



EFEITOS DA DISPERSÃO NAS PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS EPÓXI/NANOPLAQUETAS DE GRAFENO

Alessandra Lavoratti^{1*}, Ademir J. Zattera² e Sandro C. Amico¹

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, alelvt@gmail.com

2 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC), Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS

Resumo: Resinas epóxi são amplamente utilizadas em aplicações onde um bom desempenho mecânico é necessário. Entretanto, sua tenacidade reduzida é um fator limitante. A adição de nanoplaquetas de grafeno pode conferir aumento de resistência ao impacto e tenacidade se dispersadas apropriadamente, sendo este um dos principais desafios no processamento de nanocompósitos. Assim, o objetivo deste estudo é investigar diferentes metodologias de dispersão, incluindo variações dos métodos de agitação, sonificação e dispersão em acetona e no endurecedor, e avaliar as propriedades dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos resultantes. Após a dispersão, o endurecedor foi adicionado à resina e os nanocompósitos foram obtidos por *casting*. A sonificação das partículas no endurecedor e na acetona obtiveram os melhores resultados, como demonstrado pela menor largura de pico de tan delta, maior módulo de perda e maior efetividade do reforço.

Palavras-chave: nanoplaquetas de grafeno, epóxi, nanocompósitos, DMA

Effect of the dispersion methods on the dynamic-mechanical properties of graphene nanoplatelets/epoxy composites

Abstract: Epoxy resins are widely used in applications where good mechanical performance is necessary. However, their reduced toughness is a limiting factor. Addition of graphene nanoplatelets may confer an increase in impact strength and toughness if properly dispersed, being this a major challenge when processing nanocomposites. Thus, the aim of this study is to investigate different dispersion routes, including stirring procedure, sonication and dispersion in acetone and in the hardener, and to evaluate the dynamic-mechanical properties of the resulting nanocomposites. After dispersion, the hardener was added to the resin and the nanocomposites were obtained by casting. Sonication of the particles in the hardener and in the acetone yielded the best results, as demonstrated by narrower tan delta peak, higher loss modulus and greater reinforcement efficiency.

Keywords: graphene nanoplatelets, epoxy, composites, DMA.

Introdução

Resinas epóxi são amplamente utilizadas na produção de compósitos devido a sua boa resistência mecânica e rigidez. No entanto, a alta densidade de ligações cruzadas torna-a frágil, perdendo propriedades importantes tais como tenacidade e capacidade de absorção de impacto, fundamentais para aplicações em blindagens balísticas. As propriedades dessas resinas podem ser melhoradas com a incorporação de cargas e nanocargas de sílica, grafeno, alumina, entre outras [1].

Nanoplatelets, *nanoflakes* ou nanoplaquetas de grafeno (NPG) apresentam excelentes propriedades mecânicas e boa condutividade, com custo relativamente menor do que o óxido de grafeno ou nanotubos de carbono, por exemplo [2-3]. Estas possuem estrutura em camadas similar às nanoargilas, com alta razão de aspecto (>1000). São constituídas de camadas de espessura total que

alcança até algumas dezenas de nanômetros, e dimensões laterais da ordem de micrômetros [4]. Nanocompósitos com NPG possuem boa resistência mecânica, alto módulo e boas propriedades de barreira. Além disso, esses nanocompósitos exibem boas propriedades elétricas e térmicas, além de serem mais eficientes na tenacificação de resinas do que Nanotubos de carbono na mesma fração mássica de reforço, por exemplo [2-5].

Um dos principais desafios na dispersão de nanocargas é a tendência de aglomeração e fraca adesão interfacial entre as nanocargas e as resinas termorrígidas. Diversas técnicas têm sido empregadas para dispersar estruturas grafíticas em resinas epóxi. Yang et al. [6] realizaram estudos sobre a agregação induzida por agitação mecânica dos NPG. Nesse estudo, reportaram comportamento atípico do grafeno em suspensão sob agitação mecânica, ou seja, ao invés da completa dispersão das cargas, observou-se agregação e formação de dobramentos e estrutura tubulares dos *flakes* individuais. Wei et al. [7] sugerem somente a sonificação para conseguir uma dispersão do grafeno em resinas epóxi, e observaram aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) de 93,4 °C para 99,1 °C nos nanocompósitos reforçados por 0,3% (%m) de grafeno quando comparados à resina pura. Wang et al. [2] dispersaram grafeno em acetona e adicionaram a resina epóxi à suspensão utilizando sonificação e posterior processamento em misturador de rolos. Estes notaram redução no tamanho das nanoplaquetas, evidenciando melhor dispersão, utilizando apenas sonificação.

Dessa forma, o presente estudo tem como objetivo avaliar diferentes métodos de dispersão de nanoplaquetas de grafeno em resina epóxi e avaliar as propriedades dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos obtidos a fim de determinar a metodologia de dispersão mais adequada.

Experimental

Materiais

As nanoplaquetas de grafeno (NPG) foram obtidas da Strem Chemicals (MA, EUA), *grade* 06-0220, com tamanho de partícula de aproximadamente 6–8 nm de espessura e 25 um de largura, com área superficial de 120–150 m².g⁻¹. A resina epóxi 279i e o endurecedor E55 foram obtidos da Advanced Vacuum (SP, Brasil) com viscosidade de 500–700 mPa (25 °C) e tempo de gel de ≈45 min. Acetona P.A foi adquirida da Neon Química (SP, Brasil).

Métodos

As NPG foram dispersas em resina epóxi em uma fração mássica de 0,25% utilizando 4 metodologias:

- *Método 1*: sonificação em banho de gelo com equipamento Vibra Cell, modelo VC-505, por 30 min, com potência 500 W e amplitude de 40%. Estes mesmos parâmetros de sonificação foram usados em todos os métodos. A adição do endurecedor E55 foi feita em seguida, na proporção de 100 g de resina para 42 g de endurecedor (proporção utilizada em todos os casos).
- *Método 2*: agitação mecânica com hélice de alto cisalhamento em misturador marca Fisatom, com velocidade de 250 rpm por 30 min, seguido de sonificação por 30 min. Adição posterior do endurecedor.
- *Método 3*: sonificação das NPG no endurecedor por 30 min. Adição da suspensão NPG/E55 à resina epóxi seguida da mistura manual por 5 min.
- *Método 4*: sonificação das NPG em acetona por 30 min, seguido de sonificação da suspensão de acetona em resina epóxi por 30 min. A acetona foi evaporada em estufa à 70 °C por 12 h. Em seguida, foi adicionado o endurecedor.

Para todos os métodos de dispersão, após a adição do endurecedor, foi realizada a degasagem da resina em estufa a vácuo a -0,5 bar por 20 min ou até o total desaparecimento das bolhas da resina. A moldagem dos nanocompósitos foi feita por casting em moldes de borracha de silicone à temperatura ambiente (23 °C). Foi feita cura *in situ* a 23 °C por 24 h e pós-cura a 80 °C por 12 h.

Caracterização

As amostras foram caracterizadas por análise dinâmico-mecânica (DMA) em equipamento da TA Instruments, modelo Q800 AT. Os ensaios foram feitos com rampa de temperatura de 30 °C a 120 °C, baseado nos resultados previamente obtidos em análise de DSC, a uma taxa de 3 °C.min⁻¹, frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,1%. Foi utilizado *clamp single cantilever*, com amostras de dimensões 35 mm × 10 mm × 4 mm.

O efeito do reforço no módulo de armazenamento de um compósito pode ser avaliado calculando o coeficiente de efetividade do reforço (C). A maior efetividade do reforço ocorre para a situação de maior transferência de tensão na interface reforço/matriz, sendo que menores valores de C indicam maior efetividade [9, 11]. Este parâmetro foi calculado de acordo com a Eq. 1:

$$C = \frac{\left(\frac{E'_g}{E'_r}\right)_{\text{compósito}}}{\left(\frac{E'_g}{E'_r}\right)_{\text{resina pura}}} \quad (1)$$

onde: E'_g e E'_r são os módulos de armazenamento na região vítrea e elastomérica, respectivamente. Neste estudo, foram selecionadas as temperaturas de 30 °C e 100 °C.

Resultados e Discussão

A Fig.1 apresenta o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e o fator de amortecimento (tan delta) dos nanocompósitos. É possível observar que o módulo de armazenamento das amostras obtidas pelos *Métodos 1 e 2* apresentou menor E' na região vítrea do que a resina pura, enquanto as amostras dos *Métodos 3 e 4* apresentaram módulo próximo ou superior ao da resina. A mesma tendência foi mantida na região elastomérica. É possível que a utilização somente da sonificação ou da sonificação combinada com a agitação mecânica em resina epóxi não tenha sido efetiva para a dispersão das NPG, ocasionando aglomeração e diminuindo a eficiência do reforço. Esse resultado está de acordo com o encontrado por Yang et al. [6], que reporta dobramento e aglomeração das folhas de NPG.

O módulo de perda tem relação com a energia dissipada na forma de calor pelo sistema durante a deformação cíclica. A dissipação máxima de energia ocorre no valor onde a altura de pico de E'' é máxima [8-9]. Nesse caso, os maiores valores de pico de E'' ocorrem para todas as metodologias de dispersão exceto aquela do *Método 1*. O aumento da altura do pico nesse caso pode ser atribuído à inibição do processo de relaxação dos segmentos de cadeia, e está relacionado à dissipação de energia na interface fibra/matriz devido ao atrito interno [8].

A mesma tendência foi encontrada para os picos de tan delta à exceção dos nanocompósitos feitos pelo *Método 1*, e todos os outros exibem altura de pico igual ou superior ao da resina pura. Alguns autores atribuem esse comportamento a um sistema onde as nanocargas têm maior área de contato e maior dispersão no polímero. Assim, cada pequeno aglomerado dissipa uma quantidade de energia. Como consequência, a altura do pico é maior [10]. Portanto, é possível que somente a sonificação diretamente em resina epóxi não seja efetiva na dispersão das nanoplaquetas.

A temperatura de transição vítrea obtida através das curvas de E'' e tan delta, a largura do pico à meia-altura e o coeficiente de efetividade C calculado são apresentados na Tabela 1. A T_g obtida por E'' e por tan delta permanece inalterada para todos os nanocompósitos, exceto aquele obtido pelo *Método 2*. Sistemas contendo mais restrições e maior grau de reforço tendem a exibir maior T_g, o que não foi o caso. Assim, pode-se inferir que a dispersão não foi efetiva para o *Método 2*, corroborando os resultados obtidos pelas curvas de E'.

A largura de pico à meia-altura (FWHM) é um parâmetro que indica uma distribuição homogênea dos tempos de relaxação dos segmentos de cadeia nos compósitos poliméricos. Neste estudo, a

FWHM só variou para os *Métodos 1 e 2*, sendo maior que para a resina pura. De modo geral, picos mais estreitos tendem a ser relacionados com sistemas mais homogêneos e esfoliados [10]. Como a morfologia das nanoplaquetas é similar à das argilas, esta mesma explicação seria justificada. Infelizmente não foi encontrada na literatura dados de FWHM para sistemas epóxi/NPG. Os menores valores de efetividade do reforço, C, foram obtidos para os nanocompósitos produzidos pelos *Métodos 2, 3 e 4*, o que evidencia, baseado nos resultados em geral obtidos, que os *Métodos 3 e 4* foram os mais adequados para a dispersão das NPG em resina epóxi.

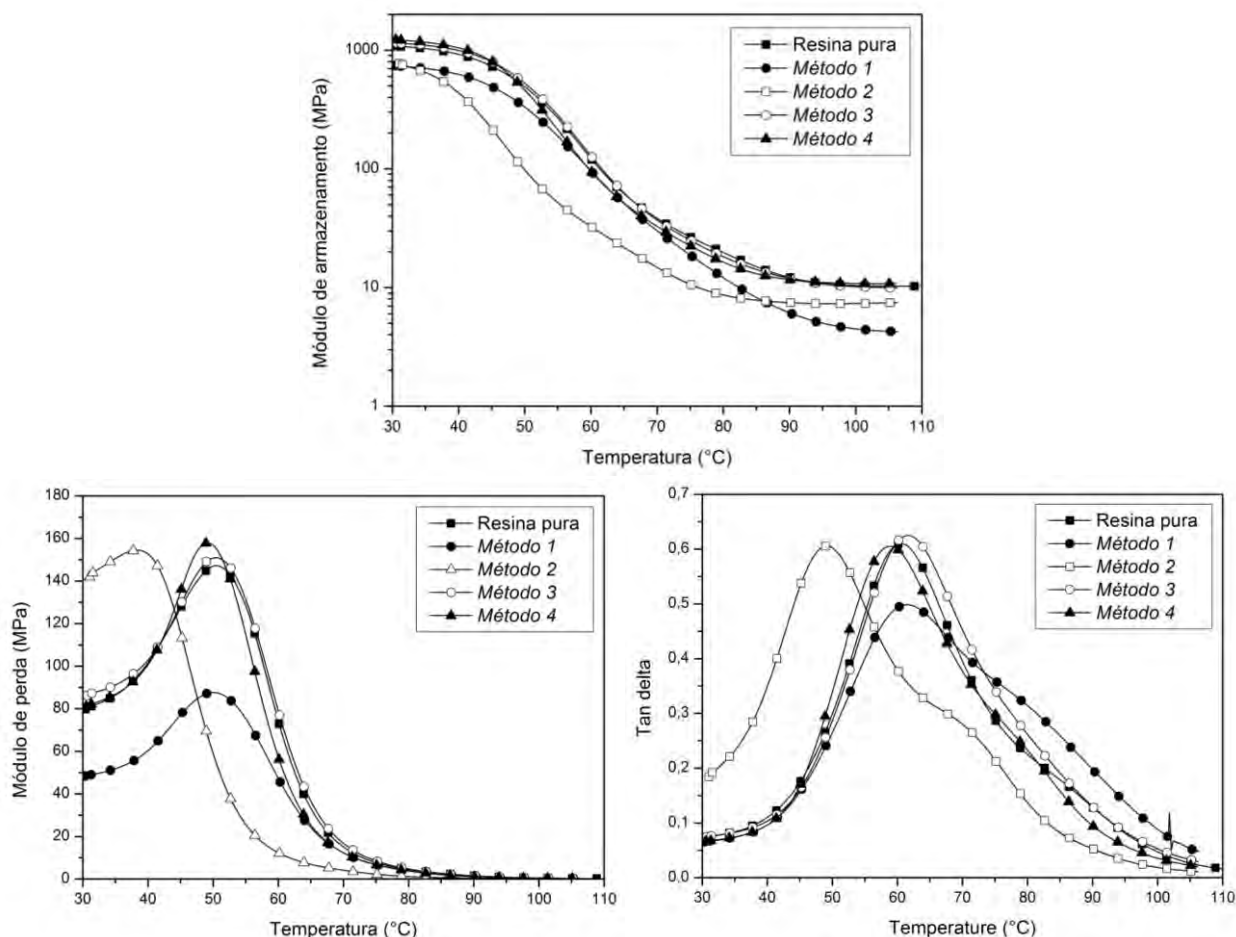


Figura 1 – Módulo de armazenamento, módulo de perda e tan delta dos nanocompósitos obtidos.

Tabela 1 – Temperatura de transição vítrea (T_g) obtida a partir dos picos de E'' e tan delta, altura do pico de tan delta, largura de pico à meia-altura (FWHM) e coeficiente de efetividade (C) dos nanocompósitos.

Amostra	T_g (de E'') (°C)	T_g (de tan delta) (°C)	Altura do pico (de tan delta)	FWHM (°C)	C
Resina pura	50	60	0,56	22	--
<i>Método 1</i>	50	61	0,44	33	1,59
<i>Método 2</i>	38	49	0,59	27	1,02
<i>Método 3</i>	50	61	0,56	23	1,08
<i>Método 4</i>	49	59	0,55	23	1,09

Conclusões

Foi possível dispersar as NPG em resina epóxi utilizando quatro diferentes metodologias, sem formação de aglomerados visíveis. A sonificação com ou sem agitação mecânica provou ser ineficiente na dispersão das nanopartículas em resina, corroborando e complementando informações de estudos anteriores feitos para outras cargas gráficas. A maior efetividade do reforço, menor

largura de pico e maior módulo de perda foram encontrados para os *Métodos 3 e 4*, onde foi feita a dispersão no endurecedor e em acetona, ambos menos viscosos do que a resina. Assim, para facilitar a dispersão das NPG em resinas, evitando a volatilização de componentes potencialmente prejudiciais à saúde presentes em endurecedores durante a sonificação, recomenda-se a dispersão em acetona para o processamento de nanocompósitos NPG/epóxi.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa e ao Sindicato das Indústrias de Material Plástico do Nordeste Gaúcho (SIMPLAS).

Referências Bibliográficas

1. N. Tian; R. Ning; J. Kong *Polymer* 2016, *99*, 376-385.
2. F. Wang; L.T. Drzal; Y. Qing; Z. Huang *J. Mater. Sci.* 2015, *50*, 1082-1093.
3. F. Wang; L.T. Drzal; Y. Qing; Z. Huang *Compos. Part A* 2016, *87*, 10-22.
4. A. Plyushch; J. Macutkevic; P. Kuzhir; J. Banys; D. Bychanok; P. Lambin; S. Bistarelli; A. Cataldo; F. Micciulla; S. Bellucci *Compos. Sci. Technol.* 2016, *128*, 75-93.
5. B. Ahmadi-Moghadam; F. Taheri *Eng Fract Mech* 2015, *143*, 97-107.
6. W. Yang; E. Widenkvist; U. Jansson; H. Grennberg *New J. Chem.* 2011, *4*, 780.
7. J. Wei; R. Atif; T. Vo; F. Inam *J. Nanomater.* 2015, *1*, 1-12.
8. A. Jabbar; J. Militký; J. Wiener; B.M. Kale; U. Ali; S. Rwawiire *Compos. Struct.* 2017, *161*, 340-39.
9. D. Romanzini; A. Lavoratti; H.L. Ornaghi Jr.; S.C. Amico; A.J. Zattera *Mater. Design* 2013, *47*, 9-15.
10. A. Lavoratti; L.C. Scienza; A.J. Zattera *Carbohydr. Polym.* 2016, *136*, 955-963.
11. H.L. Ornaghi Jr.; A.S. Bolner; R. Fiorio; A.J. Zattera; S.C. Amico *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, *118*, 887-896.