

NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI PRODUZIDOS A PARTIR DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS

Cristiane M. Becker^{1*}, Jonathan T. Ramos¹, Aline G. de Oliveira¹, Sandro C. Amico¹
*crismbecker@yahoo.com.br

¹PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre/RS, Brasil.

Resumo – Este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades finais de nanocompósitos utilizando nanotubos de carbono funcionalizados com uma combinação de ácidos inorgânicos ou tratados com o surfactante dodecilsulfato de sódio. Os nanocompósitos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), análise dinâmico-mecânica (DMA) e ensaios mecânicos de tração e flexão. Os resultados obtidos mostram que a funcionalização dos nanotubos e o tratamento com surfactante, de um modo geral, acarretam em melhores propriedades finais dos nanocompósitos quando comparados com aqueles produzidos com nanotubos de carbono não funcionalizados.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono, compósitos, funcionalização, resina epóxi.

Introdução

A utilização de nanotubos de carbono (NTC) como nanorreforço em nanocompósitos vem recebendo bastante atenção da comunidade científica devido ao seu potencial de proporcionar o incremento das propriedades mecânicas, térmicas e elétricas [1, 2]. Os NTC são estruturas estáveis e de difícil interação superficial, e somente alguns agentes são capazes de quebrar suas ligações. Conseqüentemente, quando utilizados como nanorreforço em compósitos, a elevada estabilidade superficial dos NTC se torna um empecilho na sua interação com a matriz. Outra dificuldade na utilização tecnológica dos NTC é a sua tendência a formar aglomerados, o que dificulta a sua dispersão na matriz. Estes dois aspectos são de fundamental importância nas propriedades finais do compósito [2, 3].

No intuito de dispersar de forma homogênea os nanotubos de carbono nas resinas poliméricas, podem ser utilizados métodos mecânicos (físicos) ou métodos químicos. Os métodos mecânicos, como ultrassonificação e agitação com alta taxa de cisalhamento, permite a separação dos nanotubos, mas podem fragmentar nanotubos durante o processo, causando a diminuição da razão de aspecto, além de serem considerados métodos ineficientes em termos de consumo de tempo e energia. Os métodos químicos usam surfactantes ou modificações químicas para alterar a energia de superfície dos NTC, melhorando as características de molhabilidade e adesividade, aumentando a estabilidade da dispersão no solvente [3]. A funcionalização covalente insere diferentes grupos funcionais nas paredes dos nanotubos de carbono. Mas funcionalizações químicas agressivas causam defeitos nas suas paredes, o que pode alterar as propriedades mecânicas e elétricas dos NTC. Por outro lado, estudos realizados utilizando surfactantes demonstram que estes produzem um eficiente recobrimento na parede dos NTC e induzem repulsões eletrostáticas, melhorando a dispersão dos nanotubos.

Quando utilizados como nanorreforço em compósitos ou em formulações de tintas e filmes, a elevada estabilidade superficial dos NTC se torna um empecilho na sua interação com as resinas poliméricas. Neste sentido, a funcionalização de NTC pode aumentar a compatibilidade entre os NTC e outros materiais [4]. Em nanocompósitos, isso pode proporcionar uma melhor interação com matrizes poliméricas e mesmo facilitar a dispersão do nanomaterial, potencializando as propriedades finais dos polímeros aos quais são adicionados.

Neste sentido, este trabalho irá explorar a utilização de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) funcionalizados com ácidos inorgânicos ou tratados com surfactante na produção de (nano)compósitos NTC/matriz epóxi.

Parte Experimental

Para a confecção dos nanocompósitos, foi utilizada uma resina epóxi à base de diglicidil éter do bisfenol A (Araldite LY 1316 – Huntsman) e o endurecedor trietilenotetramina (Aradur HY 951 – Huntsman). Para a moldagem dos compósitos contendo 0,25 ou 0,50% de NTC, foram utilizados nanotubos de carbono funcionalizados com uma combinação de ácidos inorgânicos: HNO₃/H₂SO₄ (denominado *Cns*) e HNO₃/H₂SO₄/HCl (denominado *Cnsc*), ou tratados com o surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS) (denominado *Csds*).

Os nanocompósitos foram obtidos por duas rotas distintas. Na primeira, os nanotubos funcionalizados com ácidos (*Cns*) e (*Cnsc*) foram dispersos em dimetilformamida (DMF), adicionados à resina epóxi e tratados em ultrassom de alta

potência por 20 min. Após, procedeu-se a evaporação do solvente (DMF) em um sistema de evaporação a vácuo, resfriamento até a temperatura ambiente e adição do agente de cura à dispersão epóxi/NTC, seguindo uma razão pré-determinada resina:endurecedor de 7,3:1. Então, foram realizadas moldagens (*casting*) em moldes de silicone, cujas amostras foram curadas à temperatura ambiente por 24 h e pós-curadas em estufa a 70 °C por 2 h.

Na segunda rota, os nanotubos tratados com SDS (*Csds*) foram dispersos diretamente na resina epóxi e tratados em ultrassom de alta potência por 20 min, seguida de um período de repouso por 7 dias. Após esse tempo, a suspensão foi novamente sonificada por 20 min, resfriada até a temperatura ambiente e em seguida o agente de cura foi adicionado à dispersão epóxi/NTC na mesma proporção acima.

Foram realizadas moldagens (*casting*) em moldes de silicone, seguidas de cura à temperatura ambiente por 24 h e pós-curadas em estufa a 70 °C por 2 h. Os nanocompósitos produzidos foram avaliados por análise termogravimétrica (TGA), análise dinâmico-mecânica (DMA) e por ensaios mecânicos de tração e flexão. Os ensaios de TGA foram realizados em um analisador termogravimétrico (TG) da TA 2050 Instrument, sob taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ de 25 a 900 °C. Os ensaios de DMA foram realizados em um analisador dinâmico-mecânico DMA 2980 (TA Instruments), com frequência de 1 Hz, sob taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ de 25 a 200 °C. Por fim, os ensaios mecânicos de tração e flexão foram realizados seguindo as normas ASTM D638 e ASTM D790, respectivamente.

Resultados e Discussão

A Fig. 1 mostra os termogramas de TGA dos nanocompósitos contendo 0,5% de NTC não funcionalizados, funcionalizados (*Cns* e *Cnsc*) e tratados com SDS (*Csds*). As curvas de perda de massa mostram que a decomposição térmica dos nanocompósitos acontece em um único estágio e que a temperatura na qual ocorre a degradação dos nanocompósitos é de ≈380 °C. Assim, a funcionalização dos nanotubos não afetou a estabilidade térmica do material, sugerindo que este processo não interferiu significativamente na estrutura dos nanotubos.

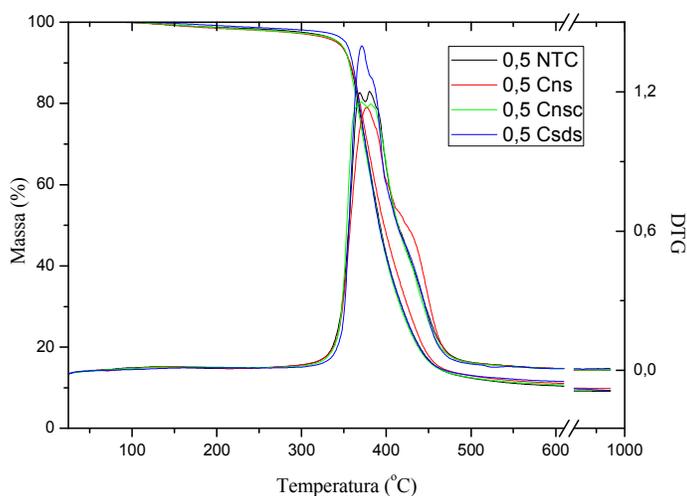


Figura 1 – Termograma de TGA das amostras estudadas.

A Fig. 2 mostra a análise de DMA da resina epóxi pura e dos nanocompósitos produzidos com resina epóxi e 0,25% de nanotubos de carbono não funcionalizados (*ep/0.25CNT*), funcionalizados (*ep/0.25Cns* e *ep/0.25Cnsc*) e tratados com SDS (*ep/0.25Csds*). O módulo de armazenamento obtido para a resina epóxi pura foi de c.a. 2100 MPa (à temperatura ambiente) e a adição dos NTC provocou uma diminuição no módulo para 1700 MPa. Por outro lado, nos nanocompósitos confeccionados com os nanotubos funcionalizados com ácido, o módulo aumentou para 2300-2400 MPa (*Cns* e *Cnsc*), todos acima do obtido para a amostra *ep/0.25CNT*, o que pode ser um indicativo da presença de solvente residual nos nanocompósitos. Além disso, a introdução de *Csds* (processo que não utilizou solvente) levou a um aumento mais pronunciado (3000 MPa), indicando que houve uma boa dispersão dos NTC na matriz.

Os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), obtidos do pico de $\text{Tan } \delta$, mostram uma diminuição da T_g de 94 °C (epóxi pura) para aproximadamente 74-76 °C (nanocompósitos), não indicando variação significativa entre os nanocompósitos. Entretanto, as amostras confeccionadas com *Csds* mostraram um pequeno “ombro” em 91 °C que sugere um modo de reticulação diferenciado desta amostra.

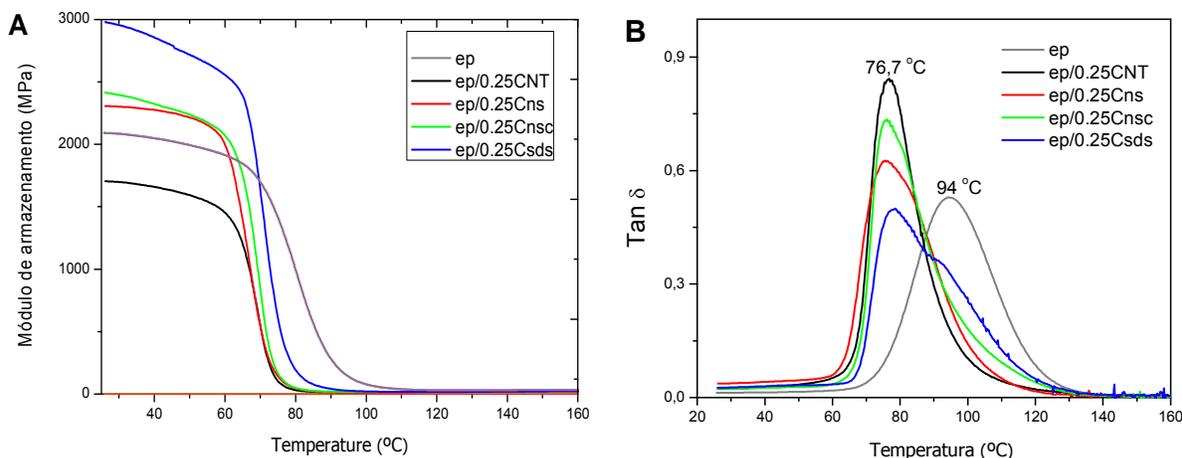


Figura 2 – Resultados da análise dinâmico-mecânica: A) Módulo de armazenamento, e B) Tan δ .

A Figura 3 mostra os resultados dos ensaios mecânicos de tração e flexão. Em ambos os ensaios, nota-se uma diminuição da resistência mecânica das amostras quando é adicionado NTC sem tratamento à resina. Com a adição de nanotubos funcionalizados com ácidos ou tratados com SDS, é observado um incremento nessas propriedades quando comparado às amostras que utilizaram NTC sem tratamento. De um modo geral, observou-se que, com a utilização de Csds, houve um aumento na resistência à tração, enquanto a resistência à flexão não demonstrou diferenças significativas quando comparado à resina pura.

Os resultados dos ensaios mecânicos estão em concordância com a hipótese sugerida pela análise dos dados de TGA (de que a presença de solvente residual prejudica as propriedades finais dos nanocompósitos), uma vez que as amostras que apresentaram os melhores resultados foram aquelas em que não foi utilizado solvente na sua confecção. Comparando os diferentes teores de nanotubos que foram adicionados, observa-se que, principalmente em tração, os resultados contendo 0,50% de nanotubos foram ligeiramente superiores.

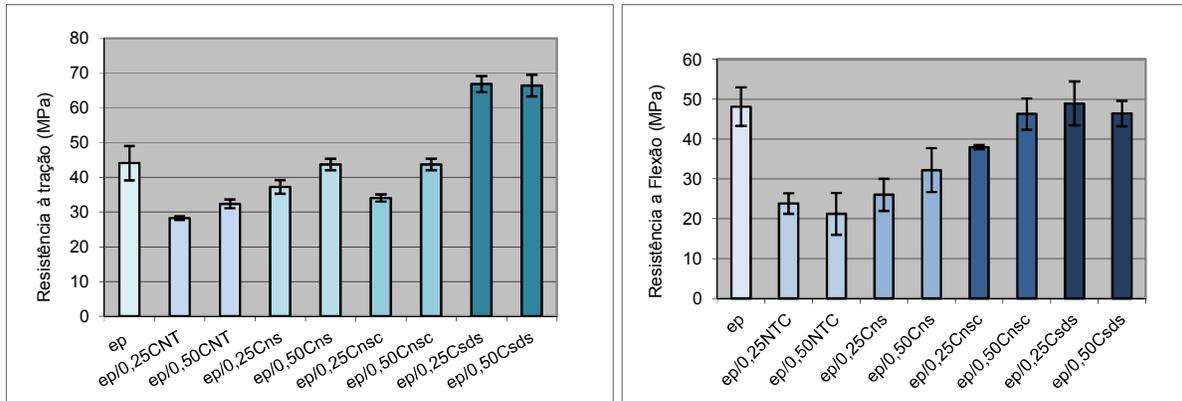


Figura 3 - Resistência à tração e à flexão das amostras.

Conclusão

A inserção dos nanotubos funcionalizados não provocou alterações no perfil de degradação de térmica dos nanocompósitos, como mostrado pelos termogramas de TGA. A análise dinâmico-mecânica dos compósitos mostra que a presença de solvente residual pode ser responsável pela queda do módulo de armazenamento. Os resultados de resistência a flexão mostram um aumento dessa propriedade quando se utilizam nanotubos funcionalizados comparados com os não-funcionalizados.

De acordo com resultados já publicados acerca da funcionalização dos nanotubos, da caracterização dos nanocompósitos confeccionados com tais nanotubos e dos resultados aqui apresentados, pode-se inferir que o tratamento de nanotubos realizado com o uso de tensoativo apresenta os resultados mais promissores [5, 6]. Como vantagens deste método tem-se uma preparação mais simples dos compósitos, já que dispensa o uso de solventes, além de apresentarem resultados similares ou ligeiramente superiores quanto às propriedades térmicas e mecânicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à FAPERGS.

Referências

1. N. G. Sahoo; H. K. F. Cheng; J. Cai; L. Li; S. H. Chan; J. Zhao; S. Yu. *Mat. Chem. and Phys.* 2009, *117*, 313.
2. L. Guadagno; B. De Vivo; A. Di Bartolomeo; P. Lamberti; A. Sorrentino; V. Tucci; L. Vertuccio; V. Vittoria *Carbon*. 2011, *49*, 1919.
3. I. R. da Silva; P. L. M. Barreto. *Quim. Nova*. 2013, *36*, 5.
4. L. Meng; C. Fu, W. Lu. *Prog. in Nat. Sci.* 2009, *19*, 801.
5. C. M. Becker; J. T. Ramos; R. A. Barcella; S. C. Amico. em Anais do 1ST Brazilian Conference on Composite Materials (BCCM1), Natal, 2012.
6. C. M. Becker; R. A. Barcella; J. H. S. Almeida Júnior; S. C. Amico. em Anais do 20° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Joinville, 2012.