

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DO ADESIVO DE ALTO DESEMPENHO PREPARADO À BASE DE RESINA EPÓXI/NANOTUBOS DE CARBONO

EVALUATION OF THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE HIGH-PERFORMANCE ADHESIVE PREPARED ON AN EPOXY RESIN/CARBON NANOTUBE BASE

Danielle Ferreira dos Santos^{1,2 a*}, Anna Carolina dos Santos Rocha^{1b}, Anna Cecília Moraes Martuchelli^{1c}, Ariela Furtado^{1d}

adaniellesantos@unifeso.edu.br*, bannacarolinarochoa2@gmail.com, cannamorae13@gmail.com, darielafurtado@gmail.com

¹Centro de Ciências e Tecnologia, Centro Universitário Serra dos Órgãos, Teresópolis, Brasil.

²PEMM-COPPE, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
^a Engenheira química (UFRJ), doutora em ciências de materiais com ênfase em polímeros (IMA/UFRJ), docente dos cursos do CCT/UNIFESO. ^b Engenheira civil (UNIFESO), ^c Acadêmica do curso de engenharia civil (UNIFESO), ^d Engenheira civil (UNIFESO).

RESUMO

Nanocompósitos a base de resina epóxi utilizando nanotubos de carbono (CNT) têm atraído grande interesse pelo desenvolvimento de materiais de alto desempenho a serem empregados em diferentes setores da indústria civil, aplicados como adesivos para revestimentos inteligentes [1-2]. As excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas com o uso de nanotubos de carbono, contribuem para a obtenção de sistemas com grande rentabilidade em função da baixa quantidade utilizada da carga para alcançar alta eficiência. O trabalho consistiu, a princípio, avaliar o impacto da variação do teor dos nanotubos de carbono sobre as propriedades reológicas e mecânicas. A viscosidade alcançou maior valor para 1,0% de CNT, evidenciando que para maiores valores de carga, o sistema tornou-se mais viscoso, aumentando a resistência ao fluxo, assim como o aumento do torque. Foi possível observar, também, que o aumento de carga, promoveu reforço do material, promovendo aumento do módulo de armazenamento e o módulo de Young, através dos ensaios de propriedades mecânicas de tração e flexão. Outro ponto importante foi medir a resistência à óleo e água dos nanocompósitos avaliando o impacto da cura em tornar esses sistemas menos permeáveis a esses solventes. Os sistemas com presença de carga apresentaram mais resistência aos solventes, em função do efeito reforço da estrutura pela presença dos nanotubos de carbono. A relevância no trabalho foi em obter um adesivo com boa eficiência de revestimento, através da otimização das propriedades reológicas e mecânicas, alcançando grande viabilidade, tanto científica, quanto econômica.

Palavras-chave: Resina epóxi; Nanotubos de carbono; Propriedades físico-mecânicas.

ABSTRACT

Epoxy resin-based nanocomposites using carbon nanotubes (CNT) have attracted great interest for the development of high-performance materials to be used in different sectors of the civil industry, applied as adhesives for smart coatings [1-2]. The excellent mechanical, thermal and electrical properties with the use of carbon nanotubes contribute to obtaining systems with great profitability due to the low amount of charge used to achieve high efficiency. At first, the work consisted of evaluating the impact of varying the content of carbon nanotubes on their rheological and mechanical properties. Viscosity reached a higher value for 1.0% of CNT, showing that for higher load values, the system became more viscous, increasing flow resistance, as well as increasing torque. It was also possible to observe that the increase in load, promoted material reinforcement, promoting an increase in the storage modulus and Young's modulus, through the tests of mechanical properties of tensile and bending. Another important point was to measure the oil and water resistance of nanocomposites, evaluating the impact of the cure in making these systems less permeable to these solvents. The systems with the

presence of charge showed more resistance to solvents, due to the effect of reinforcing the structure by the presence of carbon nanotubes. The relevance of the work is to obtain an adhesive with good coating efficiency, through the optimization of rheological and mechanical properties, achieving great feasibility, both scientific and economical.

Keywords: Epoxy resin; Carbon nanotubes; Physical-mechanical properties.

INTRODUÇÃO

A resina epóxi tem ganhado espaço em diferentes seguimentos, por agregar diversas propriedades, inclusive a aplicação à temperatura ambiente, o que facilita seu uso [1-2]. Esses sistemas termorrígidos à base de resina epóxi com a dispersão de nanotubos de carbono (CNT), têm sido atraídos pelo desenvolvimento de materiais de alto desempenho com a finalidade de serem empregados em diferentes setores das indústrias automobilística, civil, aeroespacial, microeletrônica [1] [3-4].

As interessantes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas que o material termorrígido atinge com a adição de CNT, contribuem para obtenção de compósitos com excelente desempenho em baixas quantidades dessa carga. O adesivo pode ter viscosidade variável, desde um líquido até uma massa pastosa e pode ser aplicado na forma de um filme fino ou ter uma camada espessa e ser constituído de diversos materiais [3].

Uma das características mais interessante para sua aplicabilidade é a adesão, unindo superfícies aderentes de maneira mais eficiente, e de forma homogênea, reduzindo de forma significativa à geração de tensões residuais, em comparação ao uso de artifícios metálicos [5]. Por meio de ensaios reológico e propriedades mecânicas será possível avaliar o comportamento do adesivo de revestimento perante as condições de escoamento de fluidos numa tubulação. Diante disso, aperfeiçoar e otimizar a vida útil de dutos com o uso de adesivo com boas propriedades mecânicas e capacidade resistiva a intempéries e outros fatores externos, a partir do estudo de resistência a óleo, água e inchamento. O trabalho buscou desenvolver um adesivo de alto desempenho, com eficiência de revestimento para dutos de escoamento, com boas

propriedades mecânicas, reológicas e resistivas a solventes.

METODOLOGIA

Materiais

Nanotubos de carbono (CNT), multi wall.

A resina epóxi com base em éter diglicídico de bisfenol A, 2001, (epóxido equivalente=187; viscosidade=12,6 Pa.s; densidade=1,16 g / cm³) foi adquirida da Redelease./Amina alifática.

Preparação dos nanocompósitos

Os sistemas foram preparados misturando a epóxi ao agente reticulador, seguindo a proporção da estequiometria de reação 1:0,32 (v/v). Em seguida foi adicionada a carga (nanotubos de carbono em diferentes teores 0,50; 0,75 e 1,0% de CNT), misturando-se por 20 minutos.

Análise reológica

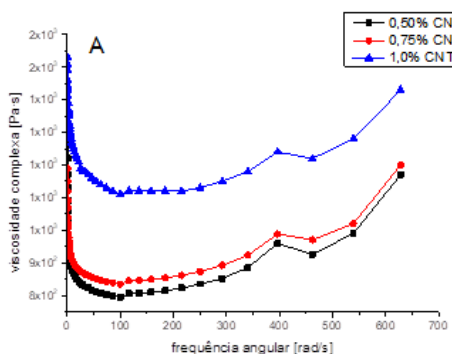
As amostras não curadas foram submetidas à análise reológica para avaliar o impacto do método de dispersão. Todas as misturas serão avaliadas num reômetro Discovery DHR-1, da TA Instruments Inc., equipado com uma geometria de placa paralela descartável (25 mm) e um gap de 1,0 mm. As medidas foram realizadas a 25 °C, em modo oscilatório na faixa de frequência de 0,1 a 100 rad/s e deformação de 1%, garantindo o regime de viscoelasticidade.

Ensaio de tração

O ensaio de tração seguiu a norma ASTM 638 tipo V e consistiu em submeter o corpo de prova a uma carga de forma crescente aplicada na sua direção axial, até que ocorra a ruptura. Ao decorrer do ensaio, o corpo de prova foi alongado e, ao romper-se a parcela elástica dessa deformação foi recuperada. A deformação que permanece após a ruptura é a

plástica. A montagem para a análise foi feita com o corpo de prova fixado pelas extremidades às garras do equipamento.

Ensaio de flexão



Esse método mediu o comportamento dos materiais submetidos a carregamento de viga simples, por meio de flexão de três pontos, segundo a norma ASTM D-790. Também é denominado de teste de viga transversal para certos materiais. O corpo de prova foi apoiado em dois gumes de facas como uma viga simples e a carga será aplicada em seu ponto médio. A tensão máxima atingida pelo material e a deformação máxima foram calculadas para incrementos de carga.

Ensaio de compressão

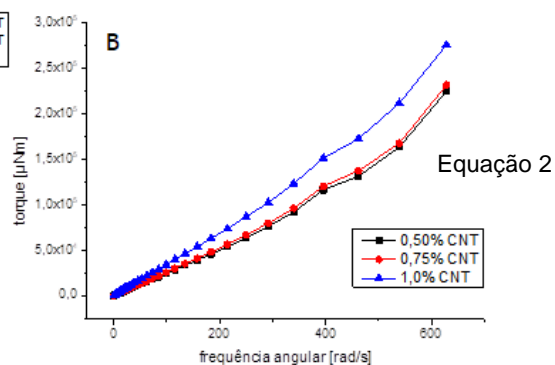
Esse ensaio de deformação permanente por compressão foi determinado seguindo a norma ASTM D 395, com dois corpos de prova cilíndricos sobrepostos, com dimensão 6,0 mm, sendo após 30 minutos de compressão mediu-se a espessura final.

Ensaio de inchamento

Para determinação da densidade de ligações cruzadas, será empregado o ensaio de inchamento no equilíbrio em água. A correlação entre o inchamento e a quantidade de ligações cruzadas é obtida em termos de V_r (volume de epóxi presente na rede inchada).

Os corpos de prova serão previamente pesados para serem imersos num volume de determinado solvente até atingir peso constante. Os sistemas devem ser condicionados a temperatura ambiente por 7 dias e ao abrigo da luz. Por fim, os corpos de prova serão pesados

novamente. O volume de resina presente na rede inchada (V_r) será obtido por meio da Equação 1:



$$V_r = \frac{M_f \times \rho_r^{-1}}{M_f \times \rho_r^{-1} + (M_i - M_f) \times \rho_s^{-1}}$$

Onde, M_f é a massa seca após o inchamento, ρ_r é a densidade da mistura, M_i é a massa inchada e ρ_s é a densidade do solvente. É interessante ressaltar que a perda de massa, equação 2, no ensaio de inchamento também será avaliada e fornecerá informações a respeito do grau de distribuição de ligações cruzadas da resina reticulada.

$$\% \text{ de perda de massa} = \left(\frac{M_f - M_0}{M_0} \right) \times 100$$

Onde, M_0 é a massa da amostra seca antes do inchamento.

Ensaio de resistência a óleo

Usado para avaliar a influência da densificação do material sobre a resistência a óleo seguindo o mesmo procedimento do cálculo do ensaio de inchamento, utilizando óleo de motor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1A ilustra a dependência da viscosidade complexa versus a frequência angular para os nanocompósitos formados de nanotubos de carbono dispersos em resina

Artigo Original

epóxi, não curados, para os teores de 0,50; 075 e 1,0 % de CNT. Aumentar o teor dos nanotubos promoveu o aumento da viscosidade, devido à maior presença das partículas rígidas da carga dispersas na resina, elevando a resistência ao fluxo. Em altas frequências foi observado uma maior elevação das viscosidades, e isso pode ser atribuído a pré cura dos sistemas, formando uma rede tridimensional e consequentemente aumentando a viscosidade e torque (1B) [6].

Figura 1. (A) Viscosidade complexa e (B) Torque, ambos versus da frequência angular para os sistemas não curados de ER/CNT.

A Figura 2 ilustra os resultados de módulo de Young para os ensaios de flexão e tração. A concentração de 0,75% CNT apresentou maior resultado de módulo quando comparado com a amostra de 0,50% CNT, evidenciando o maior reforço da matriz com maior adição de CNT. Entretanto, houve uma redução para 1,0% CNT. Isso pode ser atribuído

que em maiores concentrações, houve a formação de aglomerados da carga, devido as interações de Van der Waals, impedindo o contato da resina com o agente de cura, reduzindo assim o grau de reticulação, e conseqüentemente os valores de módulo, conforme elucidado em outros trabalhos [8].

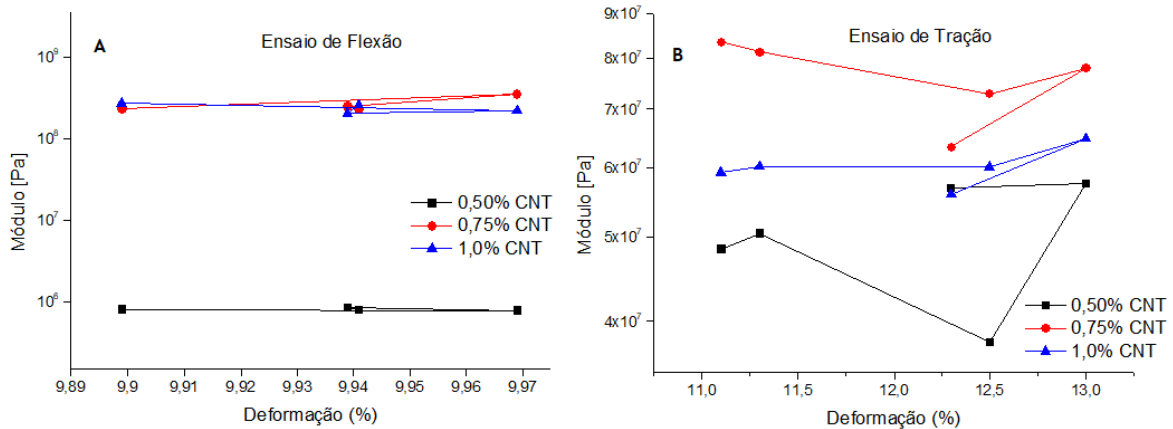


Figura 2. Módulo de Young para ensaio de flexão (A) e módulo de young para ensaio de tração (B) versus deformação para diferentes teores de CNT.

A Figura 3 ilustra a deformação permanente a compressão dos corpos de prova com 0,50% de CNT, 0,75% de CNT e 1,0% de CNT. Esse ensaio determinou o grau de deformabilidade residual que o material apresenta após ser submetido a uma carga compressiva, observado pela diferença de altura, sendo H_0 a altura inicial, e H a altura após a compressão. Foi possível observar que não houve muita diferença após os ensaios de compressão, isso evidencia que materiais termorrígidos apresentam boa resistência a compressão, em função das ligações cruzadas formadas na estrutura. Entretanto, corroborando com os ensaios de tração e flexão, o sistema com 0,75% alcançou a melhor performance, acentuando o efeito reforço da boa dispersão dos nanotubos de carbono.

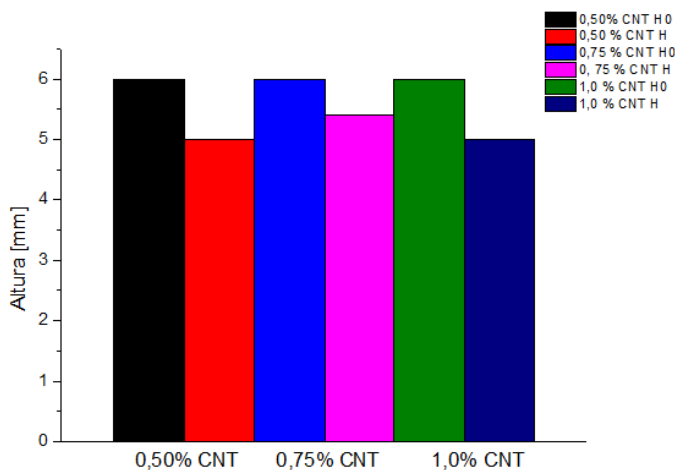
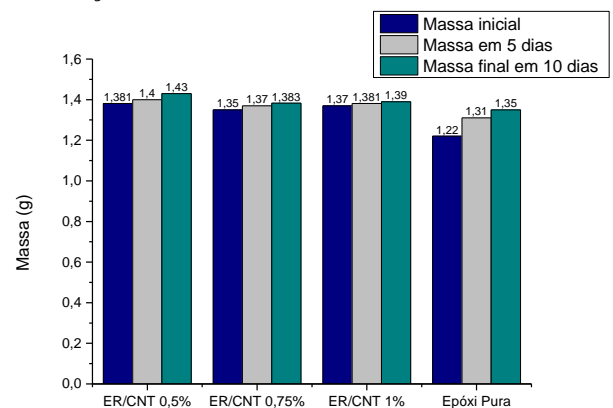


Figura 3. Ensaio de deformação permanente à compressão sendo H_0 = altura inicial e H = altura após a compressão, para as 3 concentrações.

A Figura 4 ilustra os ensaios de inchamento realizados imergindo os corpos de prova preparados nas três concentrações 0,5; 0,75 e 1,0% de CNT no solvente água, assim como o corpo de prova de resina epóxi (ensaio branco). Foi avaliado o teor de ligações cruzadas e o impacto dos teores adicionados da carga em relação a capacidade de absorver o solvente. Foi possível observar que os

corpos de prova com as cargas incharam menos, e isso pode ser atribuído a dispersão da carga na matriz epoxídica, dificultando a absorção do solvente pela rede tridimensional reticulada. Como esperado, houve uma maior absorção do solvente nos primeiros cinco dias, em comparação ao décimo dia, quase estabilizando o inchamento dos corpos de provas. A amostra com 1,0% de CNT apresentou menor variação de inchamento. Isso pode ser atribuído pela maior presença da carga dispersada na matriz polimérica, dificultando o inchamento da estrutura nessa concentração de CNT



Ensaio de Inchamento em Água - Período de 5 e 10 dias

Figura 4. Ensaio de inchamento com as amostras de 0,5; 0,75 e 1,0% de CNT e resina epóxi em água, variando o intervalo de tempo em 5 e 10 dias.

Figura 5 ilustra os resultados de resistência à óleo ao imergindo as amostras por cinco dias, foi possível observar que amostra com 0,75% CNT apresentou a maior resistência a óleo, quando comparada às outras concentrações. Isso pode ser atribuído que nessa concentração houve uma boa dispersão do CNT, de forma homogênea, favorecendo o contato do agente reticulador com a resina, otimizando a reticulação dessa amostra. Isso evidencia que essa amostra de 0,75% CNT apresentou

o sistema com maior densidade de reticulação

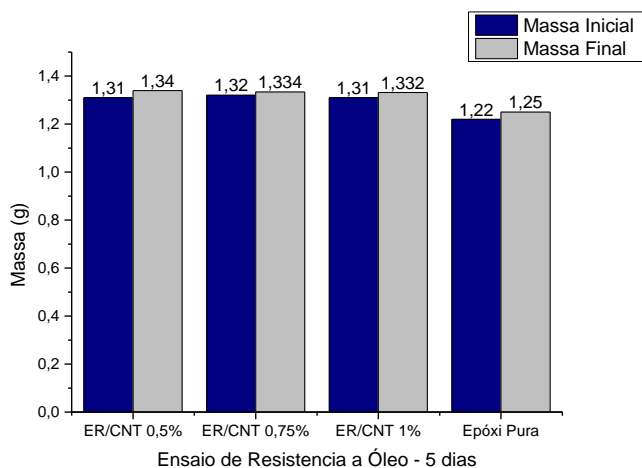


Figura 5. Ensaio de resistência à óleo em 5 dias para amostras com 0,50; 0,75 e 1,0% CNT, e resina epóxi.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A adição dos nanotubos de carbono, em geral, promoveu em sinergia com a matriz epoxídica o efeito reforço, evidenciado nas propriedades reológicas e mecânicas. Entretanto, para 1,0% CNT, em função das ligações de Van der Waals na superfície da carga, tende a aglomeração reduzindo a reticulação desse sistema e os módulos de Young, acentuado no ensaio de tração. Outro ponto interessante foi avaliar a influência da presença da carga quando as amostras com CNT foram imersas em óleo, apresentando mais resistência à absorção. Em relação ao ensaio de inchamento, a amostra de 0,75% CNT apresentou melhor resultado, evidenciando maior formação das ligações cruzadas, em função da melhor homogeneização no preparo desse sistema.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro fornecido pelo PICPq - Plano de Iniciação Científica e Pesquisa do UNIFESO.

REFERÊNCIAS

- [1] Marouf BT, Mai YW, Bagheri R, Pearson RA. Toughening of epoxy nanocomposites: nano and hybrid effects. *Journal Polymer Reviews*. 2016;56:70-112.
- [2] Spitalsky Z, Dimitrios T, Konstantinos P, Costas G. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties *Progress Polymer Science*. 2010;35(3):357-401.
- [3] Petrie E. *Epoxy Adhesive Formulations*: New York: McGraw-Hill Companies, EUA, 2006.
- [4] Li Y, Huang X, Zeng L, Li L, Tian H, Fu X, Wang Y, Zhong WH. A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites. *Journal of Materials Science*. 2019;54:1036-1076.
- [5] Potter KD, Guild, FJ, Harvey HJ, Wisomn M.R, Adams RD. Understanding and control of adhesive crack propagation in bonded joints between carbon fibre composite adherends, I. Experimental. *Engineering Fracture Mechanics*. 2001;21:435-43.
- [6] Zhou Y, Pervin F, Lewus L, Jeelani S. Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy. *Materials Science Engineering a-Struct*. 2007;452:657-664.
- [7] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354:56-58.
- [8] Santos DF, Carvalho APA, Soares BG. Phosphonium-based ionic liquid as crosslinker/dispersing agent for epoxy/carbon nanotube nanocomposites: electrical and dynamic mechanical properties. *J Mater Sci*. 2020;55:2077-2089.
- [9] Carvalho APA, Santos DF, Soares BG. Epoxy/imidazolium-based ionic liquid systems: The effect of the hardener on the curing behavior, thermal stability, and microwave absorbing properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2019;136:48326-48337.