

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS A BASE DE NANOSÍLICA FUNCIONALIZADA

Rodrigo Mangoni Nicola¹; Susana Marraccini Giampietri Lebrao²

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

² Professora da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *Os nanotubos de carbono possuem propriedades mecânicas únicas, tais como altíssima resistência à tração e dureza, de modo que seu uso é interessante para a criação de novos materiais capazes de aproveitá-las. Um dos problemas encontrados para que isso ocorra é a alta estabilidade da estrutura de carbono que compõe sua superfície, o que dificulta a reação com outras substâncias. Este trabalho tem como objetivo alcançar a dispersão de nanotubos em matriz polimérica e avaliar as propriedades mecânicas do nanocompósito, a fim de determinar um procedimento de fabricação capaz de maximizá-las. Os resultados indicam que as técnicas empregadas foram ineficazes, tendo como consequência a perda de resistência do material.*

Introdução

A busca por materiais mais eficientes é constante, passando pelo descobrimento de novas estruturas químicas ou a criação de materiais compósitos. Dentre os materiais que apresentam potencial para futuras aplicações, destaca-se uma estrutura de carbono denominada nanotubo de carbono (NTC). Trata-se de um material de baixa densidade e extraordinárias características, tais como alta resistência mecânica, condutividade térmica e singulares propriedades elétricas e óticas.

Há, no entanto, restrições a sua utilização devido a sua estrutura altamente estável, tornando a sua funcionalização necessária. O trabalho apresentado busca estudar a funcionalização dos NTC, através da oxidação de suas paredes com o auxílio de micro ondas e adição de silano, e observar sua influência nas propriedades mecânicas do compósito epóxi-nanotubo.

Da própria funcionalização surge outra complicação, originada da tendência do material silanizado a aglutinar-se, por conta das ligações entre as moléculas de silano. Essa característica do material funcionalizado dificulta sua dispersão na resina, o que acarreta na perda de resistência da mesma por concentração de tensão no ponto em que há nanotubos aglutinados.

A estrutura de um nanotubo consiste em uma fina camada de átomos de carbono densamente compactados em uma grade bidimensional, a qual denomina-se folha de grafeno. Através de um processo de deposição química esta estrutura é, então, formada de modo que sua estrutura final se assemelhe à um cilindro de dimensões nanométricas. A essa estrutura foi dado o nome nanotubo de carbono.

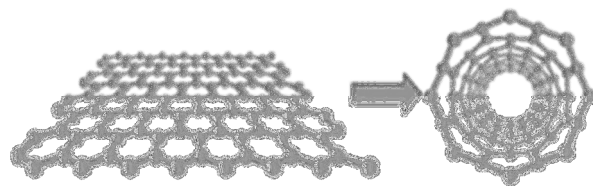


Figura 1 – Formação de nanotubo de carbono a partir de uma folha de grafeno (SAITO; DRESSSELHAUS, 1998).

Os nanotubos de carbono podem ser divididos em duas categorias, baseadas no seu tipo de estrutura. No caso de uma única folha de grafeno enrolada no formato de um tubo, denomina-se nanotubo de carbono de parede simples (SWNT). No caso de uma estrutura com diversas folhas de grafeno, enroladas de forma concêntrica, denomina-se nanotubo de carbono de múltiplas paredes (MWNT).

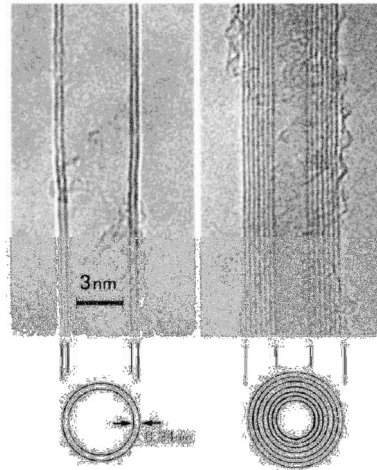


Figura 2 – NTC de parede simples (SWNT) e NTC com várias paredes (MWNT) (Fagan, 2007).

O NTC tem como sua propriedade mais notável o altíssimo limite de escoamento que, considerando sua natureza frágil, vem acompanhado de um também altíssimo módulo de elasticidade. Tais características garantem a ele um comportamento mecânico muito próximo do diamante. Suas propriedades elétricas são definidas pela alteração no seu ângulo quiral, que é definido pela direção do enrolamento do tubo em contraste com a disposição estrutural da folha de grafeno. Atualmente não há nenhum processo de fabricação capaz de controlar sua quiralidade, tal avanço poderia gerar uma nova opção, de menores dimensões e maior resistência ao calor, de material usado como semicondutor em placas de circuito integrado, desencadeando uma revolução na eletrônica atual.

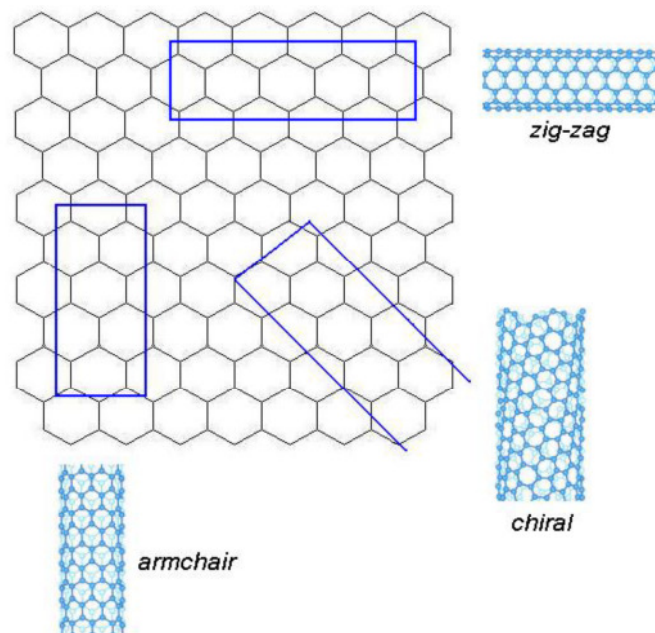


Figura 3 – NTC segundo seu enrolamento produzindo diferentes ângulos quirais (Couto, 2006).

Os nanotubos de carbono possuem alta estabilidade, adquirida pelas fortes ligações entre os carbonos de sua estrutura. É possível, no entanto, funcionalizá-lo para que possa ser aplicado. Tal funcionalização pode ocorrer através da quebra de algumas das ligações de sua parede através do fornecimento de energia, seguido de sua oxidação, gerando imperfeições ao longo de sua parede, que podem se ligar a polímeros (Kathi; Rhee; H. Lee, 2009). Essa energia pode ser fornecida tanto através do ataque da estrutura em meio ácido como através da onda eletromagnética gerada por um aparelho de micro ondas. É possível, também, realizar a sua adsorção em outras substâncias, como diversos tipos de aminas. Após completamente funcionalizado, o nanotubo apresenta maior aderência, de modo que seu uso no fortalecimento de outros materiais torna-se viável.

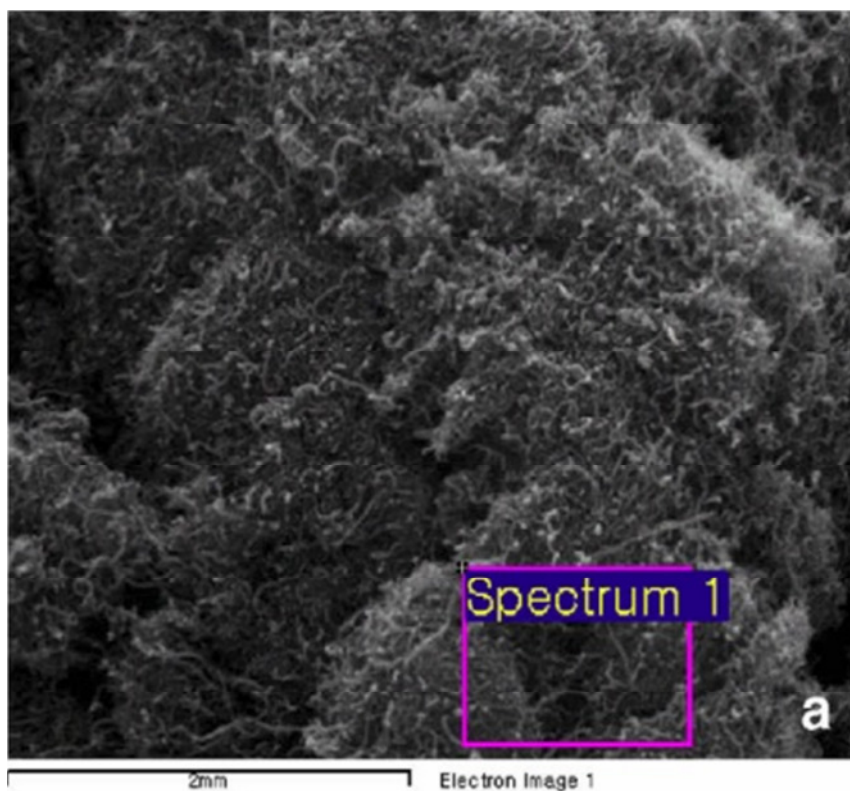


Figura 4 – Imagem de MWCNTs funcionalizados, feita com microscópio eletrônico de varredura (Kathi; Rhee; H. Lee, 2009).

O Epóxi é um copolímero termofixo, o que significa que trata-se de um polímero gerado por dois monômeros distintos. Sua estrutura consiste em diversas iterações de anéis de epóxido, intercalados por poliaminas, que servem como uma espécie de conexão entre eles. As características da resina são, em geral, definidas pela amina utilizada, os tipos de aditivos adicionados ao composto e os tipos de tratamentos aos quais ele é submetido. Seus usos mais comuns incluem a fabricação de tintas, colas e revestimentos, sendo possível, também, utilizá-lo para a fabricação de materiais compósitos, sendo comumente justaposto a materiais como fibras de carbono ou de vidro. Trata-se de um material versátil, de fácil produção e aplicação.



Figura 5 – Exemplo de cola a base de Epóxi (Two Hobbies).

Materiais compósitos são aqueles onde se observa claramente duas ou mais fases distintas tanto fisicamente quanto quimicamente, em que o resultado seja uma mistura das características inerentes a cada uma de suas fases, de modo que o material formado tenha propriedades impossíveis de se adquirir de cada um de seus constituintes individualmente. A estes dois constituintes são dados os nomes de matriz e reforço, sendo a matriz o material que constitui a maior parte do compósito, dando-lhe sua estrutura, e o reforço é o responsável por realçar propriedades existentes na matriz, sendo sua disposição e forma determinantes para a natureza do compósito. Denomina-se nanocompósito o compósito em que uma ou mais de suas fases constituintes possui dimensões nanométricas.

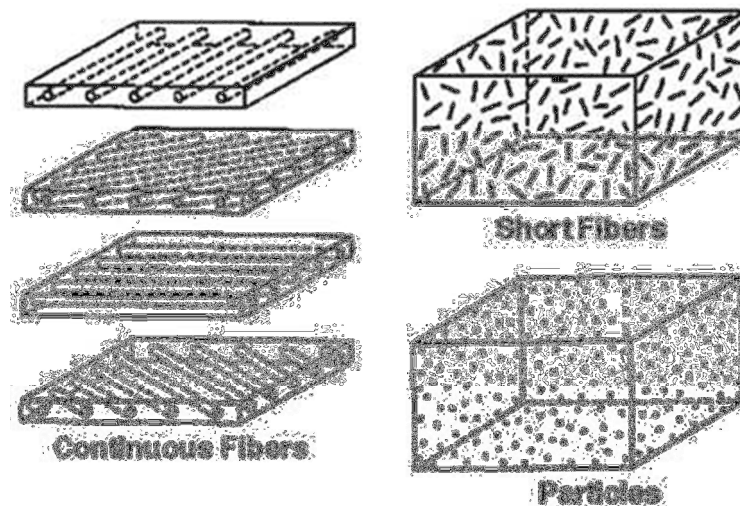


Figura 6 – Alguns exemplos de materiais compósitos com diferentes tipos de reforço.

Foram estabelecidos como objetivos deste trabalho recriar experimentos feitos anteriormente (Kathi; Rhee; H. Lee, 2009), utilizando nanotubos oxidados com o auxílio de microondas e funcionalizados, tal como foi realizado por Bonalume (2011), e maximizar as propriedades mecânicas da resina epóxi-nanotubo através da dispersão de uma pequena fração na matriz epóxi. Tais resultados acarretariam em um significativo avanço na área de nanocompósitos com inúmeras aplicações em potencial, como um adesivo de maior resistência, por exemplo.

Materiais e Métodos

A técnica utilizada para a dispersão de NTC em matriz polimérica envolve o uso de álcool etílico como solvente dos NTC funcionalizados, em um procedimento em que a resina foi gotejada em uma solução de álcool e nanotubos. Na sequência, foi realizada a evaporação do álcool através da agitação e aquecimento da solução durante duas horas, seguido da exposição da solução ao vácuo durante mais uma hora. A solução foi submetida ao ultrassom durante um período de aproximadamente 20 minutos entre cada etapa para melhor dispersão e

durante a adição de resina à solução de álcool e nanotubos.

Os ensaios para determinação da resistência ao impacto e tração dos materiais foram realizados segundo as normas D6110-08 e D638-98 respectivamente e os corpos de prova foram confeccionados a partir das especificações descritas nas mesmas.

Para garantir a fidelidade estatística do experimento, os ensaios foram feitos com dez corpos de prova. Cinco deles feitos de epóxi não modificado e outros cinco de resina com nanotubos oxidados e funcionalizados, sendo a composição percentual desses últimos de 0,2% de NTC funcionalizados e o restante, resina epóxi. O procedimento de oxidação e funcionalização realizado foi como descrito por Bonalume (2011). Os corpos de prova foram moldados em uma placa de teflon usinada e submetidos a um processo de pós-cura a 80°C durante 8 horas.

Resultados e Discussão

Após a eliminação de valores inadequados, de corpos que apresentaram fratura em um ponto inesperado ou com iniciadores de trinca visíveis, obteve-se um valor médio para o limite de resistência à tração de $73,9 \pm 4,42$ MPa para o epóxi sem adição de NTC e $60,0 \pm 5,13$ MPa para o epóxi com 0,2% de NTC.

Em um ensaio posterior, após o aumento na duração de exposição ao ultrassom, obteve-se média de $71,8 \pm 4,51$ MPa para o epóxi sem NTC e $69,3 \pm 4,97$ MPa para o compósito epóxi-nanotubo. No ensaio de impacto, também realizado após a modificação no procedimento, obteve-se uma média de $2,17 \pm 0,27$ kJ. para o epóxi sem adição de nanotubos e $2,06 \pm 0,11$ kJ. para o compósito.

Além da mudança na tensão de ruptura do material após o aumento do uso do ultrassom, observou-se também uma maior homogeneidade aparente nos corpos de prova produzidos. Enquanto os primeiros corpos exibiam aglutinações macroscópicas de nanotubos, os produzidos posteriormente aparentavam uma maior dispersão.



Figura 7 – Comparação entre a resina sem NTC (dir.), o compósito fabricado após a modificação no processo (esq.) e antes (centro)

A influência das ondas mecânicas geradas pelo aparelho de ultrassom se mostraram imprescindíveis para a dispersão dos nanotubos na matriz polimérica, de modo que seja possível associar o nível de dispersão obtido com a agitação da solução. Outras formas de agitação de maior frequência como micro ondas podem gerar melhores resultados.

Pode-se argumentar, a partir dessa variação macroscópica aliada aos resultados obtidos, que os nanotubos ao aglutinar-se funcionam não como um reforço por fibra dispersa, mas sim como iniciadores de trinca, pois há um espaçamento muito grande entre cada aglomerado de NTC para que as partículas ajam como uma fibra e dispersem a tensão. A consequência disso é a perda de propriedades com relação ao epóxi sem modificação. É possível que os novos corpos com melhor dispersão tenham amenizado o efeito de enfraquecimento causado pelos aglutinados, mas ainda não haja homogeneidade suficiente

para que o comportamento dos nanotubos seja como o esperado. Uma análise microscópica esclarecerá a situação.

Conclusões

Os resultados obtidos, aliados à aparência dos corpos após a dispersão de NTC, levam à conclusão de que não houve suficiente dispersão dos nanotubos para que o compósito se comporte como foi previsto, visto que o aglomerado será o princípio de uma trinca no material. A modificação no processo de dispersão gerou tanto corpos que aparentam maior homogeneidade como uma considerável melhora na tensão de ruptura, o que corrobora a conclusão inicial.

Referências Bibliográficas

- Fagan, S.B.; Souza, A.G. (2007) Funcionalização de nanotubos de carbono. *Quimica Nova*, **30**, 1695-1703.
- Kathi, J.; Rhee, K. Y.; Lee, J.H. (2009) Effect of chemical functionalization of multi walled carbon nanotubes with 3-aminopropyltriethoxylane on mechanical and morphological properties of epoxy nanocomposites. *Composites : Part A*, 800-809.
- Yaping, Z.; Aibo, Z.; Qinghua, C.; Jiaoxia, Z.; Rong, C. (2006) Functionalized effect on carbon nanotube/epoxy nanocomposites. *Material Science and Engineering A*, 435-436.
- Abdalla, M.; Dean, D.; Robinson, P.; Nyairo, E. (2008) Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposites: The effect of nanotube surface modification. *Polymer*, 3310-3317.
- Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. (2010) Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, 357-401.
- Cheng Ma, P.; Kim, J.-K.; Zhong Tang, B. (2006) Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. *Carbon*, 3232-3238.
- Jie, L.; Rodriguez, I Zubiri, M.; Vigollo, B.; Dossot, M.; Fort, Y.; Ehrhart, J.-J.; Mcrae, E. (2007) Efficient microwave-assisted radical functionalization of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 885-891.
- Yaping, Z.; Aibo, Z.; Qinghua, C.; Jiaoxia, Z.; Rong, C. (2006) Functionalized effect on carbon nanotube/epoxy nanocomposites. *Material Science and Engineering A*, 435-436.
- Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. (1998) Physical Properties of Carbon Nanotubes, *Imperial College Press*, London.
- ASTM INTERNATIONAL, Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics, 2008.
- ASTM INTERNATIONAL, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 1998.