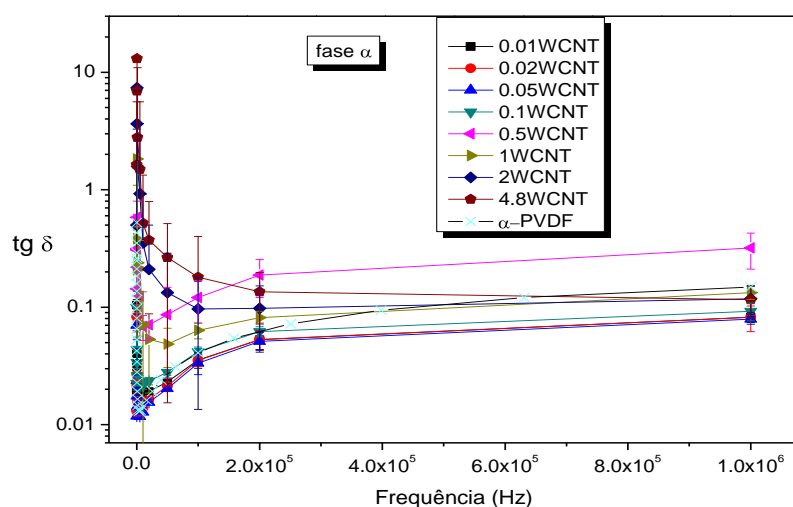


Figura 4.15- Perdas dielétricas do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF para várias concentrações de MWCNT em função da frequência.

Na figura 4.15 a  $\text{tg } \delta$  tem um comportamento e valores similares para o compósito e polímero em função da frequência. A  $\text{tg } \delta$  tem maiores valores para baixas frequências, tendo um mínimo e estabilizando para altas frequências. O valor da  $\text{tg } \delta$  aumenta com a inclusão de MWCNT.

No compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF as perdas dielétricas são mostradas na figura 4.16.

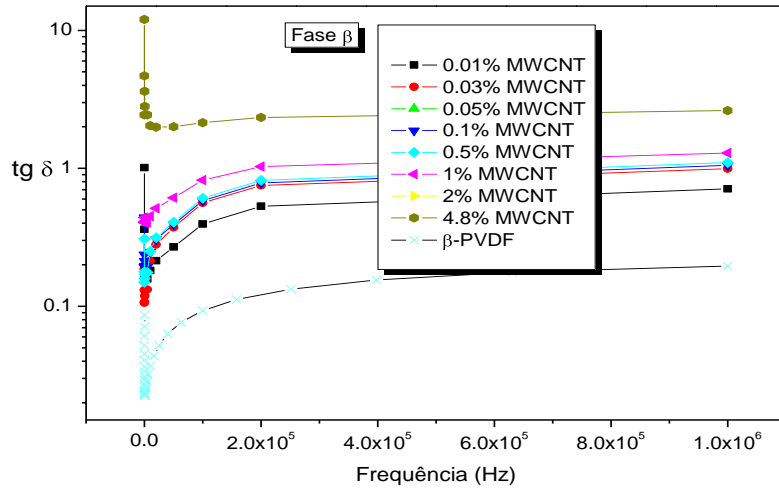


Figura 4.16- Perdas dielétricas do compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF para várias concentrações de MWCNT em função da frequência.

O comportamento da  $tg \delta$  no compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF é similar ao comportamento do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF. Para todas as concentrações de MWCNT o valor da  $tg \delta$  é maior que a  $tg \delta$  do polímero.

As perdas dielétricas para várias concentrações de MWCNT à frequência de 1 KHz para o compósito na fase  $\alpha$  têm o comportamento mostrado pela figura 4.17.

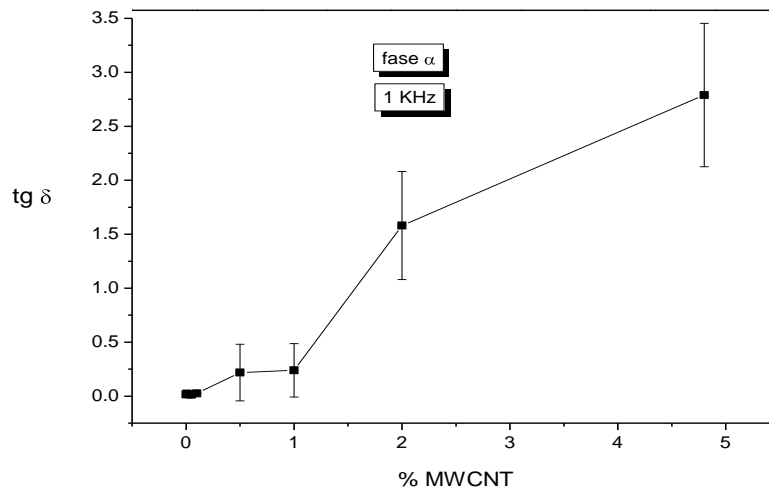


Figura 4.17- Perdas dielétricas do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF para várias concentrações de MWCNT medidas à frequência de 1 KHz.



Para o compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF as perdas dielétricas em função da concentração de MWCNT são mostradas na figura 4.18.

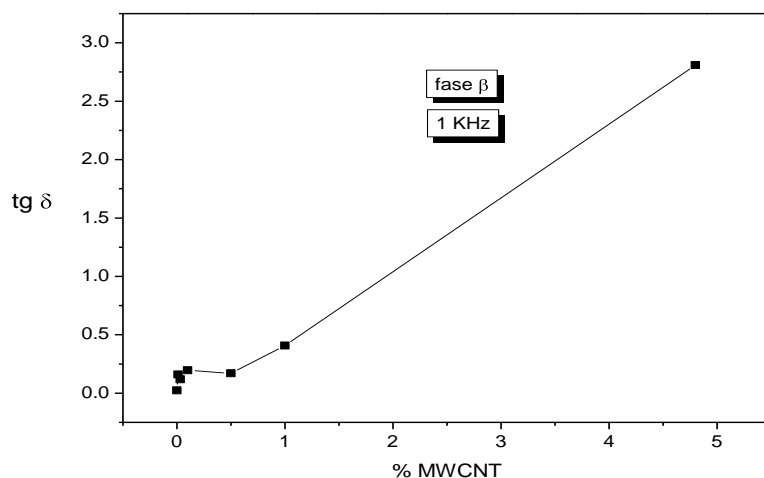


Figura 4.18- Perdas dielétricas do compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF para várias concentrações de MWCNT, medidas à frequência de 1 KHz.

Podemos ver que o comportamento das perdas dielétricas é similar para os dois compósitos – aumentam com a concentração de MWCNT linearmente.

A tendência das perdas dielétricas é também similar à constante dielétrica para os compósitos. Para baixas concentrações de MWCNT as perdas são similares ao polímero e aumentam significativamente para as mais altas concentrações de MWCNT no compósito. Assim com o aumento da constante dielétrica também temos um aumento das perdas dielétricas no compósito, mas numa proporção muito inferior.

Daqui em diante vamos analisar os resultados apenas no compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF por apresentar melhores propriedades dielétricas.

Devido ao grande aumento da constante dielétrica no compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF e de forma a procurar a origem deste fenómeno foram realizadas diferentes experiencias usando diferentes nanotubos de carbono: de parede dupla (com a sigla DWCNT do inglês double walled carbon nanotube) e parede múltipla (MWCNT) ambos da empresa NanoAmor. Após o mesmo processo de preparação dos compósitos foi medida a constante dielétrica. As propriedades dos diferentes nanotubos são mostradas na tabela 4.4 [5, 6].

Tabela 4.4- Propriedades dos diferentes nanotubos de carbono.

	Tipo de Nanotubo	Comprimento/ Diâmetro/ AR	Densidade (Kg.m <sup>-3</sup> )
Baytubes	MWCNT	>1µm/ ~13 nm/ >100	130-150
NanoAmor	MWCNT	10- 30 µm/ < 8 nm/ ~2000	50
	DWCNT	5-15 µm/ < 5 nm/ ~1000	120-140

Na tabela 4.4 vemos que os MWCNT da Baytubes pode ter um menor coeficiente comprimento/diâmetro devido a ter um maior diâmetro. A densidade dos MWCNT da NanoAmor é menor que as restantes.

A constante dielétrica em função da frequência para diferentes nanotubos de carbono é mostrada na figura 4.19.

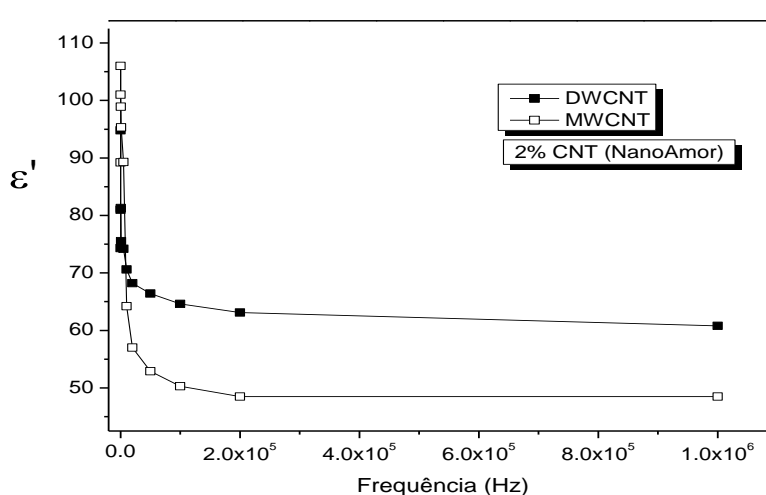


Figura 4.19- Constante dielétrica em função da frequência para o composto α-CNT/PVDF para dois tipos de nanotubos de carbono.

A constante dielétrica do composto α-MWCNT/PVDF com estes nanotubos de carbono têm um comportamento similar aos anteriores compósitos e o valor desta é bastante superior em relação ao polímero ( $\epsilon' \approx 6-8$  na fase  $\alpha$ ) mas tem um valor bastante inferior aos compósitos anteriores (os MWCNT da Baytubes) (figura 4.20). O valor da constante dielétrica no compósito, para 1 kHz com 2% de MWCNT é  $\epsilon' = 95$  e  $\epsilon'' = 75$  para MWCNT e DWCNT respectivamente. Para os MWCNT da Baytubes valor da constante dielétrica com 2% de MWCNT é de  $\epsilon' \sim 1300$ . A diferença do valor da constante dielétrica é significativa usando diferentes tipos de nanotubos de carbono. Destas experiencias de depreende que uma explicação da elevada constante dielétrica está nas características dos nanotubos de carbono usados. O valor da constante

dielétrica em função da frequência para os diferentes nanotubos de carbono é mostrado na figura 4.20.

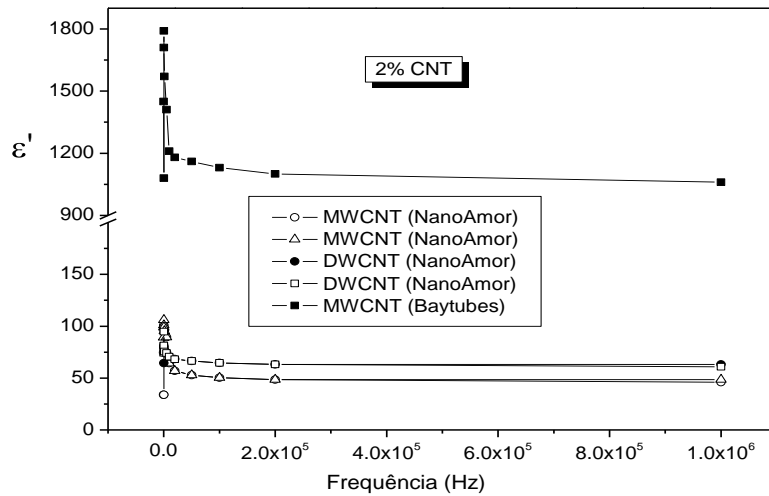


Figura 4.20- Comparação do valor da constante dielétrica em função da frequência para diferentes tipos de CNT com o mesmo processo de preparação do compósito  $\alpha$ - CNT /PVDF.

Agora usando os nanotubos iniciais (MWCNT da Baytubes) e fazendo variar o método de preparação em 2 passos foram medidas a constante dielétrica e factor de perdas.

1º Passo- Usando corona e fazendo variar a utilização de tolueno

A figura 4.2 mostra constante dielétrica em função da frequência com diferentes métodos de preparação do compósito.

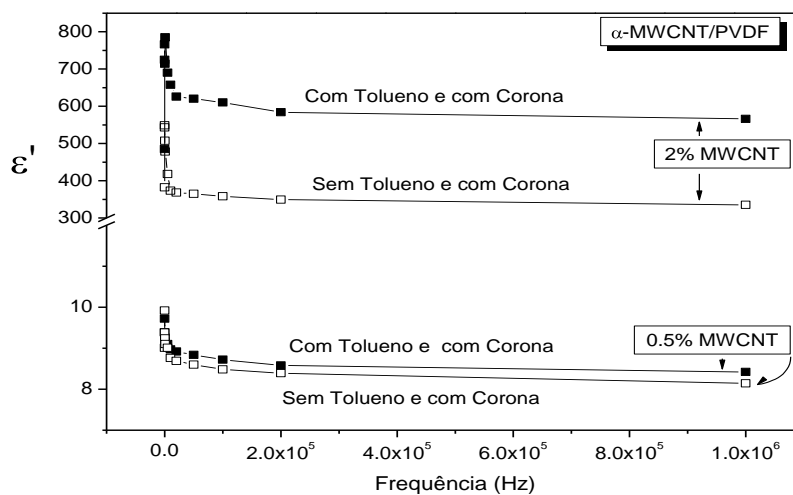


Figura 4.21- Constante dielétrica do compósito para diferentes concentrações de MWCNT e métodos de preparação do compósito.

A constante dielétrica é inferior quando não é utilizado o tolueno para ambas as concentrações. A constante dielétrica diminui para cerca de metade na concentração de 2% de MWCNT. Para a concentração de 0.5% de MWCNT a variação é menor, mas a constante dielétrica também é muito próxima da do polímero para esta concentração.

Podemos concluir que o tolueno no processo de preparação dos compósitos faz com que sejam maiores os valores da constante dielétrica, uma vez que melhora a dispersão dos MWCNT no compósito. O tolueno desagrega os MWCNT antes destes serem inseridos com o polímero e faz com que o compósito seja mais homogêneo.

As perdas dielétricas do compósito para as duas concentrações dão valores muito similares para os diferentes métodos de preparação, como se vê na figura 4.22.

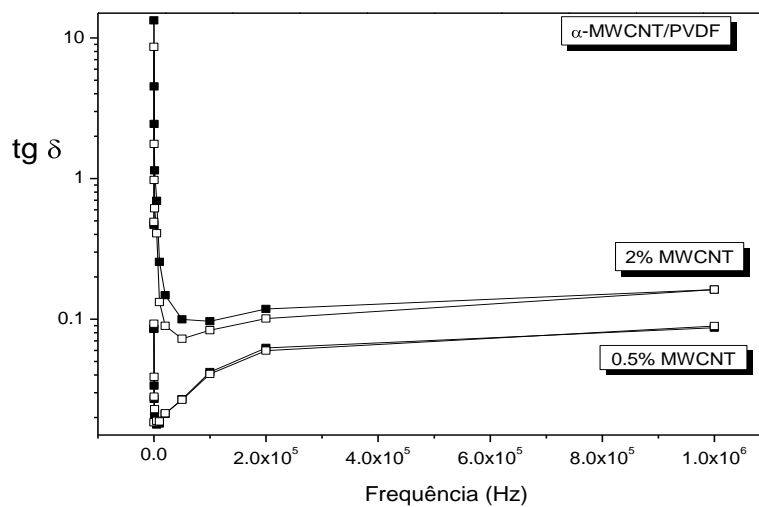


Figura 4.22- Perdas dielétricas para o compósito com diferentes concentrações de MWCNT e métodos de preparação.

O tolueno no processo de preparação aumenta o valor da constante dielétrica mas nas perdas dielétricas não tem uma influência significativa, estas não variam com o diferente método de preparação. As perdas dielétricas continuam com valores próximos das perdas dielétricas do polímero.

2º Passo- Não usando corona e fazendo variar a inclusão de tolueno

Na figura 4.23 mostra a constante dielétrica em função da frequência para diferentes métodos de preparação do compósito.

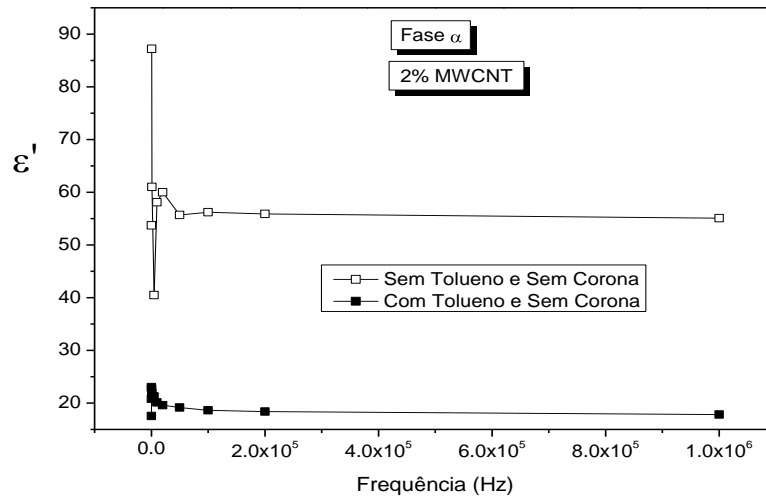


Figura 4.23- Constante dielétrica do compósito para diferentes métodos de preparação (sem corona e com e sem tolueno).

Não usando tolueno a constante dielétrica tem maiores valores sem usar corona, mas a constante dielétrica é muito menor em comparação com o uso de corona.

É interessante ver que, para a mesma concentração, para métodos de preparação diferentes temos valores de constante dielétrica que variam desde valores muito próximos da constante dielétrica do polímero ( $\epsilon' \sim 10$ ) a valores de  $\epsilon' \sim 1300$  (com tolueno e corona), pela figura 4.23 e 4.10. O método de preparação dos compósitos influencia em grande medida as propriedades dielétricas do compósito.

Paralelamente ao trabalho prático foi desenvolvido um modelo numérico. Este tem como base a aproximação electrostática e a teoria dos Grafos [7]. A aproximação electrostática é usada para calcular capacidade entre um par de nanotubos e a teoria dos grafos para representar uma rede de condensadores ou seja uma rede nanotubos dispersos numa matriz. Através do mapeamento nanotubo/vértice e linha/capacidade entre dois nanotubos é possível calcular a constante dielétrica e rigidez dielétrica do compósito. O modelo baseia-se em nanotubos aleatoriamente dispersos na matriz de PVDF.

Para comparação dos resultados teóricos com os experimentais temos a figura 4.24. É possível ver que ambos os resultados têm o mesmo comportamento, embora para maiores concentrações de MWCNT os resultados experimentais tenham maiores valores para a constante dielétrica. Os erros são maiores para a parte teórica porque o modelo é simulado com um número pequeno de nanotubos (cerca de 50) e os nanotubos

na parte teórica têm sempre o mesmo coeficiente comprimento/diâmetro e experimentalmente isso não acontece.

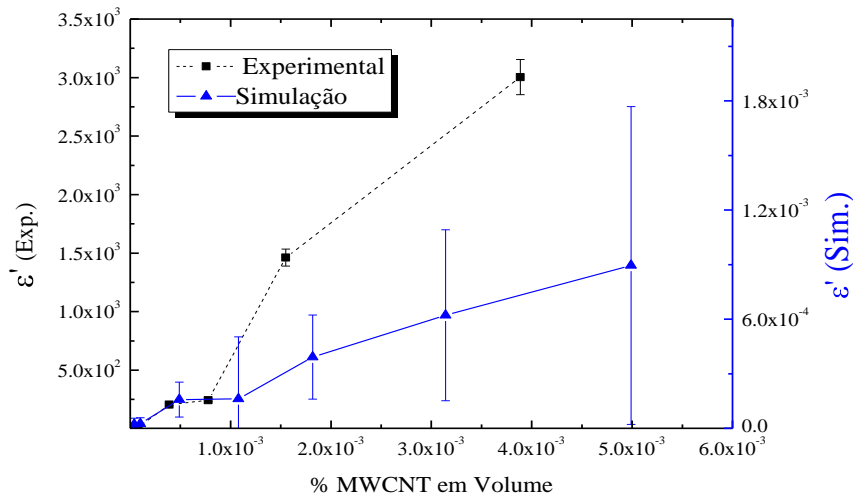


Figura 4.24- Resultados teóricos e experimentais para a constante dielétrica em função da concentração de MWCNT em volume [5].

Os valores ajustados para a equação 2.1 são apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5- Valores para o limite de percolação e expoente supercondutor.

	s	AR	Limite de Percolação	Pureza
Experimental	0.22	> 100 (sem corona)	~2%	>95 %
Teórico	0.29	~10		

Pela tabela 4.5 vemos que o valor teórico e o experimental para o expoente crítico para a constante dielétrica é próximo e o limite de percolação ajustado é próximo de 2% de MWCNT. Do modelo teórico se depreende que o AR dos MWCNT é mais de 10 vezes menor no compósito do que o valor fornecido pela empresa. O método de corona fractura os MWCNT pelos defeitos, ficando estes muito mais curtos, uma vez que o diâmetro permanece inalterado.

#### 4.4.2 Curvas I-V

No compósito foram medidas curvas de intensidade de corrente-voltagem (I-V) para determinar se, na gama de corrente medida, o compósito é um condutor Ohmico e determinar o valor da condutividade. Pela figura 4.25 podemos ver exemplos das curvas I-V no compósito para várias concentrações.

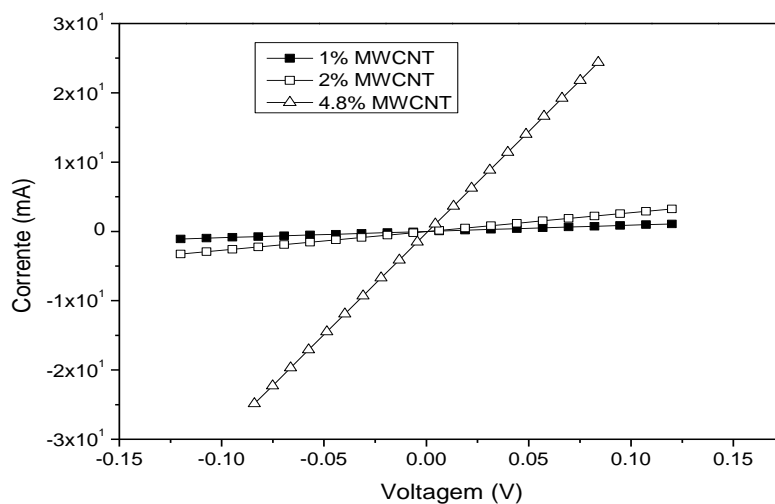


Figura 4.25- Curvas I-V para o compósito para várias concentrações.

Podemos ver uma curva I-V dos compósitos pela figura 4.25.

A condutividade do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF, calculado pela equação 3.16, é dada pela figura 4.26.

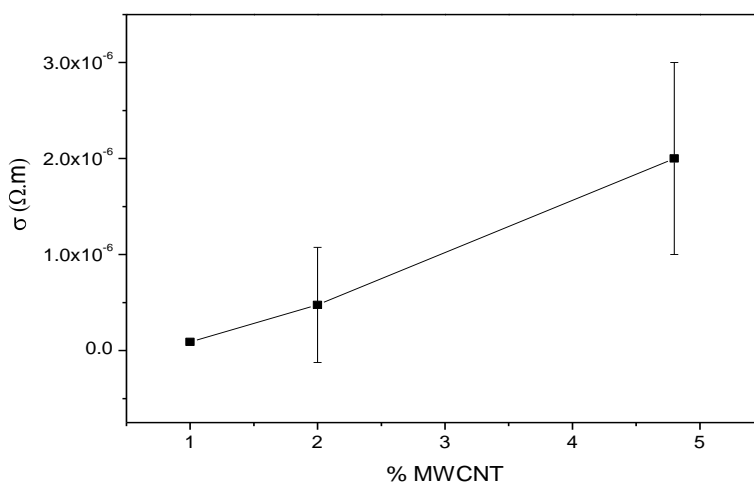


Figura 4.26- Valores da condutividade eléctrica em função da concentração de MWCNT para o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF.

Vemos que a condutividade no compósito aumenta com o aumento da concentração de MWCNT. Para baixas quantidades de MWCNT o compósito é isolador com uma condutividade superior a  $10^{-13} \Omega.m$ .

### 4.4.3 Ensaios de Rigidez Dielétrica

No compósito  $\alpha$ -PVDF/MWCNT foi medido para várias concentrações a rigidez dielétrica para ver o ponto máximo de ruptura em função da voltagem aplicada.

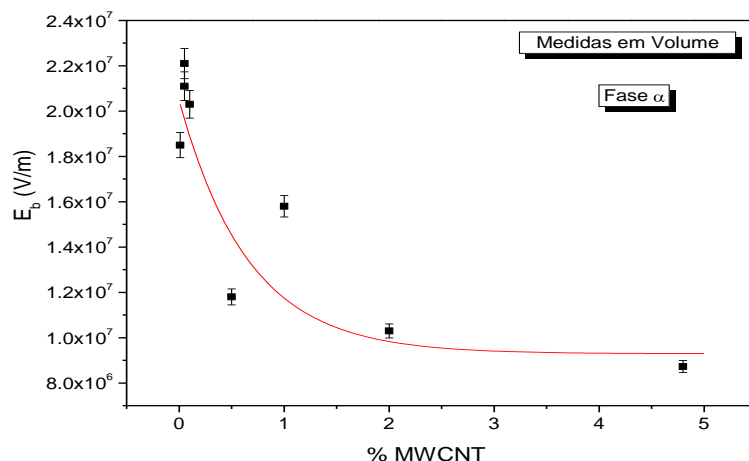


Figura 4.27- Campo eléctrico de ruptura para várias concentrações de MWCNT para o compósito  $\alpha$ -PVDF/MWCNT.

Vemos que o campo eléctrico suportado pelo compósito que mede a rigidez dielétrica tem um comportamento de decaimento exponencial, ou seja, com o aumento da concentração de MWCNT o campo dielétrico máximo diminui exponencialmente.

Com o modelo teórico desenvolvido também se pode calcular a rigidez dielétrica no compósito [7].

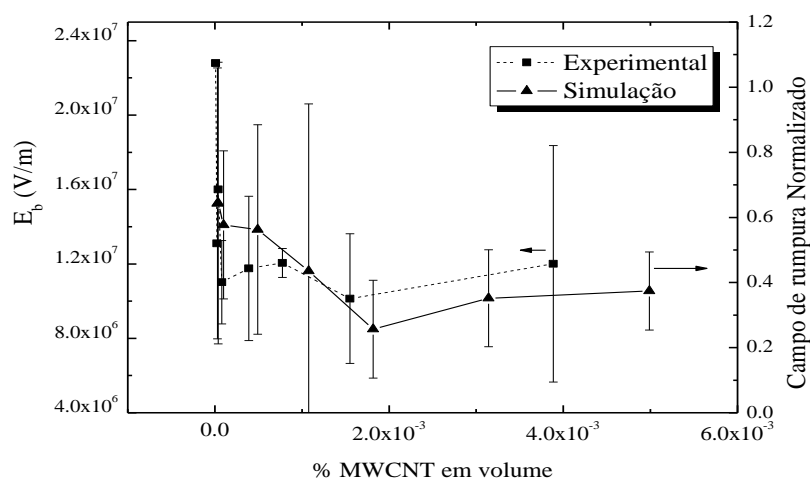


Figura 4.28- Dados experimentais e teóricos para a ruptura dielétrica do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF [7].



Vemos na figura 4.28 que o comportamento dos resultados experimentais e os valores do modelo teórico é similar e diminui com o aumento da concentração de MWCNT. Assim temos um acordo entre os resultados experimentais e teóricos para a constante e rigidez dielétrica, querendo dizer que o coeficiente comprimento/diâmetro dos MWCNT diminui de  $AR > 100$  para  $AR \sim 10$  e o compósito é homogêneo tendo os MWCNT uma dispersão é aleatória na matriz de PVDF.

#### 4.5 Propriedades Morfológicas do Compósito

Para observar a microestrutura do PVDF e os MWCNT o compósito foi analisado pela técnica de SEM. Pela figura 4.29 podemos observar a estrutura esferulítica do polímero e pelas figuras 4.30 e 4.31 podemos ver o compósito em superfície e corte.

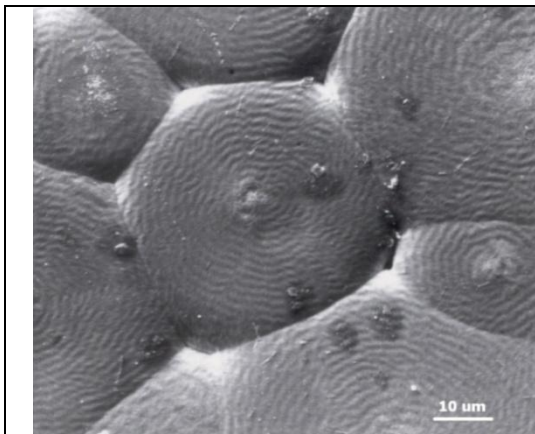


Figura 4.29- Topologia em superfície das esferulites do PVDF na fase  $\alpha$  [1].

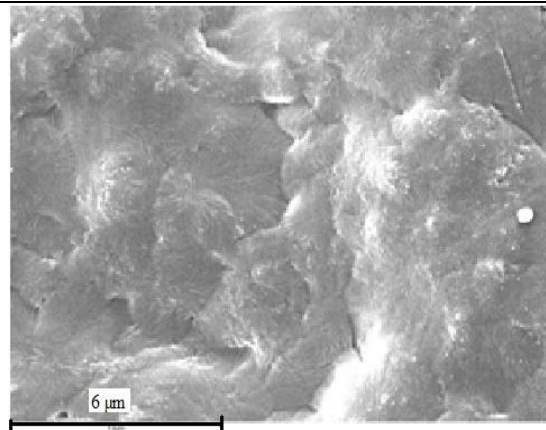


Figura 4.30- Imagem em superfície do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF.

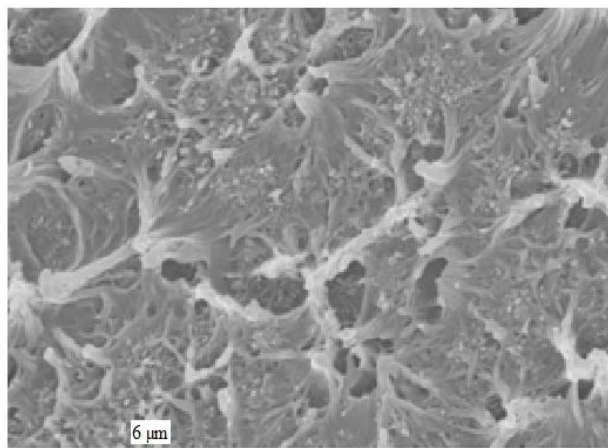


Figura 4.31- Imagem de perfil (em corte) do compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF.

É possível observar que o compósito na fase  $\alpha$  não tem a mesma estrutura esferulítica que o polímero (observação entre as figuras 4.29 e 4.30) embora apresente alguns contornos esferulíticos. Não se observam os MWCNT no compósito e assim podemos dizer que os MWCNT não têm o comprimento inicial (dado pela Baytubes) uma vez que em nenhuma imagem de SEM são observados. O que quer dizer que o processo de preparação das amostras partiu os MWCNT (o processo de corona) e os deixou com um comprimento bastante menor, o que também está de acordo com as conclusões tiradas do modelo teórico [7].

Como pela técnica de SEM não foi possível observar os MWCNT foi então utilizada a técnica de AFM. Através desta técnica é possível observar (numa área de  $1.3 \times 1.3 \mu\text{m}$ ) nanotubos de carbono no compósito. Foram obtidas imagens do compósito em modo de contacto e eléctrico, e apenas pelo último modo e no compósito com 4.8% de MWCNT é possível observá-los. Pelas figuras de 4.32 a 4.37 podemos dizer que os MWCNT são quebrados pelo método de preparação. O comprimento dos MWCNT utilizados é de alguns micrómetros mas não são observados tanto pela técnica de SEM como AFM. Assim sendo podemos dizer que os MWCNT são quebrados pelo processo de corona sujeitos a uma voltagem de 25 kV durante 30 minutos. Isto também é verificado com o ajuste do modelo teórico com um  $AR \sim 10$ .

Podemos dizer que em modo de contacto (figuras 4.32 e 4.33) não se observam MWCNT no compósito (nem bi- nem tridimensionalmente). Em modo eléctrico é possível observar MWCNT que tem ou 30 nm ou 50 nm de comprimento (dependendo se considera-mos o iato de corrente entre os 60 e 80 nm são ou não pertencentes ao MWCNT) (figura 4.36). Com este comprimento, este MWCNT fica com um  $AR \sim 5$ , o que está mais de acordo com os resultados obtidos, embora mais pequeno mas é apenas um MWCNT. Ainda deverão ser realizadas experiências complementares para verificar esta conclusão.

Pela figura 4.37 vemos uma curva I-V realizada sobre o MWCNT onde a corrente varia entre -10 nA e 5 nA com o potencial a variar entre  $\pm 1$  V.

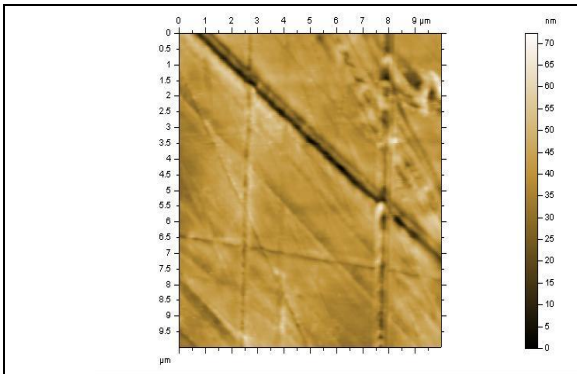


Figura 4.32- Imagem bidimensional do compósito com 4.8% de MWCNT.

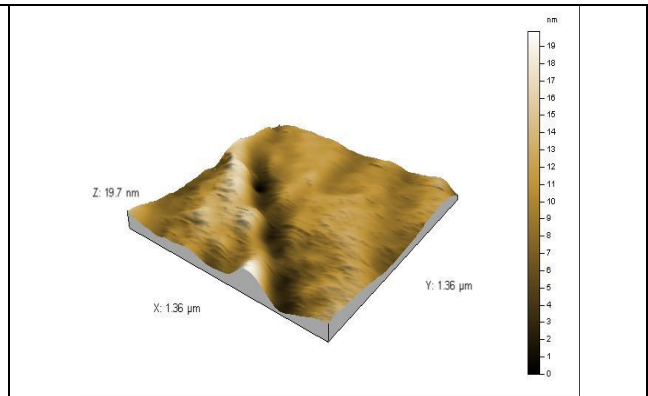


Figura 4.33- Imagem tridimensional do compósito com 4.8% de MWCNT.

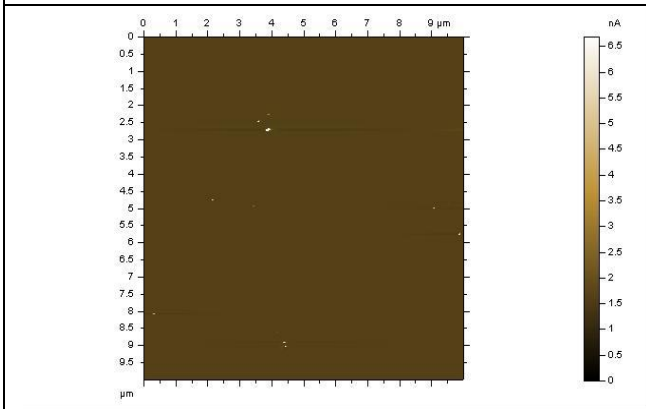


Figura 4.34- Imagem em modo eléctrico (de 10x10  $\mu\text{m}$ ) do compósito com 4.8% de MWCNT.

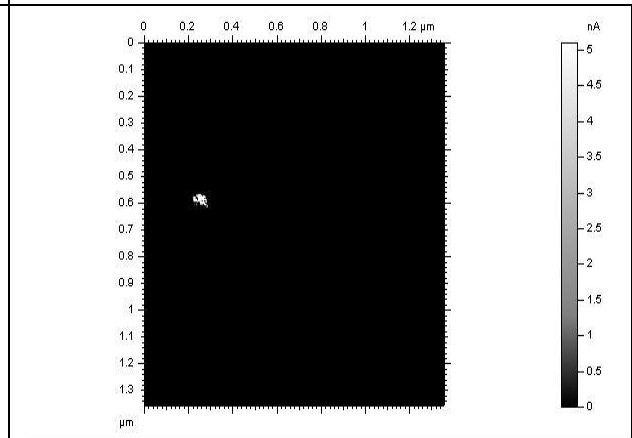


Figura 4.35- Imagem em modo eléctrico (de 1.3x1.3  $\mu\text{m}$ ) do compósito com 4.8% de MWCNT.

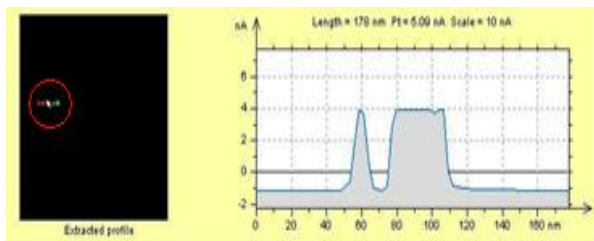


Figura 4.36- Gráfico do varrimento do compósito em modo eléctrico sobre o ponto assinalado.



Figura 4.37- Curva I-V no compósito sobre o MWCNT assinalado (no eixo dos xx é o potencial em Volts e no eixo dos yy é a corrente em nA).

## Referências

- [1]- V. Sencadas , Influência das Condições de Processamento na Morfologia e Fases Cristalinas do PVDF e nas Transições de Fase do Copolímero P(VDF-TrFE), Tese de Mestrado, Universidade do Minho (2007)
- [2]- D. Miranda, V. Sencadas, A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, J. L. G. Ribelles, S. Lanceros-Mendez, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol 9, nº 5 (2009)
- [3]- J. Li, L. Tong, Z. Fang, A. Gu, Z. Xu, Polymer Degradation and Stability, vol 91 (2006)
- [4]- N. Hu, Z. Masuda, C. Yan, G. Yamamoto, H. Fukunaga e T. Hashida, Nanotechnology 19 215701 (2008)
- [5]- Baytubes– Fornecedora dos Nanotubos de Carbono. [Online] Consultado em 2 Abril de 2009  
(url:[http://www.baytubes.com/downloads/datasheet\\_baytubes\\_c\\_150\\_p.pdf](http://www.baytubes.com/downloads/datasheet_baytubes_c_150_p.pdf))
- [6]- NanoAmor– Fornecedora dos Nanotubos de Carbono. [Online] Consultado em 2 Abril de 2009 (url: [http://www.nanoamor.com/\\_\\_carbon\\_nanotubes\\_and\\_nanofibers](http://www.nanoamor.com/__carbon_nanotubes_and_nanofibers))
- [7]- R. Simões, J. Silva, R. Vaia, V. Sencadas, P. Costa, J. Gomes, S. Lanceros-Méndez, Nanotechnology, vol 20 (2009)

## Conclusão

Esta tese teve como objectivo estudar as propriedades mecânicas, térmicas e eléctricas dos compósitos  $\alpha$ - e  $\beta$ -MWCNT/PVDF processados após dispersão em tolueno e aplicada uma descarga em corona. As principais conclusões são apresentadas nos seguintes tópicos.

- ✓ Foi possível preparar por solução o compósito na fase  $\alpha$  e depois estirar o compósito para a fase  $\beta$  (R5)
- ✓ A fracção de fase  $\beta$  no compósito  $\beta$ -MWCNT/PVDF é baixa (cerca de 60%) devido à inclusão de MWCNT.
- ✓ Os compósitos têm um aumento do módulo de Young em relação ao PVDF.
- ✓ A estabilidade térmica do compósito aumenta em relação ao polímero, tal como aumenta a entalpia e a cristalinidade, aumentando mais para a fase  $\alpha$  do que para a fase  $\beta$ .
- ✓ A degradação térmica do compósito é similar à do polímero excepto para a massa residual devido à não degradação dos MWCNT.
- ✓ O valor da constante dieléctrica aumentou significativamente, de  $\epsilon' \sim 10$  do PVDF para  $\epsilon' \sim 3000$  para o compósito  $\alpha$ -MWCNT/PVDF com 4.8% de MWCNT sem aumentar significativamente as perdas dieléctricas (cerca 10 vezes em relação ao polímero).
- ✓ Conforme o aumento da concentração de MWCNT aumenta a constante dieléctrica do compósito, aumenta com a condutividade e diminui exponencialmente o campo dieléctrico máximo para a rigidez dieléctrica.
- ✓ O método de preparação é determinante no valor final da resposta dieléctrica. Sem o uso da corona o valor da constante dieléctrica é pouco superior à do polímero. Usando tolueno e corona na preparação do compósito é quando se obtém maiores valores para a constante dieléctrica. As perdas dieléctricas têm praticamente o mesmo valor independentemente do procedimento experimental usado.
- ✓ O modelo teórico ajusta aos resultados experimentais com um  $AR \sim 10$  para os MWCNT e tem um comportamento similar para a constante e rigidez dieléctrica.

- ✓ Nas propriedades morfológicas do compósito apenas vemos MWCNT por AFM, uma vez que por SEM não observamos MWCNT. O AR verificado experimentalmente é AR~ 5.

### **Trabalho Futuro**

Estudar variações no método de preparação e avaliar como este influencia as propriedades do compósito.

Identificar qual o efeito físico no método de preparação na estrutura e propriedades dos nanotubos de carbono e dos e explorar a preparação do compósito para obtenção de uma máxima constante dielétrica sem aumento das perdas dielétrica.

A aplicação deste compósito na indústria será um passo seguinte muito interessante.

## Anexo

Dados Experimentais

Amostra	Diâmetro* (mm <sup>2</sup> )	Espessura* (µm)
0.01 % CNT		
R (%) 1 5	5	40 13
0.03 % CNT		
R (%) 1 5	5	64 17
0.05 % CNT		
R (%) 1 5	5	58 14
0.1 % CNT		
R (%) 1 5	5	53 12
0.5 % CNT		
R (%) 1 5	5	55 17
1 % CNT		
R (%) 1 5		49 13
2 % CNT		
R (%) 1 5	5	63 20
4.8 % CNT		
R (%) 1 5	5	67 18

\* Estas medidas foram obtidas o micrómetro digital Mitutoyo IP54.