

Estudo do Comportamento Adesivo de Nanocompósitos á Base de Resina Epoxídica e Nanotubos de Carbono Aplicando Validação Numérica

Danielle Ferreira dos Santos^{1,2}, Anna Paula Azevedo de Carvalho², Bluma Guenther Soares², Lavinia Maria Sanabio Alves Borges²

¹CCT – UNIFESO, ²Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Study of the Adhesive Behavior of Nanocomposites Based on Epoxy Resin and Carbon Nanotubes Applying Numerical Validation

Abstract: *Nanocomposites involving carbon nanotubes (CNTs) and epoxy resin have been studied to develop materials with higher thermal, mechanical and electrical properties. Due to the tendency of CNTs to cluster, two different dispersion methodologies were studied in order to observe the best interaction between the charge and the matrix, and from this, an adhesion study, lap shear, and application of a numerical model prediction tool.*

Keywords: *Epoxy resin. Carbon Nanotubes. Adhesion. Numerical Method Finite Elements.*

Resumo: Nanocompósitos envolvendo nanotubos de carbono (CNTs) e resina epoxídica têm sido bastante estudados visando o desenvolvimento de materiais com maior resistência térmica, mecânica e propriedades elétricas. Devido a tendência dos CNTs se aglomerarem, foram estudadas duas distintas metodologias para dispersão a fim de observar qual melhor interação a carga com a matriz, e a partir disto, foi feito um estudo de adesão, *lap shear*, e aplicação de um modelo numérico como ferramenta de predição.

Palavras chave: Resina Epóxi. Nanotubos de Carbono. Adesão. Método Numérico Elementos Finitos.

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 (Petri, 2006). 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 (Petri, 2006).

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 quando usados para aderir estas superfícies (Potter et al., 2001). O termo adesão está associado à união entre dois materiais, sejam eles compósitos ou não, por meio de uma substância chamada adesivo (Andreassi; Baudille; Biancolini, 2006).

O uso como carga de nanotubos de carbono se faz devido esse material combinar características bem interessantes como otimização de propriedades mecânicas, boas propriedades elétricas, térmicas e ópticas (Ijima, 1991). A grande dificuldade de manuseio encontra-se em sua característica física de se aglomerar, mesmo em baixos teores (Gojny et al., 2004; Thostenson et al., 2006; Song et al., 2005). Dessa forma, vários métodos foram desenvolvidos a fim de desenvolver dispersões eficientes no intuito de dispersar os CNTs (Thostenson et al., 2006; Song et al., 2005).

Associado ao estudo de *lap shear*, aplicou-se uma ferramenta numérica, o método de elementos finitos, por meio de uma malha virtual possibilitando a validação dos dados numéricos por uma comparação com os dados obtidos pelos ensaios experimentais, assim obtendo ótima concordância entre os resultados.

Materiais e métodos

Equipamentos

- ✓ Reômetro modular compacto (MCR-302, Anton Paar);
- ✓ Microscópio ótico – Olympus modelo BX50;
- ✓ Balança Analítica – XS 205 – Mettler Toledo ;
- ✓ Estufa com circulação forçada de ar, Ventcell 55, Medcenter, Einrichtungen GmbH;
- ✓ Misturador mecânico IKA Labortechnik_RW 20.n;
- ✓ Sonicador de ponta, modelo Branson – Digital sonifier;
- ✓ Paquímetro digital Mitutoyo Digimatic Calipers, com sensibilidade de 0,01 mm;
- ✓ PC ASUS x 45U para implementação da ferramenta ABAQUS®.

Componentes Químicos para Obtenção dos Sistemas

- ✓ Masterbatch de nanotubos de carbono/Epóxi de paredes múltiplas (MWNT) fornecido pela Nanocyl S. A. / Epocyl XC-128-05;
- ✓ Resina epoxídica do tipo éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA) fornecido pela Shell Chemical, Inc); nome comercial: EPON 828;

- ✓ Endurecedor Jeffamine[®]-D230 (Poli(propileno glicol)bis-(2-aminopropil éter), fornecido por HUSTMAN.

Parte Experimental

A resina epóxi foi seca a vácuo num sistema bombeado sob atmosfera de nitrogênio, em banho de óleo controlado isotermicamente a 70 °C por cerca de 4 horas. Em seguida para preparo das dispersões foram diluídos diferentes teores do *masterbatch* na matriz epoxídica nas proporções 0,005 :1 (CNT/Epóxi); 0,01:1 (CNT/Epóxi) e 0,03:1 (CNT/Epóxi) em dois grupos distintos.

O primeiro grupo utilizou apenas a agitação mecânica e o outro além da agitação mecânica o uso prévio do sonicador. Após a obtenção das dispersões, as amostras foram curadas com o agente endurecedor Jeffamine[®]-D230 (Poli(propileno glicol)bis-(2-aminopropil éter) na proporção de 0,32:1 (endurecedor/resina).

As dispersões seguiram um protocolo iniciando a cura a temperatura ambiente por 24 horas depois uma pós cura por mais 3 horas sob aquecimento de 125 °C.

Metodologia Grupo 1: Preparo das dispersões usando agitação mecânica

Foram diluídos diferentes teores do master batch de CNT/Epóxi na resina epóxi para atingir as proporções 0,005:1 (CNT/Epóxi); 0,01:1 (CNT/Epóxi) e 0,03:1 (CNT/Epóxi) com uso de agitação mecânica por 20 minutos a uma frequência de 60 Hz, condicionados a um aquecimento pela placa controlada isotermicamente a 70 °C.

Metodologia Grupo 2: Preparo das dispersões usando sonicador e agitação mecânica

Foram diluídos diferentes teores do master batch de CNT/Epóxi na resina epóxi para atingir as proporções 0,005:1 (CNT/Epóxi); 0,01:1 (CNT/Epóxi) e 0,03:1 (CNT/Epóxi). As amostras foram sonicadas a uma amplitude de 30% (120 Watts) por 10 minutos utilizando banho de gelo, logo após o uso do sonicador, as dispersões foram agitadas mecanicamente por 20 minutos a uma frequência de 60 Hz, condicionados a um aquecimento pela placa controlada isotermicamente a 70 °C.

Resultados e discussão

Influência do método para dispersão da carga na matriz epoxídica

As dispersões obtidas pelas duas metodologias foram analisadas por reologia e microscopia óptica para a escolha do método ideal. A metodologia que apresentou maiores valores de viscosidades, evidenciaram melhor interação da carga com a matriz,

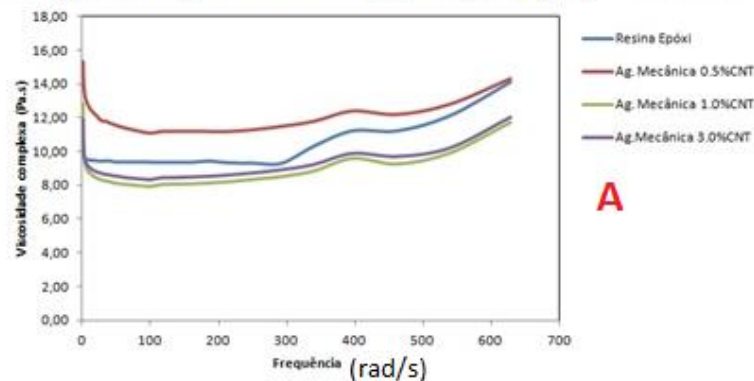
evidenciado e confirmado, também, por meio da microscopia óptica, onde foi possível observar que o uso do sonicador, previamente, otimizava a desagregação dos CNTs na matriz epóxi.

Estudo Reológico

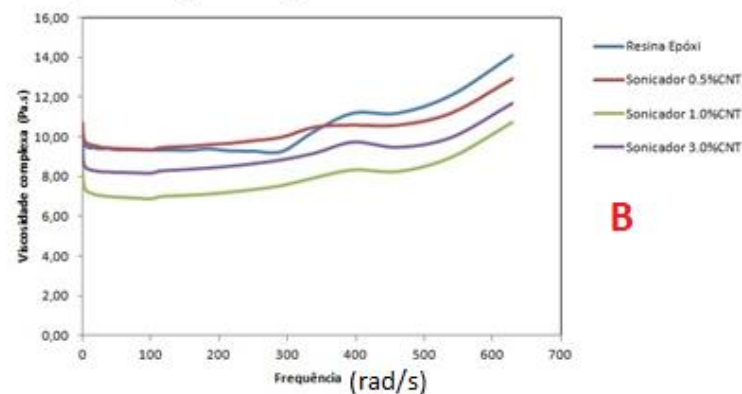
Foi avaliada a região viscoelástica dos sistemas com o objetivo de garantir que o ensaio da viscosidade em função da frequência angular fosse realizado com uma deformação dentro da faixa de viscoelasticidade linear. A Figura 2 apresenta a viscosidade complexa em função da varredura de frequência angular das dispersões de CNT/Epóxi nas concentrações 0,5%; 1,0% e 3,0% e epóxi pura. Figura 2A método utilizando apenas agitação mecânica e a Figura 2B, com o auxílio do sonicador prévio à agitação mecânica. Em ambos os métodos, as dispersões com 0,5% CNT apresentaram maiores valores de viscosidade. Isso deve-se ao fato que em baixas concentrações, não houve grande aglomeração dos CNTs, sendo beneficiada pela maior área interfacial otimizando a interação carga com a matriz.

Figura 2: Gráficos da viscosidades complexa pela frequência angular, variando o teor de CNTs para sistemas de CNT/Epóxi. (A) Reologia das dispersões obtidas, apenas, por agitação mecânica, (B) Reologia das dispersões, que também, utilizou o sonicador

Reologia das dispersões obtidas, apenas, por agitação mecânica



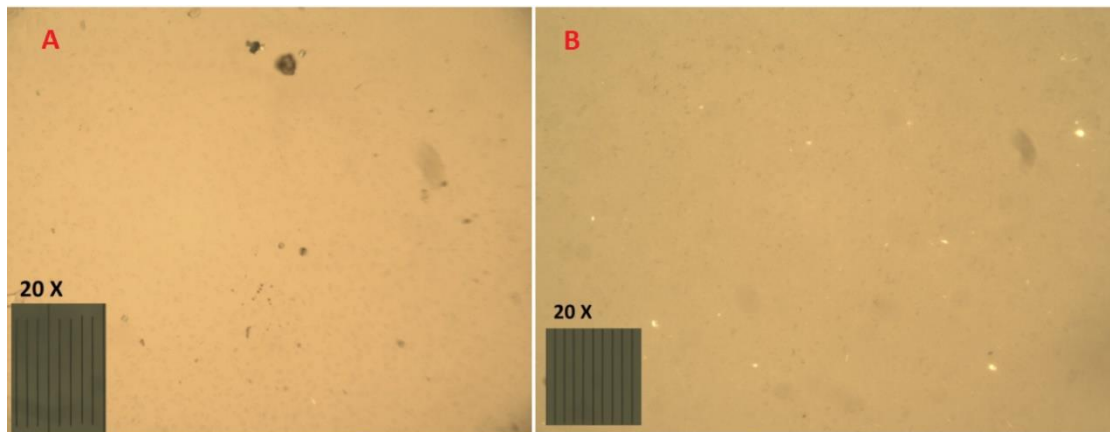
Reologia das dispersões que, também, utilizaram o sonicador



Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi aplicada nas dispersões para avaliação do comportamento morfológico, a fim, de avaliar a qualidade de dispersão de cada sistema, variado o teor dos CNTs na matriz epóxi. Por meio dessa técnica foi possível observar que o uso do sonicador favoreceu a quebra dos aglomerados da carga otimizando a interação com a matriz. Assim como o estudo reológico, a microscopia com 0,5% CNT, em função do baixo teor da carga, não favorecendo a aglomeração dos CNTs apresentando melhor dispersão da carga na matriz. A Figura 3A é observado dispersão apenas agitação mecânica, em contrapartida a Figura 3B apontou uma dispersão mais homogênea, fatalmente, pela utilização prévia do sonicador que favoreceu a quebra dos aglomerados.

Figura 3: Microscopia Óptica da dispersão de 0,5% CNT/Epóxi (A) Apenas agitação mecânica; (B) Utilizando o Sonicador prévio à agitação mecânica



Ensaio de *lap shear* (Adesão)

As placas foram lavadas e depois mergulhadas em acetona por 24 horas para descontaminação das superfícies. Em seguida, foram jateadas com aço em pó na área em que a dispersão seria colocada com o objetivo de melhorar a aderência e estudar o comportamento pós cura.

Os adesivos foram preparados a partir da dispersão de 0,5% CNT/Epóxi. A cura foi feita utilizando o endurecedor, *Jeffamine D-230*, a temperatura ambiente por 24 horas, com uma pós-cura de três horas na estufa a 125°C. A velocidade do deslocamento do ensaio foi de 1mm/min.

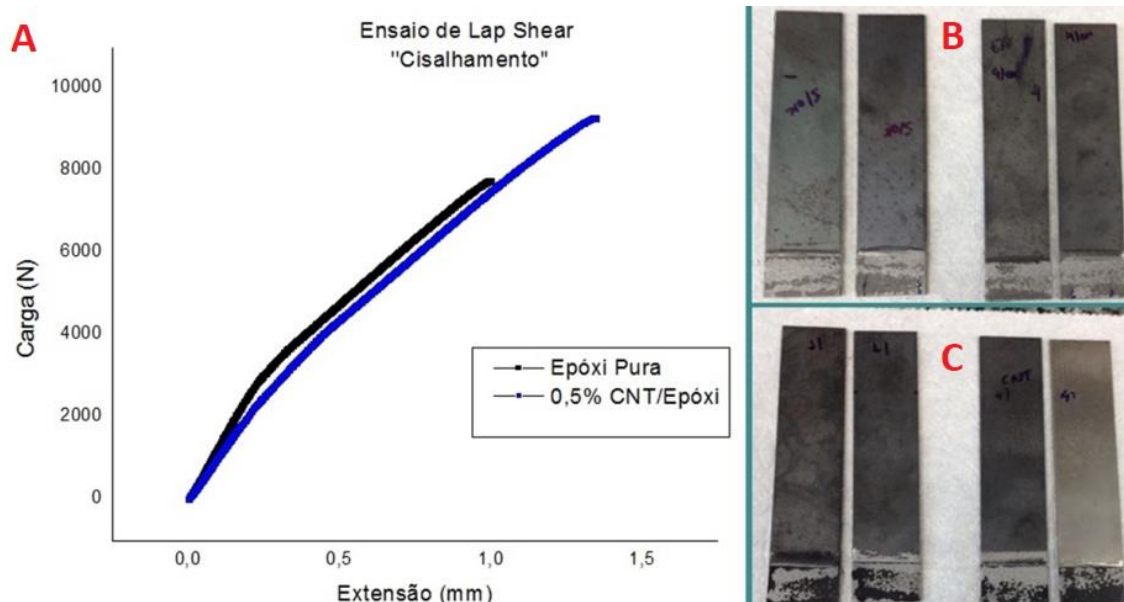
Figura 4: Modelo *single lap* utilizado para os ensaios de *lap shear*



O ensaio de *lap shear* mostra que as forças coesivas e adesivas por meio da força de interação do adesivo com o substrato são perturbadas por uma tensão cisalhante, puxando uma das vigas em direção oposta a outra que se encontra presa, até que haja a

ruptura, atingida pela carga máxima no ponto do descolamento das superfícies aderentes. O ensaio comprovou que, com a adição da carga à resina epoxídica, houve um ganho considerável da adesão e coesão fazendo com que o adesivo da dispersão rompesse com uma carga em torno de 20% maior em relação à resina pura, conforme Figura 5A. Outro estudo relevante é o tipo de falha apresentada no ponto de ruptura dos substrato. Nesse caso, foi possível observar um tipo de falha coesiva, onde se dá pela separação no adesivo. Isso ocorre quando há uma boa interação do adesivo ao aderente, conforme pode-se verificar nas Figuras 5B e 5C.

Figura 5: Ensaio de *Lap Shear*. (A) gráfico carga versus extensão para epóxi pura e 0,5% CNT/Epóxi, (B) junta adesiva de epóxi, (C) junta adesiva de 0,5% CNT/Epóxi



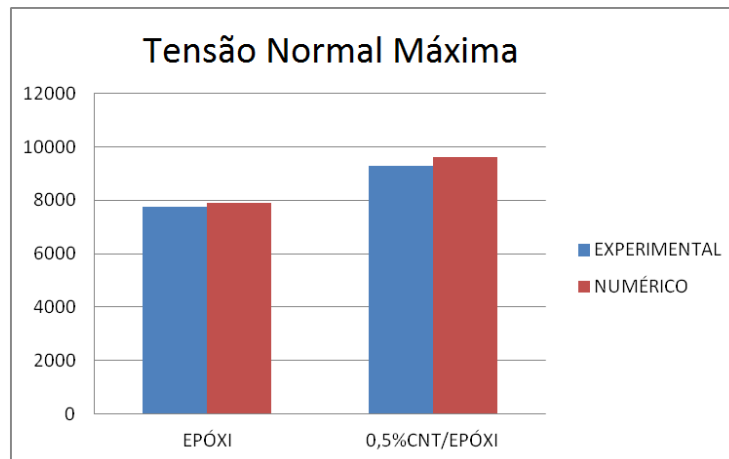
Validação Numérica por meio do Método de Elementos Finitos para o modelo *Lap Shear* (Adesão)

Foram usadas juntas do tipo *single lap* para a modelagem que possuem dimensionamento padronizado de 80,00mm por 25,40mm de comprimento e largura, respectivamente (Ribeiro, F.; Borges, L.; D'Almeida, J.R.M, 2011). Para validar o modelo numérico de adesão, foram feitas simulações no software ABAQUS baseado no método de elementos finitos, a partir dos dados coletados nos ensaios de adesão experimental.

O modelo numérico foi constituído por uma malha de 3847 nós e 1136 elementos. Após a configuração na entrada (input) dos dados experimentais para a checagem e submissão no modelo numérico, as intensidades das tensões obtidas mostram que a de maior cisalhamento é alcançada em região já próxima à borda da junta, provavelmente por se tratar de uma região propícia para a iniciação de uma trinca.

Pelo critério da tensão normal máxima tanto para o modelo numérico quanto o experimental, a falha da junta também ocorreu no adesivo. O gráfico da na Figura 6, aponta que o modelo numérico apresentou boa concordância ao modelo experimental, respeitando a tolerância do método. Portanto, assim, validando o modelo numérico por meio dos dados experimentais, tanto para o adesivo 0,5%CNT/Epóxi, quanto para o adesivo de resina pura.

Figura 6: Gráfico comparativo entre a tensão (s_{11}) experimental e numérica para o adesivo epóxi e 0,5%CNT/Epóxi



Conclusão

A escolha da matriz de resina epóxi foi satisfatória pela gama de propriedades interessantes que ela possui em comparação a outros polímeros, associada a grande aplicabilidade no mercado e a facilidade de manuseio. Dentre todos os sistemas obtidos, o que apresentou melhor resultado foi o de 0,5% CNT/Epóxi. Tanto no estudo reológico, do qual apresentou maior viscosidade em função da frequência angular, evidenciando maior interação da carga com a matriz polimérica, quanto a microscopia óptica, onde evidenciou que o uso do sonicador foi indispensável na quebra dos aglomerados para uma melhor homogeneização do sistema na obtenção do nanocompósito.

No ensaio de *lap shear* houve um ganho de propriedade em 20% da carga na tensão para cisalhar os aderentes em comparação ao adesivo de resina epóxi pura. O bom resultado para baixa concentração foi relacionada ao fato da ausência de agregados, sugerindo uma melhor interação entre a carga e a matriz, reforçando mecanicamente o sistema. A validação do modelo numérico por meio do ensaio mecânico de adesão *lap shear* foi bastante satisfatória apresentando boa concordância entre os resultados numéricos e experimentais. Esse bom resultado numérico abre brechas para uma maior exploração do modelo no uso de sistemas de nanotubos de carbono e resina epoxídica como ferramenta de predição.

Referências

- ANDREASSI, L.; BAUDILLE, L.; BIANCOLINI, E. Spew Formation in a Single Lap Joint, Institute Journal of Adhesion and Adhesives, Roma, v. 27, p. 458-468, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143749606000807>>. Acesso em 01 nov. 2014.
- GOJNY, F. H., SCHULT, K. Functionalisation effect on the thermo-mechanical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites. Composites Science and Technology, [S.l.], v.64, p.2303-2308, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353804000697>>. Acesso em: 14 maio 2014.
- IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, Tsukuba, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 7 nov 1991. Disponível em: <<http://www.nature.com/physics/looking-back/ijjima/index.html>>. Acesso em 14 mai. 2014.
- PETRIE, E. Epoxy Adhesive Formulations: New York: McGraw-Hill Companies, EUA, 2006.
- SONG, Young Seok; YOUN, Jae Ryoun. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. Carbon, Lexington, v. 43, p. 1378-1385, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622305000527>>. Acesso em: 06 out. 2014.
- THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. PROCESSING-STRUCTURE-MULTI-FUNCTIONAL PROPERTY RELATIONSHIP IN CARBON NANOTUBE/EPOXY COMPOSITES CARBON, LEXINGTON, V. 44, N.14, P. 3022-3029, 2006. DISPONÍVEL EM: <[HTTP://WWW.SCIENCEDIRECT.COM/SCIENCE/ARTICLE/PII/S0008622306002764](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622306002764)>. ACESSO EM: 25 FEV. 2014.