

PROPRIEDADES TERMICAS DO NANOTUBO DE CARBONO MULTICAMADAS OXIDADOS, FUNCIONALIZADOS E CURA DA RESINA EPÓXI

Leticia Giuliani Yashiki¹; Guilherme Wolf Lebrão²

¹Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

²Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

Resumo. *Este trabalho teve o objetivo de avaliar as mudanças nas propriedades térmicas da resina epóxi causadas pela adição de nanotubos de carbono multicamadas (NTC) a esta. Como a interação química entre a matriz polimérica e os NTC é fraca, estes serão primeiramente oxidados em solução ácida com a ajuda de micro ondas, e funcionalizados em silano. Em seguida, os nanotubos foram adicionados ao epóxi. Com os corpos de prova já prontos, a resina foi submetida a dois ensaios, Raios X e DSC, onde verificou-se que apesar de não haver melhora na estrutura da resina, houve melhora das suas propriedades térmicas.*

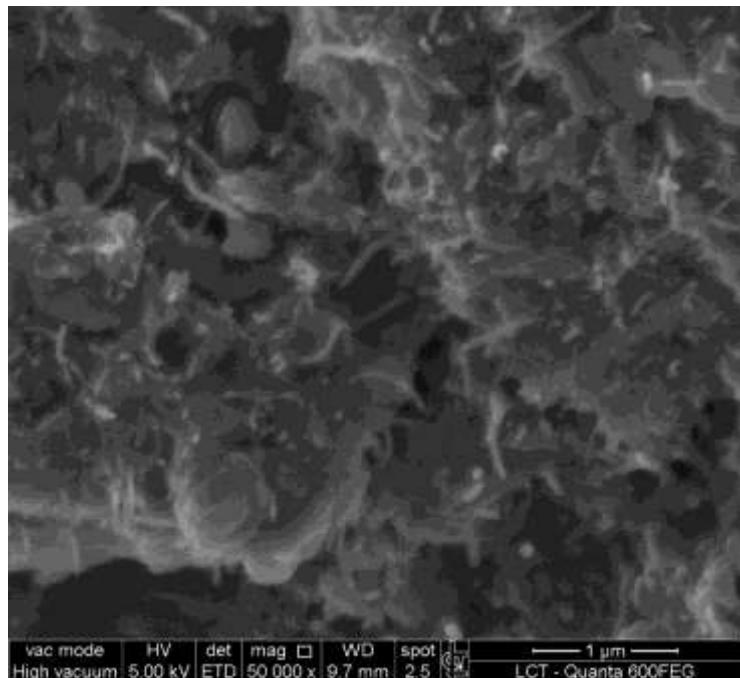
Introdução

Nanotubos de carbono (NTC) despertam grande interesse na produção de nano compósito, por ter propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas elevadas. (SOUZA FAGAN; FILHO, 2007; KATHI; RHEE; LEE, 2009; LIU et al, 2006). Sua interação química com a matriz polimérica é fraca, impedindo que suas propriedades sejam transferidas para o polímero com eficácia.

Para que isso aconteça é necessário que haja uma interação química forte entre a matriz e os nanotubos, que pode ser feito pela oxidação e funcionalização dos mesmos. Esse método já demonstrou resultados promissores na transferência de propriedades mecânicas para o nano compósito epóxi/NTC, comprovados por estudos como de Giardini, 2012 e Nocera, 2013, que serão usados como base. A resina epóxi, que também será utilizada neste projeto, já possui propriedades mecânicas elevadas, e é bastante comercializada.

Neste trabalho, a oxidação e funcionalização dos nanotubos serão feitos por micro-ondas, reduzindo o tempo de preparo. A cura da resina será feita com a adição destes NTC silanizados, que criarão ligações covalentes com a matriz polimérica. Será feito o uso de ultrassom para a dispersão dos nanotubos em solução. Os corpos de prova feitos do nano compósito (resina epóxi mais nanotubos) serão, em seguida,

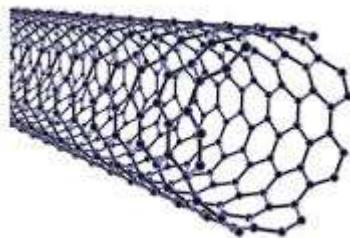
submetidos a dois ensaios: de Raios X e DSC. Esses ensaios servem para testar as propriedades estruturais e térmicas da resina.



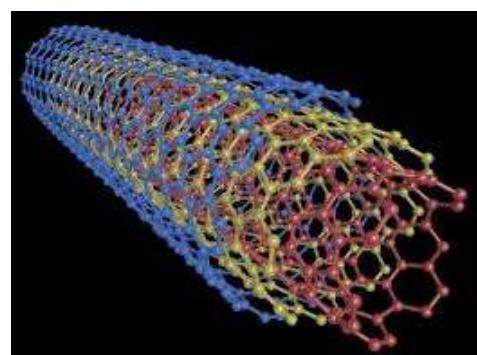
1- Nanotubos funcionalizados aderidos a Resina Epóxi
(imagem retirada de Nocera, 2013 feita por microscopia eletrônica)

Nanotubos de carbono

Um nanotubo de carbono é conceitualmente uma folha de grafite (grafeno) enrolada de forma cilíndrica, formando uma espécie de “tubo”. Os NTC apresentam diâmetros entre 10 a 30 nanômetros e comprimento na ordem de micrometros. Existem dois tipos de nanotubos: os de parede única e os de multicamadas, que possuem vários cilindros de carbono concêntricos, que são demonstrados nas figuras 2 e 3.



2- NTC de parede única



3- NTC de múltiplas camadas

O nanotubo é, teoricamente, um dos materiais mais duros e resistentes conhecidos. Isso se deve a forma como seus átomos estão arranjados no tubo cilíndrico

e também a força das ligações sp^2 . Além de rígidos, os NTC são muito flexíveis e relativamente dúcteis. Ao serem dobrados ou submetidos à alta pressão, eles não quebram, nem sofrem danos estruturais. A tudo isso, soma-se que eles são extremamente leves e menos densos que muitos materiais.

Dependendo de como os nanotubos foram estruturados e de seu diâmetro, eles podem ser condutores ou semicondutores. Podendo conduzir corrente elétrica com maior eficiência que os materiais atuais ou serem usados em circuitos eletrônicos devido ao seu tamanho reduzido. Além de propriedades elétricas, os NTC possuem alta condução térmica, podendo ser usados em sistemas de conservação na transmissão de energia. Eles também poderão ser usados nas indústrias de construção civil e aeronáutica devido a sua alta resistência e leveza.

Por terem propriedades extraordinárias, os NTC despertam interesse no seu uso para a produção de nano compósitos. Porém, eles apresentam reatividade química muito baixa por serem bastante estáveis em seu estado natural. Para que suas propriedades sejam transferidas de forma ideal a matriz polimérica, é necessário que haja uma boa dispersão e adesão interfacial dos NTC no polímero.

Resina epóxi

A reação múltipla entre epicloridrina com bisfenol A em presença de ácalis dá origem à resina epóxi. Dependendo do material desejado, a proporção desses compostos varia, e consequentemente, varia seu peso molecular. Em seu estado termoplástico, o epóxi é um líquido viscoso e não possui monómeros voláteis como poliéster e resina de éster vinílica. A cura do epóxi pode ser feita de diferentes maneiras e deve ser realizada à altas temperaturas para ter melhor eficácia. Ela pode ser feita com agentes de cura, como os catalíticos, endurecedores ou ativadores. (BLASS, 1988; HOLLOWAY, 1994)

A resina epóxi tem bastante estabilidade em elevadas temperaturas, alta resistência térmica e química, grande força mecânica e também é de fácil processamento. Essas características tornam interessante seu uso em compósitos. Ao ser adicionada de nanotubos de carbono já oxidados e funcionalizados, a tendência é que haja uma melhora nas propriedades térmicas e mecânicas já presentes no epóxi, que possui alta performance dentre os polímeros.

Para compósitos que possuem fibras, a fase da resina como matriz possui muitas funções como: o material tem ductilidade e baixo módulo de elasticidade; protege as fibras de danos mecânicos e de reações químicas; mantém as fibras unidas e ainda transfere as tensões de uma fibra para outra, protegendo da propagação de fissuras. Quanto maior for a adesão entre a fibra e a matriz, maior será a tensão entre as duas e consequentemente a transmissão. Os compósitos são materiais muito procurados por causa da sua facilidade em se adaptar, diferenciando de materiais estruturais. (Wiebeck, 2005).

Micro-ondas

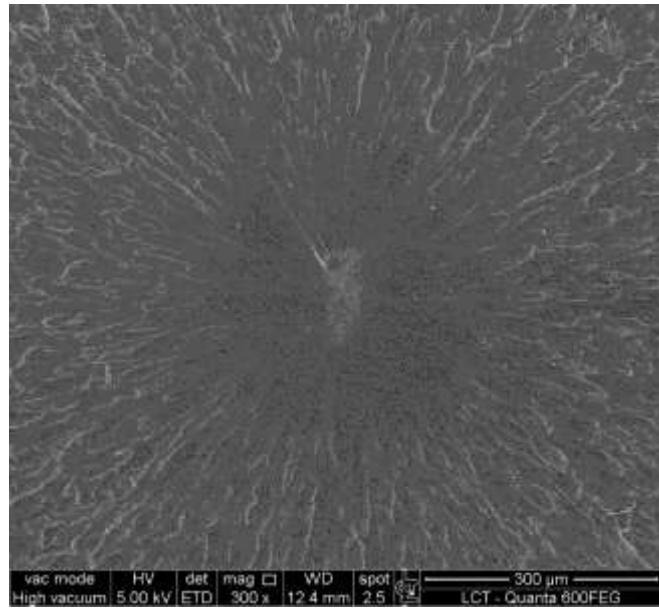
O comportamento dentro do micro ondas não será sempre homogêneo, para auxiliar numa distribuição mais homogênea das ondas existem recursos como o de rotação de apoio ou de misturadores. O aquecimento do material em estudo pode ser rápido, lento, uniforme ou com gradientes de temperatura devido a diferentes propagações das ondas, do comportamento delas e a interação do campo gerado, dependendo das propriedades eletromagnéticas do material estudado (TAKARA; NASCIMENTO, 2008).

As micro-ondas emitidas apresentam frequências entre 300MHz e 300GHz, comprimento de ondas curtos (na ordem de centímetros e milímetros), por isso há fatores únicos nas aplicações de sistemas de micro-ondas. Elas são utilizadas nas áreas da ciência para tratamentos e como forma de aquecimento, pois nelas ocorrem com frequência ressonâncias moleculares, atômicas e nucleares.

O micro ondas pode ser usado na aceleração de reações químicas, reduzindo drasticamente o tempo necessário. O aquecimento de um material ocorre devido a interação da onda eletromagnética com o dipolo elétrico da molécula. Quando as moléculas são submetidas a um campo elétrico, as que possuírem dipolo elétrico tendem a se alinhar; quando a orientação dos dipolos é removida as moléculas tendem a voltar para o estado anterior, assim dissipando a energia absorvida na forma de calor. Quanto maior for o dipolo, maior será a ação sob o campo elétrico. Portanto, a molécula absorve maior quantidade de calor. Com a chamada constante dielétrica (ϵ) de cada material pode-se saber a quantidade de calor que poderá ser armazenada a princípio. (Barboza, 2001).

Ultrassom

O ultrassom é comumente usado na limpeza de produtos e utensílios laboratoriais com água ou solventes específicos. Outra função é ajudar na dispersão de soluções, não deixando que as moléculas se acumulem e separando-as. O ultrassom é essencial durante a aplicação do NTC funcionalizado na resina epóxi, pois a atração entre as moléculas de silano tem tendência de se aglomerarem, formando grumos e não aderindo à resina ou formando núcleos de concentração de tensões, que fragilizam o material, como pode ser visto na figura 4.



4- Aglomerado de NTC causando falhas no material

(Imagen retirada de Nocera,2013 por microscopia eletrônica)

Temperatura de transição vítreia

Transição vítreia é uma propriedade térmica de certos materiais, onde estes podem ser encontrados num estado mole e “borrachoso”, não sendo líquido nem sólido. Temperatura de transição vítreia (T_g) é a média entre a temperatura em que o material entra em transição vítreia e a que ele sai dela. Esses materiais são diferentes dos cristalinos, onde essa fase não existe.

No caso dos polímeros, o começo da T_g é a temperatura em que o material passa a ficar maleável e não mais enrijecido como antes; e o final da T_g é quando o material se torna líquido. Esse estado mole acontece devido à quebra das ligações entre as cadeias poliméricas, fazendo com que estas se movimentem umas sobre as outras, perdendo a rigidez que antes possuíam.

Dependendo do tipo de ligação entre essas cadeias a T_g pode ser maior ou menor. Ligações não covalentes (Van der Walls, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio) são mais fracas quando comparadas a ligações covalentes, que precisam de maior energia para serem quebradas. Dessa forma, polímeros que apresentam uma maior densidade de ligações covalentes em suas cadeias possuem uma maior temperatura de transição vítreia.

Objetivo

O objetivo deste trabalho é haver à melhora nas propriedades térmicas da resina epóxi, quando esta foi adicionada dos nanotubos oxidados e funcionalizados. A principal propriedade a ser testada será a temperatura de transição vítreia, onde é esperado que sofra um aumento devido as ligações que os nanotubos farão com a matriz polimérica. São essas ligações que enrijecem o polímero e que supostamente aumentarão a Tg, pois demandam maior quantidade de energia para serem quebradas.

Materiais e métodos

Oxidação dos NTC

Inicialmente pesou-se 0,50 g de nanotubos de carbono multicamadas em cada frasco de teflon e foram adicionados 10 ml de uma solução contendo ácido sulfúrico e ácido nítrico numa proporção de 3:1 (v/v). Em seguida, os frascos foram levados a um forno de micro-ondas por cerca de 10 minutos a 150 W. Os frascos foram deixados resfriando.

Após essa etapa, foi feita a lavagem dos NTC oxidados para a retirada do excesso de ácido que sobrou após a oxidação. Para isso, foi adicionada água deionizada aos NTC em tubos de teflon, nos quais os nanotubos não grudam, em seguida, foram levados a centrífuga por cinco minutos numa rotação de 4000 RPM. O excesso de água contendo os ácidos era descartado e esse processo de lavagem foi repetido três vezes.

Funcionalização dos NTC

Como o silano é facilmente degradado em água é necessário retirar a água restante que sobrou da lavagem. Nos recipientes que continham os NTC mergulhados em água deionizada, foi despejado álcool etílico anidro, e esperou-se até a decantação dos NTC para que o líquido contendo a água e o álcool fosse descartado, sendo esse processo repetido mais duas vezes para eliminação da água.

Depois foram adicionados a um frasco de teflon os nanotubos em 30 ml de álcool etílico. A mistura foi aquecida em uma chapa sob agitação constante até se atingir uma temperatura de 60°C, na sequência, foi adicionado 0,5 ml de 3-aminopropil tri-etoxtisilano a mistura. Após a adição do silano, a agitação e aquecimento na temperatura de 60°C foram mantidos por mais duas horas e depois a mistura foi deixada resfriando.

Preparação da resina

Os NTC já funcionalizados foram colocados em um banho de ultrassom por meia hora para melhor dispersão dos nanotubos. Imediatamente os nanotubos foram adicionados lentamente a resina epóxi Araldite® (LY5052) sob agitação constante para que houvesse uma melhor interação e dispersão dos NTC na resina.

A mistura contendo a resina, os nanotubos funcionalizados e o álcool etílico foi deixada, sob agitação constante, em uma chapa aquecida até a evaporação total do álcool, que aconteceu em torno de 70°C. Após resfriamento, o nano-compósito epóxi foi transferido para outro frasco para ser armazenado.

Para a preparação dos corpos de prova, foi utilizado o Aradur (5052 CH) como catalisador para o endurecimento da resina. Uma mistura que continha somente a resina epóxi com 38% em massa com o catalisador foi colocada nos moldes de teflon e esperou-se 24 horas até seu total endurecimento.

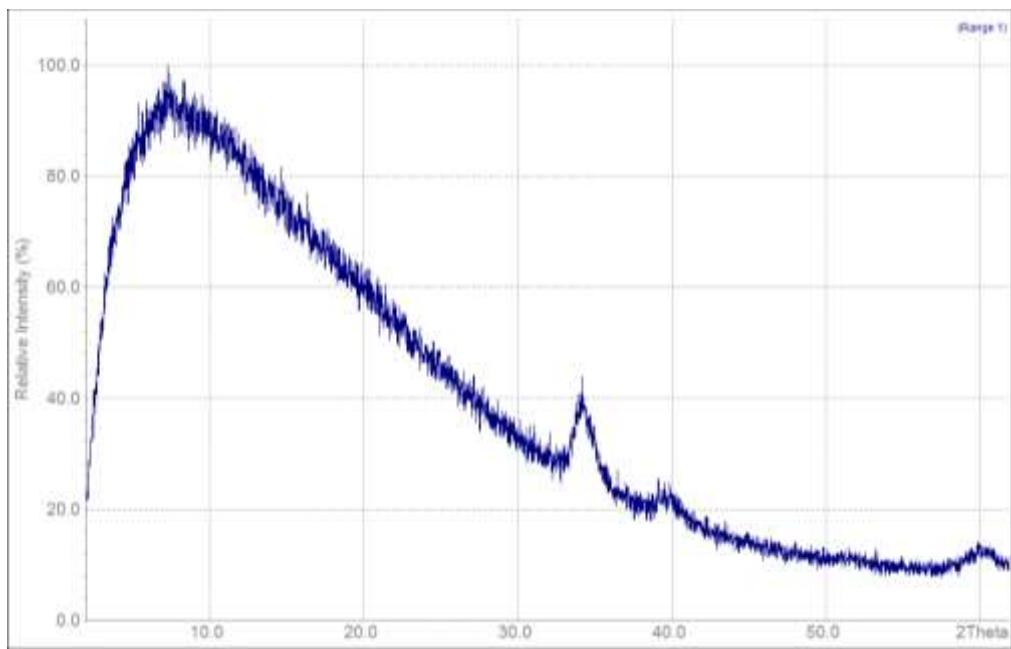
Para fazer os corpos de prova contendo a resina com os nanotubos de carbono foi necessário colocar a mistura num banho de ultrassom por meia hora, pois os nanotubos tendem a se aglomerar. Novamente foi adicionado o catalisador em 38% em massa a essa mistura, sendo depois colocada nos moldes de teflon.

Foram também feitos corpos de prova colocando as mesmas misturas da resina com o catalisador, tanto a que tinha NTC como a que não tinha, sobre uma placa de teflon para fazer uma fina camada. A resina com os nanotubos funcionalizados também sofreu um banho de ultrassom antes do catalisador ser adicionado. Novamente foram esperadas 24 horas até o total endurecimento da resina.

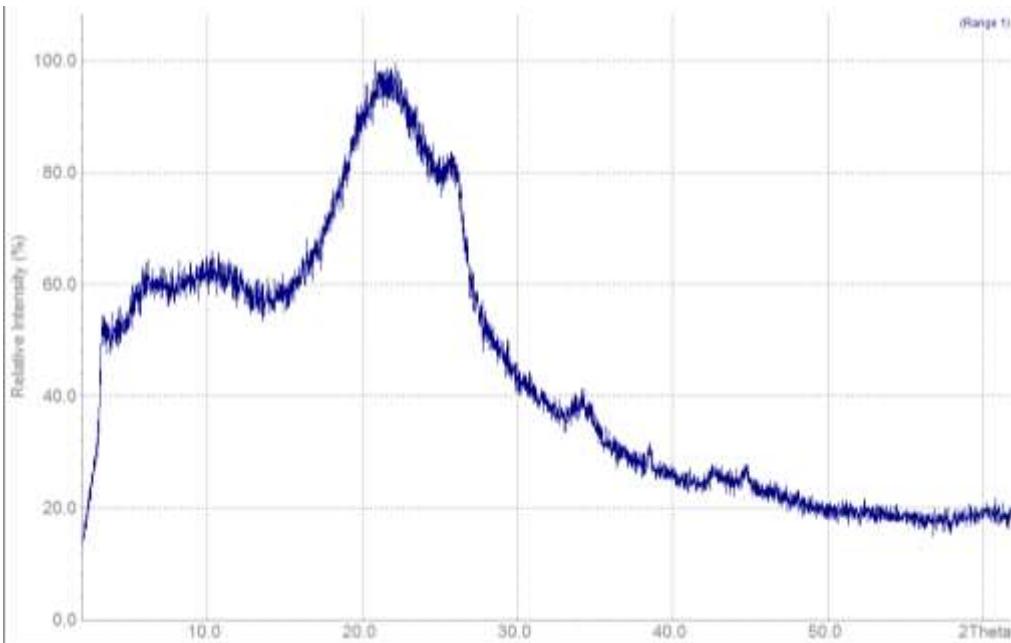
Resultados e Discussão

Difração de raios X

Os testes com difratômetro de raios x foram feitos com os nanotubos puros e funcionalizados, e também da resina epóxi e esta adicionada de NTC funcionalizados. Os nanotubos de carbono, tanto ele em seu estado natural quanto funcionalizado, apresentaram estruturas muito amorfas, sem pico cristalográfico definido para mais informações pudessem ser retiradas.



5- Difração dos NTCs puros



6- Difração dos NTC funcionalizados

Para realizar a difração de raios x com a resina epóxi foram feitos dois tipos de corpos de prova diferentes. A resina em forma de cubo, tanto ela sozinha como a que tinha os nanotubos, foram triturados em um pó fino para a realização dos testes. O segundo tipo consiste num filme fino da resina epóxi sozinha e um com ela adicionada de NTC. A superfície dos nanotubos é muito eletronegativa, isso faz com que se

aglomerem na resina, mesmo depois de ter sofrido um banho de ultrassom para melhor dispersão.

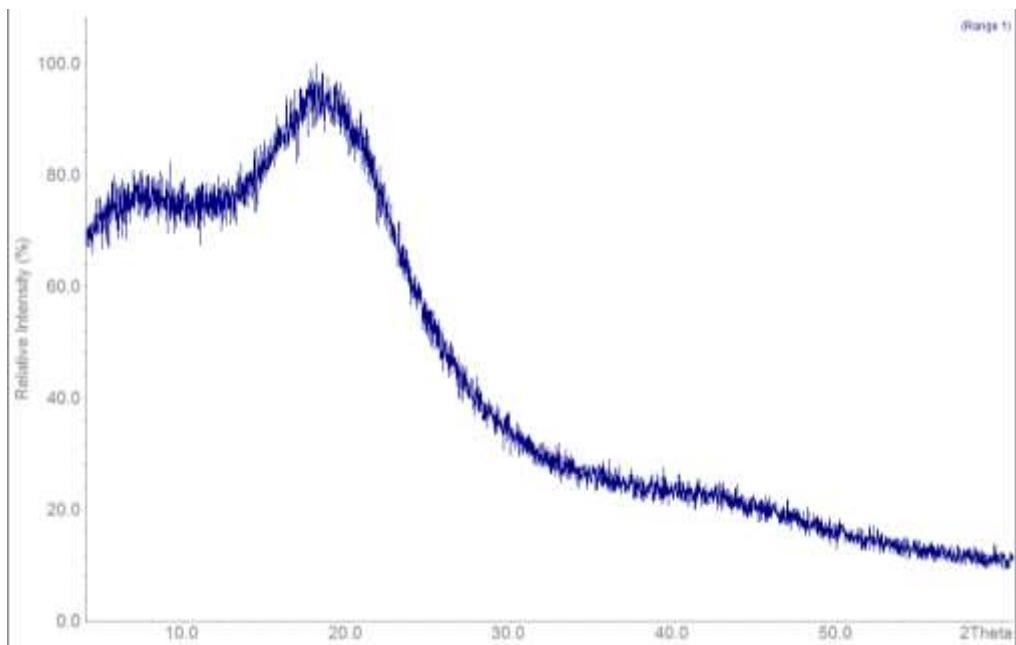


7 - Resina Epóxi e ela adicionada de nanotubos de carbonos

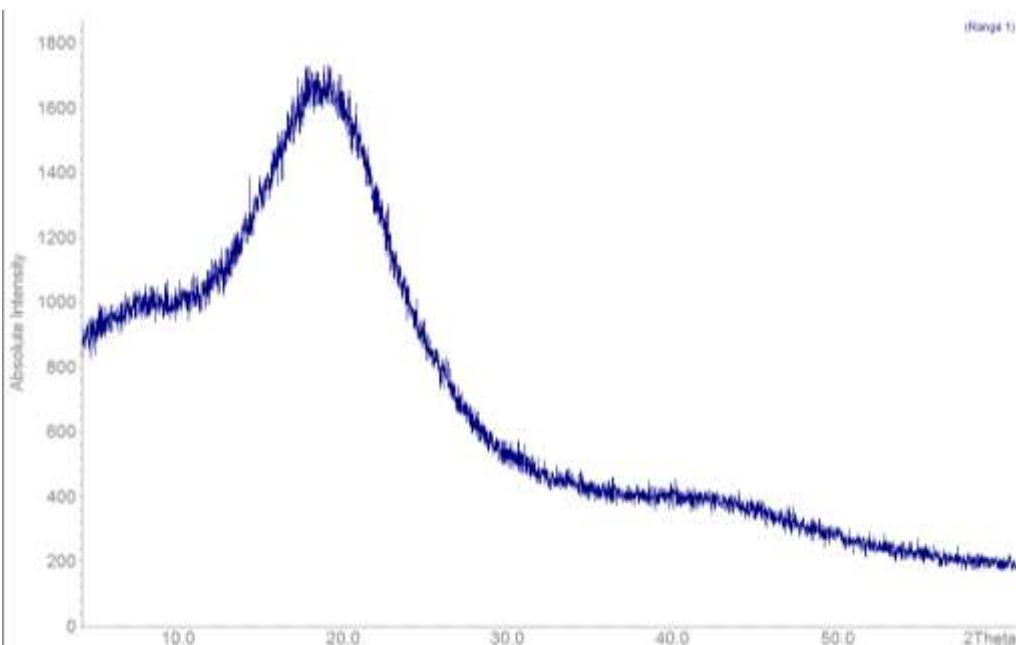


8 - Resina epóxi com NTC funcionalizados

As resinas testadas em forma de pó quase não mostraram nenhum resultado, e não é possível ver uma diferença clara entre os dois, portanto, nada se pode dizer se houve melhoria na estrutura e interação da resina com os nanotubos.



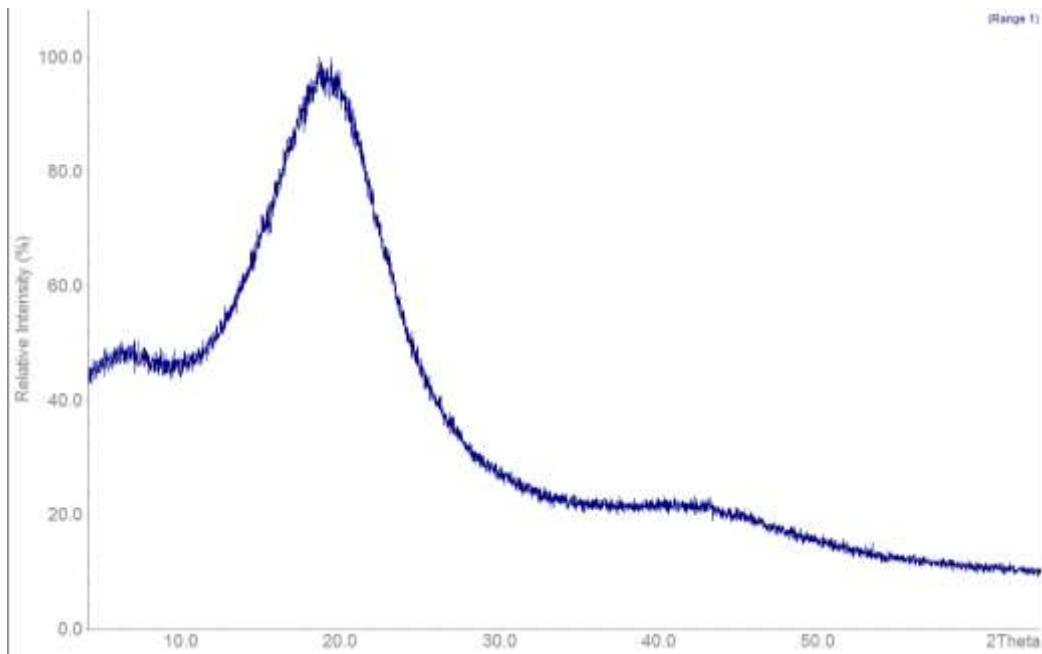
9 - Difração da resina em pó



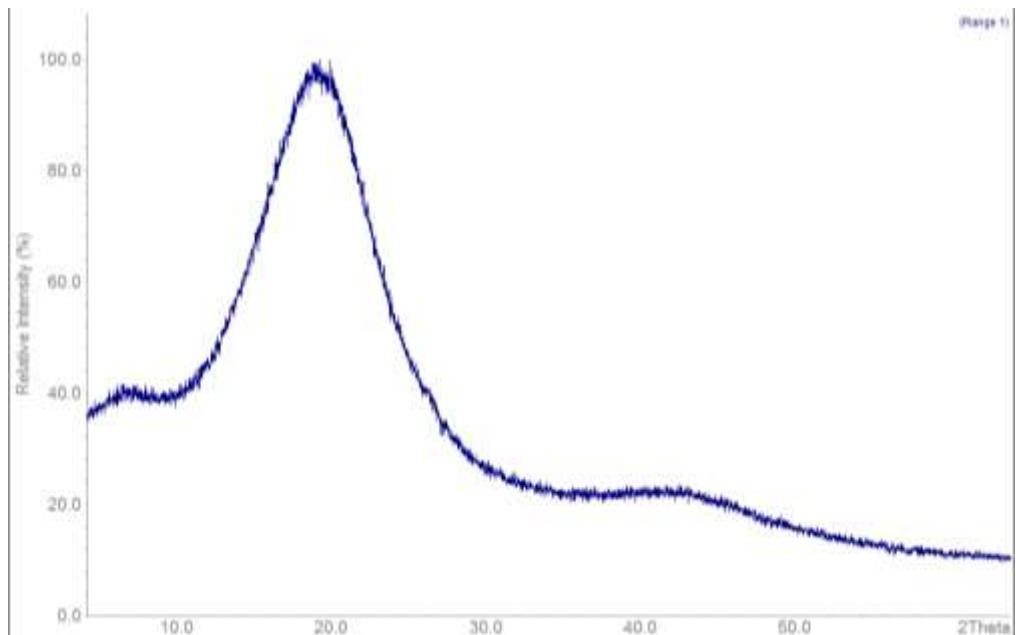
10 - Difração da resina contendo NTC

Com a resina em forma de filme fino foi possível obter resultado melhores, porém observou-se que a estrutura, tanto do epóxi sozinho quanto dele com os nanotubos, não era cristalina. Mesmo após a adição dos NTC, suas estruturas continuaram muito amorfas, portanto não aconteceria uma melhora da temperatura de transição vítreia da resina. Os gráficos feitos pelo difratômetro não apresentaram picos

cristalográficos definidos, o que impediu que mais informações pudessem ser retiradas desse teste.



11 - Difração do epóxi em forma de filme fino



12 - Difração do epóxi com os NTC em forma de filme fino

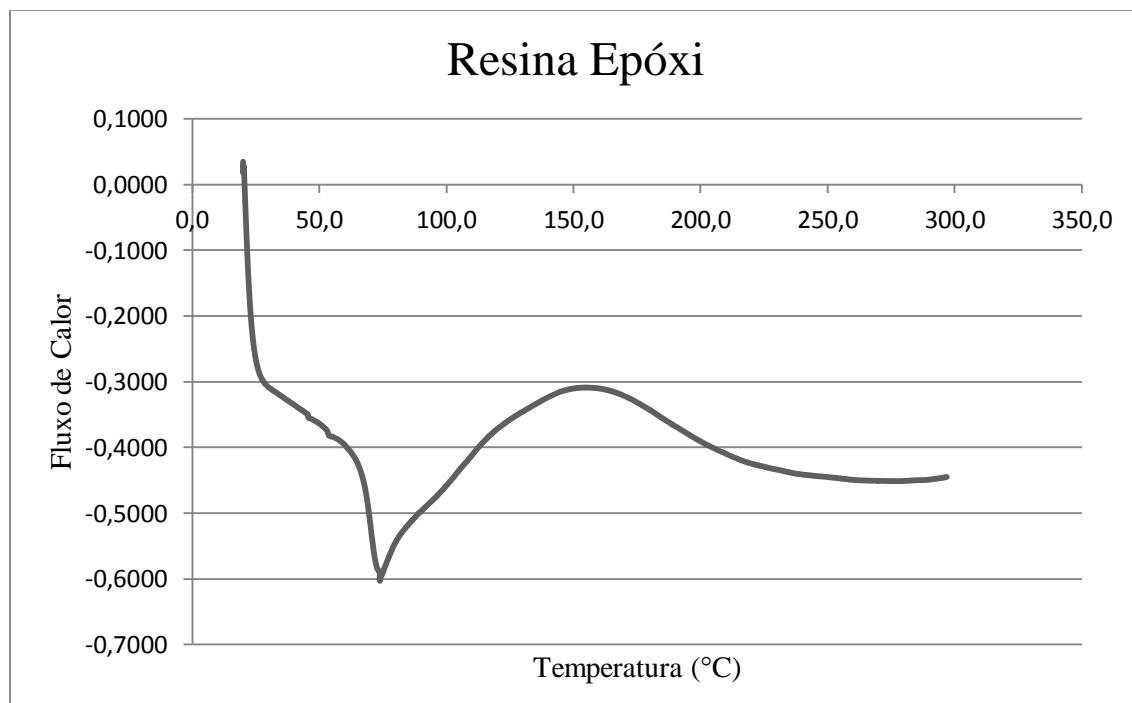
DSC

Calorimetria diferencial de varredura (Differential Scanning Calorimetry, DSC do inglês) é uma técnica em que é medida a quantidade de calor necessário para aumentar a temperatura de uma amostra e da referência. O DSC substituiu o DTA (Analise Térmica Diferencial), pois esta não conseguia medir com precisão a quantidade de calor envolvido no processo.

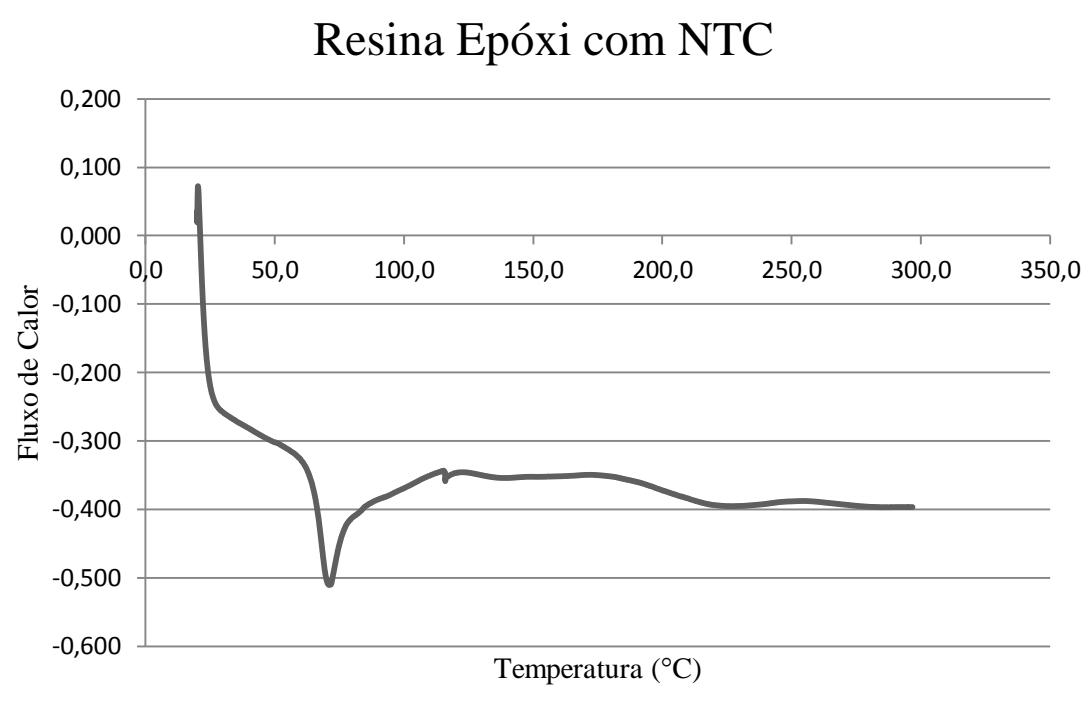
O DSC, através da quantização de calor, consegue notar mudanças na capacidade térmica (calor necessário para aumentar a temperatura de um material em uma unidade) da amostra, indicando que algum tipo de transição ocorreu com a mesma. Essa transição pode ser de sólido para líquido ou para o estado borrachoso de transição vítreia presente em alguns materiais.

Abaixo são mostrados os gráficos de DSC tanto da resina epóxi sozinha quanto dela adicionada de nanotubos de carbono funcionalizados. Pela comparação dos gráficos, percebe-se uma pequena melhora na estabilidade térmica do material com a adição dos nanotubos na faixa dos 150°C.

Essa pequena melhora demonstra um possível aumento na temperatura de transição vítreia da resina, em torno de 160°C, devido às estruturas de carbono presente no nano-compósito. As ligações carbono-carbono do NTC possuem uma maior estabilidade térmica que moléculas orgânicas, que é transferida para o epóxi, gerando uma maior estabilidade térmica neste.



13 – DSC de Resina Epóxi



14 – DSC da Resina Epóxi adicionada de Nanotubos de Carbono

Conclusões

A adição dos nanotubos de carbono à resina não ocasionou na melhora de suas propriedades estruturais. Pela técnica do difratômetro de raios X, pode-se observar que a estrutura da resina é amorfa, no nanocompósito, houve apenas uma agregação dos nanotubos à superfície, continuando amorfo. Dessa forma, não foi possível observar mudança na estrutura.

Sabe-se que a adição dos NTC ao epóxi pode melhorar as propriedades mecânicas da resina, porém o método dos Raios X não mostrou indícios de melhora nas propriedades térmicas da resina.

O ensaio de DSC mostrou uma pequena melhora quanto à estabilidade térmica da resina em torno de 150°C, onde foi necessário menos calor para manter a temperatura. A adição dos nanotubos acarretou numa pequena melhora nas propriedades térmicas do epóxi devido as suas ligações carbono e a estabilidade térmica que elas agregam a resina.

Referências

Callister, W. D. Jr. CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS – UMA INTRODUÇÃO. Rio de Janeiro, RJ : LTC, 2002

Fagan, S.B., Souza Filho; A. G.; (2007) Funcionalização de Nanotubos de Carbono. *Química Nova*, **30** n° 7.

Wiebeck, H.; Harada, J. (2005) *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações*. São Paulo: Artliber Editora.

Barboza, A.C. R. N.; Cruz, C. V. M. S.; Graziani, M. B.; Lorenzetti, M. C. F.; Sabadini, E. (2001) Aquecimento em forno de microondas/ Desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. *Química Nova*, 24, 901-904.

Blass, A.(1988) Processamento de Polímeros. 2. ed. Florianópolis: Editora da UFSC.

Bonalume, B.C.F.; Lebrão, G.W.; Rossi, J.L. (2011). Functionalized carbon nanotubes for nanocomposites, 16th International Conference on Composite Structures, Porto.

Kathi, J.; Rhee, K. Y.; Lee, J. H. (2009) Effect of Chemical Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with 3-Aminopropyltriethoxysilane on Mechanical and Morphological Properties of Epoxy Nanocomposites. *Composites: Part A* **40**, 800-809.

Hollaway, L. (Ed.) (1994) *Handbook of polymer composites for engineers*. Cambridge, Woodhead.

Liu, J.; Zubiri, M. R.; Vigolo, B.; Dossot, M.; Fort, Y.; Ehrhardt, J. J.; McRae, E. (2006) Efficient Microwave-Assisted Radical Functionalization of Single-wall Carbon Nanotubes. *Carbon*, **45**, 885-891.

Nocera, Vanessa; Lebrão, G.W. (2013). Preparação de Nano-compósito Epóxi/Nanotubo de Carbono Funcionalizado com Uso de Micro-ondas.

Giardini, Mariana S.; Lebrão, G. W. (2012). Oxidação de Nanotubo de Carbono de Multicamadas para Nanocompósito e Cura de Resina Epóxi Ambos Acelerados Via Microondas.