

UFMG/ICE<sub>x</sub>/DQ. 1008<sup>a</sup>

T. 461<sup>a</sup>

**WELLINGTON MARCOS DA SILVA**

**Nanocompósitos de resina epóxi/nanotubos de carbono de paredes múltiplas: *Preparação, Estudo da Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas***

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

**Belo Horizonte  
2014**

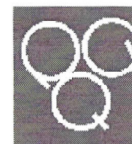
Silva, Wellington Marcos da  
S586n Nanocompósitos de resina epóxi/nanotubos de carbono  
2014 de paredes múltiplas [manuscrito] : preparação, estudo  
T da estrutura, propriedades físico-químicas e mecânicas  
/ Wellington Marcos da Silva. 2014.  
xiv, 107 f.: il.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais. Departamento de Química.  
Inclui bibliografia e apêndices.

1. Físico-química - Teses 2. Resinas epoxi - Teses  
3. Aminas - Teses 4. Nanotubos de carbono - Teses 5.  
Compósitos poliméricos - Propriedades mecânicas -  
Teses I. Silva, Glaura Goulart, Orientadora II.  
Título.

CDU 043



"Nanocompósitos de Resina Epóxi/Nanotubos de Carbono de Paredes  
Múltiplas: Preparação, Estudo da Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e  
Mecânicas"

Wellington Marcos da Silva

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Glaura Goulart Silva - Orientadora  
UFMG

Profa. Bluma Guenther Soares  
UFRJ

Prof. Luiz Cláudio de Marco Meniconi  
CENPES/PETROBRÁS

Prof. Rodrigo Lambert Orefice  
UFMG

Profa. Nelcy Della Santina Mohallem  
UFMG

Belo Horizonte, 25 de fevereiro de 2014.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Poliméricos do  
Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais  
(UFMG) sob a orientação da Prof<sup>da</sup>. Dr<sup>a</sup>. Glaura Goulart Silva.

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino”.

**Leonardo da Vinci – 1452/1519**

À minha esposa Annete, com todo amor!

À minha amada mãe e irmãos!

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), através do programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade de elaboração desta tese.
- À Professora Dr<sup>a</sup>. Glaura Goulart Silva pela orientação, dedicação, profissionalismo, oportunidade, confiança e constante incentivo.
- À Professora Dr<sup>a</sup>. Hállen Daniel Resende Calado e ao professor Dr. Filiberto González Garcia pela atenção, revisão de trabalhos e discussões científicas.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.
- Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono (INCT-Carbono), através do Laboratório de Nanomateriais (LN) pelas amostras de nanotubos de carbono.
- À Petrobras pelos recursos financeiros fornecidos ao projeto.
- Aos professores e funcionários do programa de Pós-graduação em Química em especial ao técnico Anderson Perpétuo de Souza pela usinagem dos corpos de prova.
- Aos colegas do grupo de Materiais Poliméricos pela agradável convivência e ajuda constante.
- Aos colegas do grupo epóxi em especial à Juliana Cardoso Neves pela efetiva colaboração e ao amigo Hélio Ribeiro pelas discussões científicas, ideias e paciência nos momentos difíceis.
- Ao Centro de Microscopia da UFMG em especial à Dr<sup>a</sup>. Luciana Moreira Seara pelas imagens de microscopia de força elétrica e ao MSc. Douglas Rodrigues Miquita pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão.
- Ao Professor Dr. Roberto Magalhães Paniago pelos espectros de XPS.
- À Professora Dr<sup>a</sup>. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício por disponibilizar o equipamento para realização do ensaio de impacto Izod.
- À Professora Dr<sup>a</sup>. Rosemeire Brondi Alves por disponibilizar o reator de micro-ondas para funcionalização dos nanotubos de carbono.

- Ao Professor Dr. Antônio Ferreira Ávila do Laboratório de Mecânica de Compósitos e Laminação do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG onde foram realizados os ensaios mecânicos de tração e compressão.
- À minha esposa e família pelo carinho, apoio, compreensão e incentivo.
- À minha mãe e irmãos pela confiança, paciência e pelos grandes momentos de ausência.

## SUMÁRIO

### Conteúdo

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>xiv</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xv</b>
<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
2.1 A Matriz Polimérica .....	18
2.2 Nanotubos de Carbono.....	22
2.3 Nanocompósitos .....	25
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
3.1 Materiais de Partida .....	30
3.2 Metodologias de Preparo .....	30
3.2.1 Sistema Epóxi Phr 14,8 .....	30
3.2.2 Funcionalização dos MWNT .....	31
3.2.3 Elaboração dos Nanocompósitos .....	32
3.2.4 Caracterizações .....	33
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>38</b>
4.1 Materiais de Partida .....	38
4.1.1 Resina epóxi – DGEBA (DER 331).....	38
4.1.2 Agente de cura – TETA (DEH 24) .....	42
4.1.3 Dipropilenoglicol Diglicidiléter – Diluente reativo (DER 736) .....	46
4.1.4 Determinação da relação estequiométrica DER 331/DEH 24.....	50
4.1.5 Sistema DER 331/DER 736.....	54
4.1.6 Nanotubos de Carbono .....	59
4.2 Nanocompósitos .....	68



4.2.1 Comportamento Térmico.....	68
4.2.2 Contração de cura.....	71
4.2.3 Ensaios mecânicos .....	73
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>85</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>87</b>
<b>7. APÊNDICES .....</b>	<b>95</b>
Apêndice A – Produção científica, prêmios e participação em congressos. ....	95
Apêndice B – Composição e concentração dos grupos funcionais presentes na superfície dos MWNT determinados por XPS .....	97
Apêndice C – Curvas de mudanças dimensionais (TMA) na temperatura de cura (observada na DSC) para o sistema epóxi e nanocompósitos. Cálculos para determinação da contração de cura .....	98
Apêndice D – Curvas tensão/deformação e imagens dos corpos de prova .....	101
Apêndice E – Imagens de microscopia óptica para os nanocompósitos .....	108

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Esquema da reação de epoxidação.....	18
<b>Figura 2</b> - Reação de reticulação entre os grupos epóxi e as aminas primárias (a) e secundárias (b).....	19
<b>Figura 3</b> - Geometria da molécula de fulereno.....	22
<b>Figura 4</b> – a) Ilustração de como os nanotubos se relacionam estruturalmente como uma folha de grafeno; b) tipos de SWNT para $\theta = 30^\circ$ <i>Armchair</i> (5,5), $\theta = 0^\circ$ <i>Zig-zag</i> (9,0) e $0 < \theta < 30^\circ$ quiral (10,5); c) imagem ilustrativa para um MWNT. ....	23
<b>Figura 5</b> – Imagem ilustrativa para distribuição de micro e nanopartículas em um compósito contendo $1,0 \text{ mm}^3$ . ....	25
<b>Figura 6</b> – Esquema de oxidação e funcionalização com TETA.....	32
<b>Figura 7</b> – Esquema para manufatura dos nanocompósitos.....	33
<b>Figura 8</b> – Espectro na região do infravermelho para a resina epóxi – DGEBA (DER 331). ....	39
<b>Figura 9</b> – Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN para a resina epóxi – DGEBA (DER 331). ....	40
<b>Figura 10</b> - Espectro $^1\text{H}$ -RMN para a resina epóxi DER 331. Ampliação da região do espectro entre 4,0 e 4,1 ppm para : a) resina epóxi DER 331 e b) resina epóxi padrão Aldrich.....	41
<b>Figura 11</b> - Espectro na região do infravermelho para o agente de cura – TETA (DEH 24). ....	43
<b>Figura 12</b> - Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN para o agente de cura – TETA (DEH 24).....	44
<b>Figura 13</b> - Espectro $^1\text{H}$ -RMN para o agente de cura DEH 24 e ampliação da região do espectro entre 2,2 e 3,0 ppm. ....	46
<b>Figura 14</b> - Espectro na região do infravermelho para a resina epóxi DER 736 de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ .....	47

<b>Figura 15</b> - Espectro $^{13}\text{C}$ -RMN para o dipropilenoglicol diglicidiléter DER 736.....	48
<b>Figura 16</b> - Espectro $^1\text{H}$ -RMN para o dipropilenoglicol diglicidiléter DER 736.....	49
<b>Figura 17</b> – a) $\Delta H_{\text{reação}}$ em função da concentração de agente de cura e b) $T_g$ em função da razão entre os equivalentes do DEH 24/equivalente do DER 331 ( $r$ ).....	51
<b>Figura 18</b> - Viscosidade em função da concentração para DER 736 a) 25 ° C e b) 70 °C.....	55
<b>Figura 19</b> – Curvas DSC para os sistemas com 0, 5, 10, 15 e 20% m/m de DER 736.....	57
<b>Figura 20</b> - Curvas TG e DTG em atmosfera de ar sintético para o sistema epóxi com 0 (a) e 5% (b) de DER 736 após o procedimento de cura.....	58
<b>Figura 21</b> – Imagens MEV para os MWNT a,b) depositados diretamente na fita de carbono e c,d) dispersos e depositados na grade de cobre de 200 meshes.....	60
<b>Figura 22</b> – a) Curvas TG e b) DTG para: MWNT, MWNT-COOH e MWNT-COTETA. ....	61
<b>Figura 23</b> - Espectros Raman para MWNT (a), MWNT-COOH (b) e MWNT-COTETA (c) obtidos utilizando a linha de laser de 514,5 nm. ....	63
<b>Figura 24</b> - Espectro estendido de XPS para: MWNT, MWNT-COOH e MWNT-COTETA. ....	64
<b>Figura 25</b> - Espectros XPS de alta resolução obtidos na região de energia de ligação do sinal C 1s para: a) MWNT; b) MWNT-COOH; c) MWNT-COTETA. Do sinal O 1s para: d) MWNT-COOH; e) MWNT-COTETA e do sinal N 1s para: f) MWNT-COTETA. ....	65
<b>Figura 26</b> - Imagens de MET para: a, b, c) MWNT; (d, e) MWNT-COOH e (f) MWNT-COTETA.....	67

- Figura 27** – Curvas DSC para os sistemas epóxi e nanocompósitos com 0% (a) e 5% de DER 736 (diluyente) (b), sendo: sistema epóxi (1); nanocompósitos contendo 0,1, 0,5 e 1,0% em massa de MWNT-COOH (2, 3 e 4) e nanocompósitos contendo 0,1, 0,5 e 1,0% em massa de MWNT-COTETA (5, 6 e 7). ..... 69
- Figura 28** - Curvas de mudanças dimensionais (TMA) na temperatura de cura (DSC) com 0% DER 736 para: sistema epóxi (a) e nanocompósito com 1,0% m/m de MWNT (b)..... 72
- Figura 29** – a) Resistência ao impacto em função da concentração de nanotubos; b) relação entre resistência, módulo de elasticidade na tração e resistência ao impacto dos sistemas epóxi e nanocompósitos contendo 0 e 5% de DER 736 produzidos com 0,1, 0,5 e 1,0% em massa de MWNT-COOH e MWNT-COTETA..... 78
- Figura 30** – Imagens de MO para os nanocompósitos produzidos com: a) 1% de MWNT-COTETA/0 % de diluyente; b) 0,5% de MWNT-COTETA/5% de diluyente; c) 1% de MWNT-COTETA/5% de diluyente; d) 0,1% de MWNT-COOH/0% de diluyente; e) 0,1% de MWNT-COTETA/0% diluyente e f) 0,1% de MWNT-COTETA/5% de diluyente. .... 81
- Figura 31** – Imagens MEV das superfícies de fratura para: a) epóxi/0% de diluyente; b) epóxi/5% de diluyente; c,d,e) nanocompósitos com 0,1, 0,5 e 1,0% de MWNT-COOH/0% de diluyente. .... 82
- Figura 32** – Imagens MEV das superfícies de fratura para nanocompósitos com: a,b) 0,1% de MWNT-COTETA/0% de diluyente, c) 0,5% de MWNT-COTETA/5% de diluyente e d) 1,0% de MWNT-COTETA/5% de diluyente..... 83
- Figura 33** – Imagens de MET dos filmes ultramicrotomizados com espessura de 40 nm para os nanocompósitos com 5% de diluyente: a) 0,1% de MWNT-COOH; b) 0,5% de MWNT-COOH; c) 1,0% de MWNT-COOH; d) 0,1% de MWNT-COTETA; e) 0,5% de MWNT-COTETA e f) 1,0% de MWNT-COTETA. .... 84

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Propriedades da resina epóxi DER 331 .....	42
<b>Tabela 2</b> – Deslocamentos químicos observados no espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN para TETA (DEH 24). .....	44
<b>Tabela 3</b> – Valores de viscosidade a 25 e a 70 °C. ....	56
<b>Tabela 4</b> – Valores das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da concentração (% m/m) de DER 736.....	57
<b>Tabela 5</b> – Números de onda no máximo das linhas de ajuste dos picos no espectro Raman e largura à meia altura (FWHM).....	63
<b>Tabela 6</b> – Valores da $T_g$ para os sistemas epóxi e nanocompósitos com 0 e 5% de DER 736 (diluente).....	71
<b>Tabela 7</b> – Quadro geral dos resultados obtidos dos ensaios mecânicos .....	75

## RESUMO

A influência da modificação química por tratamento ácido seguido da funcionalização com trietilenotetramina (TETA) sobre a superfície de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) foi estudada qualitativa e quantitativamente. A análise termogravimétrica (TG) mostrou que, no caso do MWNT funcionalizado com amina, 16% de perda de massa podem ser atribuídos ao COTETA e grupos funcionais residuais oxigenados. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi utilizada para avaliar as funções aminadas e oxigenadas ligadas covalentemente à superfície dos MWNT. A funcionalização não provocou significativas modificações nos dados obtidos a partir dos espectros Raman. Com o auxílio de um misturador de rolos, nanocompósitos com 0,1, 0,5 e 1,0% em massa de MWNT oxidados (MWNT-COOH) e MWNT aminados (MWNT-COTETA) com 0 e 5% de diluente foram preparados. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi investigada e ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência à compressão e impacto foram realizados para avaliar a influência das modificações químicas nas propriedades físico-químicas e mecânicas dos nanocompósitos preparados. Um aumento reprodutível de aproximadamente 20 °C foi obtido para o nanocompósito com 0,5% em massa de MWNT-COTETA e ganhos entre 17 e 358% na resistência ao impacto foram obtidos para nanocompósitos contendo baixa concentração de MWNT-COOH e MWNT-COTETA. Imagens de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram que o processo utilizado na dispersão reduz o tamanho dos agregados de tubos, que a rugosidade das superfícies de fratura e a densidade de tubos nos agregados aumentam com o aumento da % em massa de MWNT.

**Palavras-Chave:** *resina epóxi, trietilenotetramina, nanotubos de carbono, funcionalização, nanocompósitos, temperatura de transição vítrea, propriedades mecânicas, resistência ao impacto, micro-ondas.*

## ABSTRACT

The influence of chemical modification by acid treatment followed by the functionalization with triethylenetetramine (TETA) on the surface of multi-walled carbon nanotubes (MWNT) was studied qualitatively and quantitatively. Thermogravimetric analysis (TGA) showed that, in the case of amine-functionalized MWNT, 16% of mass loss could be attributed to the COTETA and residual oxygen-containing functional groups. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to evaluate the aminated and oxygenated functions covalently linked to the MWNT surface. The functionalization not caused significant changes in the data obtained from the Raman spectra. With the aid of a three roll mill, nanocomposites with 0.1, 0.5 and 1.0% in mass of oxidized MWNT (MWNT-COOH) and aminated MWNT (MWNT-COTETA) with 0 and 5% of reactive diluent were prepared. The glass transition temperature ( $T_g$ ) was investigated and mechanical tests in the tensile strength, compression strength and impact strength were conducted to evaluate the influence of chemical modifications on the physicochemical and mechanical properties of the nanocomposites. A reproducible increase of approximately 20 ° C was obtained for the nanocomposite with 0.5 wt% MWNT-COTETA and gains between 17 and 358% in impact strength were obtained for nanocomposites containing low concentrations of MWNT, MWNT-COOH and MWNT-COTETA. The images of transmission electron microscopy (TEM), optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) showed that the process used in the dispersion of the tubes reduces the size of aggregate, that the fracture surfaces roughness and the density of tubes in the aggregates grow with the increase in the wt% of MWNT .

**Keywords:** *Epoxy resin, triethylenetetramine, carbon nanotubes, functionalization, nanocomposites, glass transition temperature, mechanical properties, impact strength, microwave.*

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Nos últimos anos, o interesse em materiais e tecnologias baseadas em NTCs pode ser medido pelo aumento da capacidade de produção e pelo crescente número de publicações científicas [VOLDER, M. F. L. et al, 2013]. Enormes somas de investimentos têm sido aplicadas na pesquisa destas nanoestruturas, tanto pelos governos quanto por grupos da iniciativa privada e, muitas potenciais aplicações têm sido propostas. Atualmente os NTCs já são utilizados na confecção de materiais esportivos, em sensores de gás, na fabricação de tintas anti-incrustantes, em dispositivos eletrônicos e como reforço em materiais compósitos de alto desempenho dentre outras aplicações [ENDO, M. et al, 2008; VOLDER, M. F. L. et al, 2013]. A procura de novos nanocompósitos a base de resinas epóxi com boas propriedades mecânicas e térmicas tem sido intensa em diversos setores industriais. No Brasil, por exemplo, a estrutura de abastecimento de petróleo, interligando as refinarias e centros de consumo, baseia-se principalmente na malha dutoviária. A utilização de nanocompósitos de resina epóxi e NTCs como adesivos em juntas coladas, por exemplo, poderia aumentar o tempo de manutenção programada diminuindo assim os custos de operação. Para a indústria aeronáutica o uso desses materiais compósitos em lugares estratégicos da estrutura pode trazer ganhos em propriedades mecânicas e melhorar acentuadamente a dissipação de calor e cargas.

Dentro deste contexto, a motivação para este estudo provém da necessidade de se obter maior estabilidade térmica dos nanocompósitos, além de ganhos significativos nos valores de propriedades mecânicas relacionadas à rigidez e resistência.

O objetivo geral deste trabalho foi, portanto, a preparação e estudo de nanocompósitos com propriedades térmicas e mecânicas melhoradas, utilizando a resina epóxi (DGEBA) como matriz polimérica, o agente de cura TETA (trietilenotetramina) e dipropilenoglicol diglicidil éter e MWNT como aditivos. Pretendeu-se contribuir ainda com a investigação sobre os métodos de desagregação dos MWNT na matriz e concentrar esforços na sua funcionalização, avaliando seu efeito sobre as propriedades dos nanocompósitos.

Os objetivos específicos do trabalho foram:



- Caracterizar a morfologia e as propriedades estruturais dos MWNT, como subsídio para as estratégias de dispersar e funcionalizar;
- Oxidar e funcionalizar os MWNT, utilizando metodologias descritas na literatura, além de realizar a caracterização completa após as modificações químicas.
- Desenvolver metodologias de incorporação eficiente de concentrações variadas de MWNT oxidados e funcionalizados com grupos amina na matriz polimérica, visando caracterizar o grau de dispersão e a estrutura da interface matriz/MWNT;
- Caracterizar as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos. Foram estudadas propriedades relacionadas a estabilidade térmica (temperatura de transição vítrea e de decomposição) e mecânicas ligadas a rigidez e a resistência (tração, compressão e resistência ao impacto).

Neste documento o capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica que aborda temas relacionados à matriz, ao sistema epóxi, aos MWNT e aos nanocompósitos. O capítulo 3 traz os detalhes experimentais e as técnicas utilizadas nas caracterizações dos materiais estudados. No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões. Por fim, nos capítulos 5 e 6 são apresentadas, respectivamente as conclusões e as referências bibliográficas.

Em adição são apresentados cinco Apêndices: Apêndice A - Dedicado à produção científica, prêmios e participação em congressos; Apêndice B - Apresenta a composição e concentração dos grupos funcionais presentes na superfície dos MWNT; Apêndice C - Curvas de mudanças dimensionais (TMA) na temperatura de cura medida por calorimetria exploratória diferencial (observada na DSC) para o sistema epóxi, nanocompósitos e cálculos para determinação do valor da contração de cura; Apêndice D - Curvas tensão/deformação e imagens dos corpos de prova antes e após os ensaios e, por fim no Apêndice E são apresentadas as imagens de microscopia óptica dos nanocompósitos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A Matriz Polimérica

De forma geral, as resinas epóxi possuem dois ou mais grupos epóxi, sendo que esses grupos podem sofrer reações de adição e polimerização. Aproximadamente 90% de toda resina epoxídica comercial é preparada a partir da reação do bisfenol A (2,2-bis-4-hidroxifenil propano) com epiclorigrina (1-cloro-2,3-epóxi propano) na presença de hidróxido de sódio. A FIG. 1 apresenta esta reação de epoxidação:

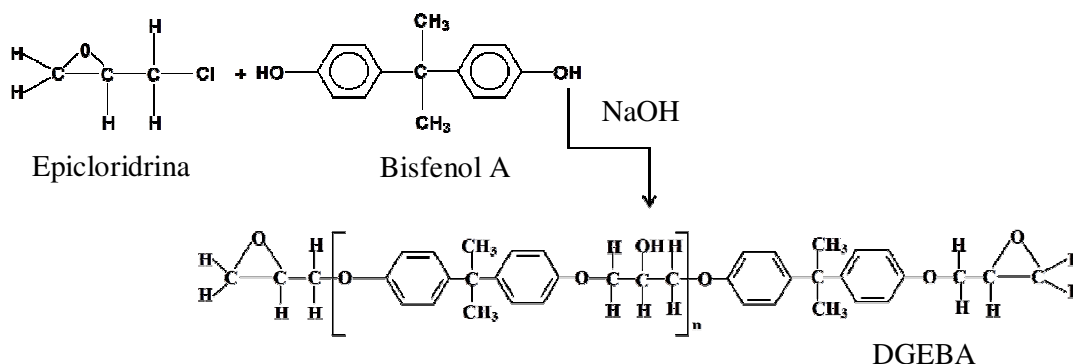
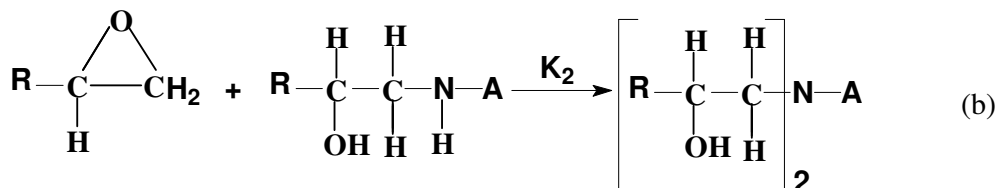
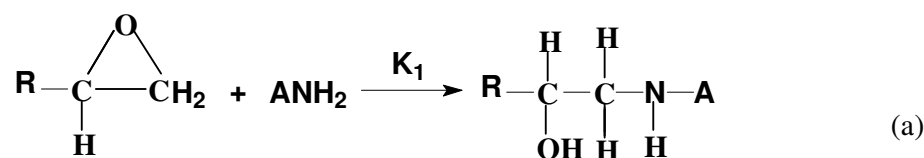


Figura 1 – Esquema da reação de epoxidação.

Geralmente, as resinas epóxi (monômero) são comercializadas com valor de  $n$  (grau de polimerização) entre 0,03 e 10. Elas podem reagir com aminas, fenóis, mercaptanas, isocianatos e ácidos através da abertura do anel do grupo epóxi. A reatividade desses reagentes aumenta com o seu caráter nucleofílico. Por exemplo, aminas alifáticas são mais reativas que as cicloalifáticas que são mais reativas que as aromáticas. Aminas alifáticas são utilizadas em sistemas onde o processo de cura é realizado a baixas temperaturas e aminas aromáticas em processos de cura que exigem temperaturas mais elevadas. Quando a resina epóxi reage com co-monômeros (agentes de cura) que possuem funcionalidade maior que dois ocorre à formação de ligações químicas cruzadas à temperatura ambiente ou em altas temperaturas dando origem a um polímero termorrígido. Neste caso, a reação de cura ocorre através de um processo repetitivo de abertura do anel do grupo epóxi que provoca o crescimento da cadeia polimérica, que rapidamente é ramificada em redes de massa molar infinita (FIG. 2). Esse processo é irreversível e marca a mudança de um líquido viscoso para um gel elástico, que é o primeiro sinal da formação do reticulado. Esse ponto da reação é

conhecido como ponto de gelificação [PASCAULT, J-P, P. & WILLIANS, J. J. W. 2010].



**Figura 2** - Reação de reticulação entre os grupos epóxi e as aminas primárias (a) e secundárias (b).

O ponto de gelificação (ou ponto de gel) é muito importante em termos práticos, pois é o ponto que delimita a processabilidade do material. A gelificação não inibe o processo de cura. Após esta etapa, a reação se processa de forma mais lenta, ocorrendo um aumento significativo na densidade das ligações cruzadas, que conseqüentemente aumenta as propriedades físicas do material como, por exemplo, a temperatura de transição vítrea e o módulo de elasticidade [PASCAULT, J-P, P. & WILLIANS, J. J. W. 2010]. Em geral, a conversão de um sistema ao ponto de gel diminui com o aumento da funcionalidade dos monômeros. A partir da equação abaixo é possível determinar a conversão de gelificação ( $X_{gel}$ ) para um sistema que se encontra na razão estequiométrica correta entre a resina e o agente de cura:

$$X_{gel} = [(f - 1)(g - 1)]^{-1/2}$$

onde  $f$  é a funcionalidade da resina e  $g$  a funcionalidade do agente de cura [GARCIA, F. G. *et al*, 2008].

Entre as várias famílias de agentes de cura utilizados para as resinas epoxídicas, as mais conhecidas e estudadas são as do tipo amina. Esta família é constituída por inúmeros compostos polifuncionais com diferentes estruturas químicas, as quais têm em comum a presença de grupos amina do tipo primária, secundária e terciária. Particularmente os sistemas que utilizam agentes de cura do tipo amina alifática funcionam à temperatura ambiente, sendo amplamente utilizados para formulações

adesivas de uso geral [FERREIRA, M. *et al*, 2002; STROGANOV, V. F. *et al*, 2007]. Estas formulações permitem um tempo de manipulação adequado o que garante a correta aplicação prática [GARCIA, F. G. *et al*, 2008].

Sistemas à base de resinas epóxi do tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) e agentes de cura contendo aminas alifáticas vêm sendo utilizados em larga escala para inúmeras aplicações industriais. Esses sistemas possuem várias características interessantes, tais como, boa aderência e estabilidade dimensional, baixa contração durante a cura, boa resistência mecânica, química e a corrosão, baixo custo e facilidade de processamento, além de boa fluidez. As características das resinas epoxídicas podem ser modificadas quimicamente para aplicações específicas, por exemplo, para gerar um material de alta tenacidade. Uma possibilidade para aumentar a sua flexibilidade é a adição de aditivos a esses sistemas [PARK, J. S. *et al*, 2003; ZACHARUK, M. *et al*, 2011]. Dentre os tipos de aditivos aplicáveis às resinas epóxi, existem os diluentes, flexibilizantes e platificantes [JOHN, M. 1996].

Quando estes materiais são destinados a aplicações especiais que solicitam alta durabilidade, é comum a revisão de alguns parâmetros de formulação para atingir propriedades, tais como, alta resistência química e à corrosão, alto módulo e resistência à tração, além de boa adesão [GARCIA, F. G. *et al*, 2006; GARCIA, F. G. *et al*, 2008]. Os principais parâmetros a serem revisados incluem a utilização estequiométrica correta da relação resina/agente de cura, um programa de cura adequado que assegure a conversão máxima e um tempo de manipulação tal que garanta a correta utilização da formulação [GARCIA, F. G. *et al*. 2005].

Para se obter a melhor formulação de um sistema epoxídico (um hidrogênio do tipo amina para cada grupo epoxídico) é necessário determinar o equivalente peso epóxi da resina (*EEW*) para em seguida determinar parâmetros, tais como, o grau de polimerização (*n*), a massa molar numérica média ( $\overline{Mn}$ ) e a funcionalidade (*F*). O *EEW* pode ser obtido por espectroscopia por ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H-RMN}$ ) [DORSEY, J. G. *et al*, 1977; GARCIA, F. G.; SOARES, B, G. 2003] ou por titulação potenciométrica [ASTM D 1652-97].

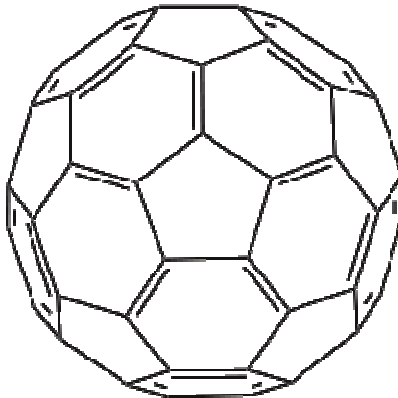
Com relação ao agente de cura, um parâmetro importante a ser determinado é a funcionalidade (número de átomos de hidrogênio) para posteriormente se calcular o

peso equivalente em hidrogênio ativo (*PEHA*). A funcionalidade pode ser determinada também por titulação potenciométrica [ISO 9702:1996 (E); GARCIA, F. G. *et al*, 2010]. Este é um método indireto, pois a concentração de grupos funcionais do agente de cura tem que ser calculada. Outra estratégia é obter de modo direto o equivalente de amina (gramas de agente de cura que contém um equivalente de hidrogênio amínico) pelo emprego da calorimetria exploratória diferencial (DSC) que só é possível quando se conhece o *EEW*. Neste método, são realizados ensaios dinâmicos onde se conserva a massa da resina e varia-se a massa do agente de cura. A metodologia consiste em determinar as mudanças de variação da entalpia de reação ( $\Delta H$ ) e da  $T_g$  durante a cura do sistema epóxi. Para o sistema epóxi diglicidiléter do bisfenol A/trietilenotetramina (DGEBA/TETA) com a relação estequiométrica correta, Garcia e colaboradores [GARCIA, F. G. *et al*, 2005] determinaram que no ponto de conversão máxima do sistema a entalpia de reação corresponde a  $486 \pm 10 \text{ J g}^{-1}$  e a temperatura de transição vítrea a  $124 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Vários agentes modificadores químicos (copolímeros) têm sido adicionados a resina epóxi para melhorar a sua resistência, como por exemplo, carboxil terminado em butadieno acrilonitrila (CTBN), amina terminada em butadieno acrilonitrila (ATBN), epóxi terminado em butadieno acrilonitrila (ETBN), hidroxil terminado em polibutadieno líquido (HTBP). Entretanto, para sistemas que requerem alto desempenho o efeito de enrijecimento do copolímero não traz vantagens. A baixa temperatura de transição vítrea desses copolímeros é outro fator que limita as suas aplicações. Uma alternativa para conferir maior tenacidade às resinas epóxi é a adição de diluentes reativos. Dentre os diluentes reativos mais utilizados pode-se destacar o n-butil glicidiléter [CHEN, Z-K. *et al*. 2009], o fenil diglicidiléter [BAKAR, M. *et al*. 2010], o poliéter polioliol [RAHMAN, M. *et al*. 2012] e o dipropelenoglicol diglicidil éter. As vantagens do uso desses diluentes estão associadas à baixa viscosidade que, neste caso, facilita a dispersão da carga na resina, ao aumento da flexibilidade das cadeias poliméricas, tornando o material mais tenaz e conseqüentemente uma maior energia de impacto pode ser absorvida. Outro fator importante é a solubilidade da resina nesses meios evitando desta forma a segregação de fases.

## 2.2 Nanotubos de Carbono

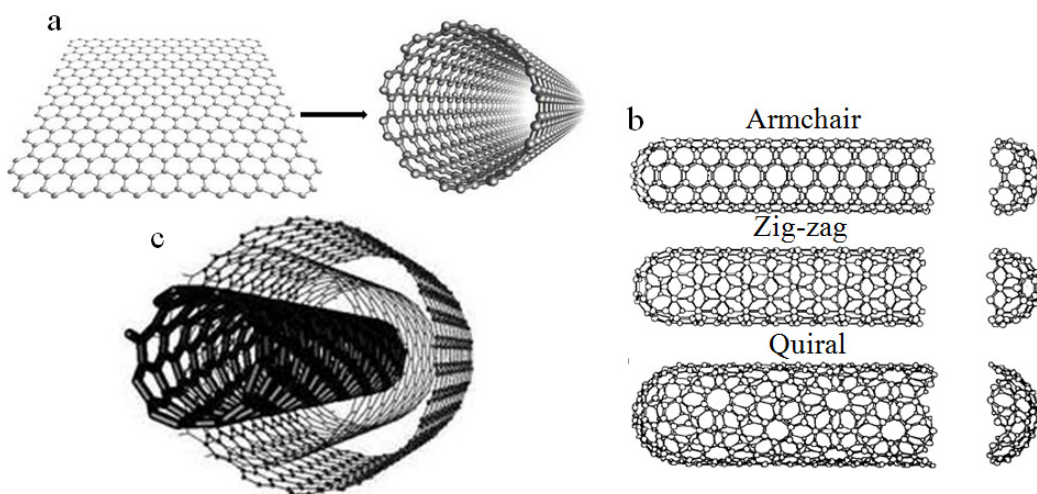
Até meados do século 20, as únicas formas alotrópicas conhecidas do carbono eram o carbono grafite, o diamante e o carbono amorfo. Em 1985, Kroto, Smalley e colaboradores utilizaram um feixe de laser de alta densidade para irradiar a superfície de um disco sólido de grafite na tentativa de simular as condições de formação de grandes cadeias de carbono observadas no meio interestelar [KROTO, H. W. *et al*, 1985]. Nesse experimento, eles observaram a formação de *clusters* estáveis com 60 átomos de carbono. Eles descobriram uma nova família de formas elementares do carbono, os fulerenos (FIG. 3), que são constituídos de 60 vértices e 32 faces, nas quais 12 são pentagonais e 20 são hexagonais. A forma mais conhecida dos fulerenos é o  $C_{60}$ , mas os fulerenos também existem em outras formas como o  $C_{70}$  e  $C_{80}$ .



**Figura 3** - Geometria da molécula de fulereno. Modificado de SAITO. S & OSHIYAMA. A, 1991.

Uma importante referência histórica sobre a síntese de NTCs é o trabalho de Obelin e colaboradores [OBERLIN, A, *et al*, 1976]. Entretanto, é a partir do trabalho de Iijima [IJIMA, S. 1991] que os NTCs emergiram como materiais chave no campo da nanotecnologia. Os NTCs são estruturas cilíndricas (unidimensionais – 1D), formadas apenas por átomos de carbono, com diâmetros da ordem de nanômetros, comprimento da ordem de micrômetro e um nanotubo de carbono de parede única (*Single Walled Nanotubes* – *SWNT*) perfeito, possui em suas extremidades a metade da molécula de um fulereno. Eles podem ser formados por uma única folha de grafeno enrolada na forma de tubo (*SWNT*) [SAITO, R. 1998], e dependendo do ângulo  $\theta$  (teta) em que a folha é enrolada, formam-se nanotubos com as simetrias *armchair* ( $\theta=30^\circ$ ), *zig-zag* ( $\theta=0^\circ$ ) e quiral ( $0<\theta/<30^\circ$ ) (FIG. 4a e 4b). Já os nanotubos de paredes múltiplas (*Multi-Walled Carbon Nanotubes* – *MWNT*) são formados por várias folhas de grafeno enroladas de

forma concêntrica (FIG. 4c) [DRESSELHAUS, M. S. *et al*, 1997]. Os SWNT podem apresentar características metálicas ou de semicondutores, além disso, são ótimos condutores térmicos e elétricos. O transporte eletrônico nos tubos metálicos ocorre de forma balística, ou seja, sem espalhamento, o que possibilita a condução de corrente através de grandes extensões do tubo sem aquecimento. A densidade de corrente é 1000 vezes maior que a dos metais como a prata e o cobre ( $\sim 10^9$  A cm<sup>-2</sup>). Por outro lado, os SWNT apresentam módulo de elasticidade na ordem de 1 TPa e resistência a tração de 200 GPa [LI, F. *et al*, 2000], já os MWNT apresentam módulo de elasticidade na ordem de 0,27-0,95 TPa e resistência a tração de 11-63 GPa [YU, M. *et al*, 2000]. Dados teóricos e experimentais indicam que, tanto os SWNT como os MWNT, apresentam condutividade térmica entre 1750 e 5800 W mK<sup>-1</sup> [BERBER, S. *et al*, 2000; TERRONES, M. 2004].



**Figura 4** – a) Ilustração de como os nanotubos se relacionam estruturalmente como uma folha de grafeno; b) tipos de SWNT para  $\theta = 30^\circ$  *Armchair* (5,5),  $\theta = 0^\circ$  *Zig-zag* (9,0) e  $0 < \theta < 30^\circ$  *quiral* (10,5); c) imagem ilustrativa para um MWNT (DRESSELHAUS, M. S. *et al*. 1995 – Modificado).

Atualmente, os NTCs são sintetizados pelos métodos de descarga por arco elétrico [IIJIMA, S. 1991], ablação por laser [THOSTENSON, E. T. *et al*. 2001] e por deposição química na fase vapor (CVD) [ANDREWS, R. *et al*. 2002; BALASUBRAMANIAN, K. *et al*. 2005]. Sendo esse último o método de síntese mais viável economicamente, pois permite a produção em larga escala de MWNT com alto grau de pureza. Um problema comum aos MWNT sintetizados por esses métodos é a agregação dos tubos devido às forças de van der Waals que atuam ao longo dos feixes. Além disso, possuem baixa reatividade química o que dificulta a sua interação em

diversos meios [TASIS, D. *et al.* 2006]. Uma estratégia utilizada para conferir especificidade química é a modificação química de sua superfície (funcionalização), extremidades e locais de defeitos [HIRSCH, A. 2002].

De uma maneira geral, a funcionalização dos NTCs pode ser dividida em três categorias: a) a ligação covalente de grupos químicos aos carbonos da rede hexagonal ao longo dos tubos ou em regiões de defeitos; b) a interação não-covalente de moléculas funcionais; e c) o preenchimento endoédrico da cavidade interna dos tubos.

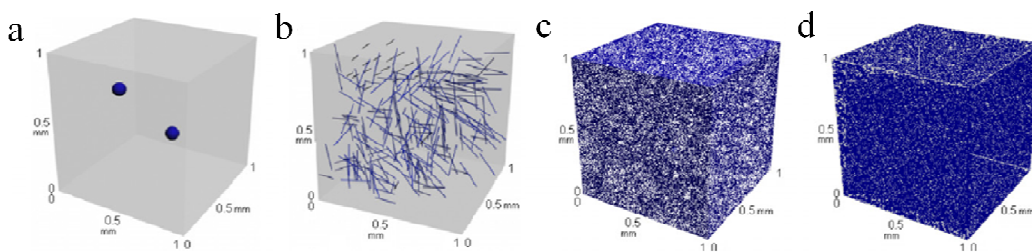
Entretanto, dedicou-se em abordar neste trabalho à funcionalização dos MWNT através da primeira categoria, que está relacionada à parte inicial desta pesquisa.

Para a elaboração de nanocompósitos, é comum que a primeira etapa de modificação química seja a funcionalização covalente dos MWNT com grupos oxigenados que ocorre através de processos oxidativos. Dentre esses, os mais comuns são através de misturas de ácidos [DATSYUK, *et al.* 2008] ou por outros agentes oxidantes [WEPASNICK, K. *et al.* 2011]. As vantagens desses métodos são que os grupos funcionais carboxílicos que são introduzidos nos tubos podem ser derivatizados a éster e amidas ou mesmo através da redução dos grupos carboxílicos, seguido por diferentes rotas de preparação, esses podem ser funcionalizados com grupos amina. Uma reação muito utilizada por alguns grupos de pesquisa para obtenção de amida é a redução dos MWNT oxidados com cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ), seguida da reação com compostos contendo amina. Neste caso, ocorre a formação de um produto intermediário (cloreto de acila) para a posterior formação da amida [YANG, K. *et al.* 2009; CUI, L-J. *et al.* 2013]. Outro método utilizado é a reação assistida por micro-ondas. Neste caso, a modificação química ocorre porque os NTCs possuem um extenso sistema  $\pi$  conjugado que permite a deslocalização dos elétrons favorecendo o efeito Joule [VÁZQUEZ, E. *et al.* 2009]. Alguns grupos de pesquisa vêm utilizando esse método para purificar [MACKENZIE, K. *et al.* 2009; CHEN, C-M. *et al.* 2005], oxidar [CIAMBELLI, P. *et al.* 2011] e para funcionalizar os MWNT com várias diaminas [AMIRI, A. *et al.* 2011]. Esta última rota de síntese apresenta algumas vantagens sobre a anterior, pois é mais simples, não utiliza o  $\text{SOCl}_2$  que é altamente tóxico, ou seja, é uma “rota limpa” e pode ser aplicada industrialmente, pois pode-se funcionalizar grandes quantidades de MWNT em um curto prazo de tempo.



## 2.3 Nanocompósitos

É a partir do trabalho de Iijima que os NTCs emergiram como materiais chave no campo da nanotecnologia. Desde então, muitas potenciais aplicações tem sido propostas para estes materiais [BAUGHMAN, R. H, *et al*, 2002; ENDO, M. *et al*, 2008], mas sua aplicação em materiais compósitos vem ganhando destaque [DE VOLDER, M. F. L. *et al*. 2013]. O crescente uso dos NTCs como reforço na manufatura de materiais compósitos, ocorre principalmente devido aos seus elevados valores de condutividades elétrica e térmica e propriedades mecânicas, quando comparados aos de outros materiais [LI, F. *et al*, 2000; YU, M. *et al*, 2000; BERBER, S. *et al*, 2000; TERRONES, M. 2004]. Portanto, o aumento no desempenho das propriedades de nanocompósitos baseados em polímeros com a adição de NTCs é esperado. Embora muitos avanços tenham sido alcançados na área de nanocompósitos com NTCs, o grande desafio, entretanto, está ligado à dispersão dos NTCs na matriz. Neste sentido, Ma e colaboradores [MA, P-C. *et al*, 2010] avaliaram a dispersão de partículas que são comumente utilizadas como reforço em matrizes poliméricas. Este estudo avaliou um número de partículas correspondendo a fração de volume uniforme de 0,1% em compósitos com volume de 1,0 mm<sup>3</sup> contendo separadamente óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 100 μm de diâmetro), fibras de carbono (com 5 μm de diâmetro), nanoplacas de grafite (com 45 nm<sup>2</sup>) e NTCs (12 nm de diâmetro e 20 μm de comprimento). São mostradas na FIG. 5 as distribuições tri-dimensionais dessas micro e nanopartículas.



**Figura 5** – Imagem ilustrativa para distribuição de micro e nanopartículas em um compósito contendo 1,0 mm<sup>3</sup> (modificado de. MA, P-C. *et al*. 2010).

Observa-se que as micropartículas não ocupam todo volume do compósito (figuras 5a e 5b). Ao contrário, quando nanopartículas são dispersas todo volume do compósito é ocupado. Este fato ocorre devido à alta área superficial das nanopartículas que possibilita maior interface com a matriz. Desta forma, propriedades térmicas,

elétricas e mecânicas das nanopartículas podem ser transferidas em parte para o compósito. Outro fato relacionado ao aumento do número de nanopartículas é a presença de aglomerados que se formam devido às interações eletrostáticas e às forças de van der Waals presentes. Problemas relacionados à dispersão e agregação dos NTCs em matriz principalmente do tipo epóxi ainda persistem. Duas décadas após o trabalho de Ajayan e colaboradores [AJAYAN, P. M. *et al.* 1994], o potencial de empregar os NTCs como reforço em matriz epóxi têm sido severamente limitado devido às dificuldades relacionadas com a dispersão dos feixes de NTCs. Outro fator limitante está relacionado a pouca interação entre os NTCs e a matriz.

Como discutido anteriormente, vários métodos de oxidação e funcionalização tem sido empregados para conferir especificidade química aos NTCs e, desta forma, melhorar a dispersão e a interação interfacial com a matriz. Neste sentido, para o sistema utilizado em nossas pesquisas a funcionalização dos MWNT com TETA parece ter estabilizado a dispersão devido à forte interação com a matriz epóxi, o que pode ser atribuído à possível reação dos grupos amina com a resina, formando ligações covalentes [SULONG, A. B. & PARK, J. 2006].

Em particular, as resinas do tipo epóxi são os polímeros termorrígidos mais utilizados na elaboração de compósitos estruturais, pois possuem alta resistência à tração, boa resistência química, alta adesão e principalmente baixa contração de cura [SYDLIK, S. A. *et al.* 2013; SILVA, W. M. *et al.* In press]. No entanto, as resinas curadas em geral, são materiais quebradiços, possuem baixa resistência à fadiga, ao calor e ao impacto o que restringe sua aplicação. Portanto, o baixo limite de percolação na matriz epóxi, pela introdução de quantidades mínimas de NTCs, pode contribuir com aumento dos valores da  $T_g$  e de algumas propriedades mecânicas, tais como, resistência à tração e à compressão, módulo de elasticidade e resistência ao impacto.

A  $T_g$  é um parâmetro importante que está relacionado ao limite de temperatura de serviço de polímeros como a resina epóxi, ou seja, é o limite de temperatura máxima para uma série de aplicações. É importante ressaltar que para aplicações estruturais de sistema epóxi é comum adotar temperaturas de trabalho de 20 a 30°C abaixo da  $T_g$ . Neste sentido, o aumento nos valores da  $T_g$  sem a perda de resistência pode ser uma importante contribuição da adição de NTCs na manufatura de nanocompósitos de resina/MWNT de alto desempenho. Entretanto, a diminuição nos valores da  $T_g$  de

nanocompósitos preparados com resina epóxi e MWNT, foi observada por diversos autores. Em alguns casos, a diminuição está relacionada à dispersão dos MWNT em surfactantes [FIDELUS, J. D. *et al.* 2005], uso de solventes na dispersão [TAO, K. *et al.*, 2006; KIM, S. H. *et al.*, 2009] e por segregação de fases [PUTZ, K. W. *et al.*, 2009]. Entretanto, outros autores obtiveram ganhos nos valores da  $T_g$ . Três relatos de sistemas epóxi com valores da  $T_g$  na escala entre 63-85 °C mostraram ganhos de aproximadamente 20 °C [GONG, X. *et al.* 2000; GOJNY, F. H. *et al.* 2004; GANGULI, S. *et al.* 2006]. Nestes casos, entre 0,1 e 1% em massa de MWNT foram dispersos diretamente na matriz sem o uso de solventes. Hernández-Pérez e colaboradores obtiveram um aumento de 25 °C na  $T_g$  para nanocompósitos com 1% em massa de MWNT [HERNÁNDEZ-PÉREZ, A. *et al.* 2008]. Pelo estudo realizado fica claro que a  $T_g$  diminui com o aumento da concentração de MWNT. Outros autores também observaram este comportamento quando altas concentrações de outras nanocargas foram adicionadas a matriz [LIU, G. *et al.* 2012; YANG, Z. *et al.* 2012; CIECIERSKA, E. *et al.* 2013].

Em relação às propriedades mecânicas e termomecânicas, ganhos também são esperados com a adição de baixas concentrações de NTCs. Neste sentido, Gojny e colaboradores preparam nanocompósitos de resina epóxi com MWNT não funcionalizados e funcionalizados com grupos amina e investigaram suas propriedades termomecânicas [GOJNY, F. H. *et al.* 2004]. Os resultados das análises termodinâmicomecânicas (TDMA) mostraram um forte aumento no módulo de armazenamento para os nanocompósitos elaborados com 0,75% em massa de MWNT funcionalizados com grupos amina. Yaping e colaboradores [YAPING, Z. *et al.*, 2006] elaboraram nanocompósitos de resina epóxi/MWNT funcionalizados com dietilenotetramina (DETA). Eles observaram que os MWNT amino funcionalizados se dispersaram melhor na matriz epóxi, levando a ganhos entre 58 e 100% no módulo de flexão com a adição de apenas 0,6% em massa de MWNT amino funcionalizados. Utilizando a análise termogravimétrica, Shen e colaboradores [SHEN, J. *et al.*, 2007] investigaram a estabilidade térmica de nanocompósitos elaborados com diferentes quantidades de MWNT amino funcionalizados e não funcionalizados em matriz epóxi. Eles verificaram que em todas as concentrações testadas as temperaturas de decomposição dos nanocompósitos foram maiores que a da resina pura e, um aumento máximo de 35 °C na estabilidade térmica foi observado na amostra com 0,25% em

massa de MWNT não funcionalizado. Eles também verificaram ganhos significativos no módulo de flexão para todas as amostras amino funcionalizadas. Martone e colaboradores [MARTONE, A. *et al.*, 2010] avaliaram o módulo de flexão de nanocompósitos de resina epóxi elaborados com várias concentrações de MWNT. Os resultados indicaram que a eficiência do reforço é caracterizada por dois comportamentos limitantes. No primeiro, a região de transição coincide com a concentração que permite formar uma rede de percolação nos nanocompósitos que é de 0,05% em massa. Neste caso, o valor encontrado para o módulo de flexão foi de 1,78 TPa. No segundo, quando se trabalha com concentrações acima de 0,05% em massa os valores do módulo de flexão reduzem drasticamente para um valor mínimo de 59 GPa com 0,5% em massa de MWNT. Guo e colaboradores [GUO, P. *et al.* 2007] dispersaram 2, 4, 6 e 8% de MWNT oxidados diretamente na resina epóxi e observaram que os valores da resistência a tração aumentam com o aumento da % em massa de MWNT, mas o módulo de elasticidade apresenta comportamento inverso. Para concentrações entre 0,1 e 2% em massa de MWNT como produzidos e MWNT oxidados os ganhos estão entre 11 e 60% para a resistência a tração e entre 23 e 57% para o módulo de elasticidade. O nanocompósito com 0,5% em massa de MWNT apresentou significativa melhora nas propriedades viscoelásticas quando comparado ao sistema epóxi e aos outros nanocompósitos. Para esta concentração observou-se um aumento de 46% no módulo de armazenamento [MONTAZERI, A. *et al.* 2010; MONTAZERI, A. *et al.* 2011; HADAVAND, B. S. *et al.* 2013; SINGH, S. *et al.* 2013]. Para MWNT funcionalizados com trietilenotetramina (TETA) Cui e colaboradores [CUI, L-J. *et al.* 2013] obtiveram um aumento de 50% na resistência a tração e de 100% no módulo de elasticidade para os nanocompósitos com 0,6% em massa e Li e Yang e colaboradores [LI, SQ. *et al.* 2008; YANG, K. *et al.* 2009] obtiveram um aumento de 34 e 84% e na resistência ao impacto para os nanocompósitos com a mesma concentração. São descritos na literatura ganhos de até 400% na resistência ao impacto para nanocompósitos constituídos por várias matrizes poliméricas e outras nanocargas [YE, Y. *et al.* 2007; SUN, L. *et al.* 2009]. Outra estratégia utilizada para se obter ganhos em propriedades mecânicas de nanocompósitos é a adição de diluentes reativos ao sistema epóxi. Rahman e colaboradores [RAHMAN, M. M. *et al.* 2012] produziram nanocompósitos de resina epóxi/MWNT funcionalizados com grupos amina contendo ente 0 e 15% em massa de poliéter polioli. Foram observados ganhos de aproximadamente 18 e 16% respectivamente no módulo e na resistência a flexão e de

99% na energia de deformação para os nanocompósitos produzidos com 0,3% em massa de MWNT aminados. Chen e colaboradores [CHEN, Z-K. *et al.* 2009] adicionaram 40% em massa de n-butyl glicidiléter à resina epóxi (Bisfenol F) e obtiveram 77,6% de aumento na resistência ao impacto. Bakar e colaboradores [BAKAR, M. *et al.* 2010] elaboraram compósitos com kaolin, resina epóxi e 2,5% em massa de fenil diglicidil éter e aumentaram em 3 vezes o valor da resistência ao impacto.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados nesta pesquisa. São também apresentadas as metodologias de funcionalização dos MWNT e de preparo dos sistemas epóxi testados, incluindo o procedimento de cura adotado para a resina epóxi e para os nanocompósitos. Por último, são descritas as técnicas utilizadas nas caracterizações e as condições de medidas adotadas.

#### 3.1 Materiais de Partida

Na primeira parte do trabalho foram utilizados L-MWNT fornecidos pelo Laboratório de Nanomateriais (LN) do Departamento de Física da UFMG. Esses nanotubos foram crescidos em carpetes longos de 3 mm de altura, apresentam diâmetro externo médio entre 50 e 100 nm, comprimento maior que 100  $\mu\text{m}$  e foram sintetizados por CVD utilizando o xilol (dados fornecidos pelo LN). Posteriormente, utilizamos os MWNT adquiridos da empresa coreana CNT CO. LTD marca  $C_{\text{tube}}$  100. Segundo o fabricante, esses nanotubos apresentam diâmetro externo médio entre 10 e 40 nm, comprimento entre 1 e 25  $\mu\text{m}$ , pureza mínima de 93% em massa, densidade entre 0,03 e 0,06  $\text{g cm}^{-3}$  e área superficial específica entre 150 e 250  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

Como matriz, utilizamos a resina epóxi líquida DER 331 (a base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)) com o agente de cura DEH 24 (a base de trietilenotetramina (TETA)). Utilizamos também o diluente reativo DER 736 (a base de dipropilenoglicol diglicidil éter). Todos fornecidos pela DOW Química e utilizados como recebidos.

#### 3.2 Metodologias de Preparo

##### 3.2.1 Sistema Epóxi Phr 14,8

A resina epóxi foi colocada em um balão de uma via, equipado com uma barra magnética, adaptado a uma manta aquecedora e conectado a uma linha de vácuo. O sistema foi aquecido a 80 °C e submetido a vácuo e agitação magnética por 4 horas, para que ocorresse a desidratação da resina. Após este período, o aquecimento e o vácuo

foram suspensos, e a resina resfriou naturalmente até a temperatura ambiente. Em seguida, a massa da resina foi determinada em balança analítica e a massa de agente de cura correspondente ao Phr 14,8 foi adicionada a resina. A mistura reacional foi agitada lentamente para evitar bolhas. Após a completa homogeneização, a mistura foi transferida para moldes de silicone. A cura foi realizada em duas etapas. Inicialmente à temperatura ambiente por 24 horas e a 135 °C por 4 horas [GARCIA, F. G. *et al*, 2005].

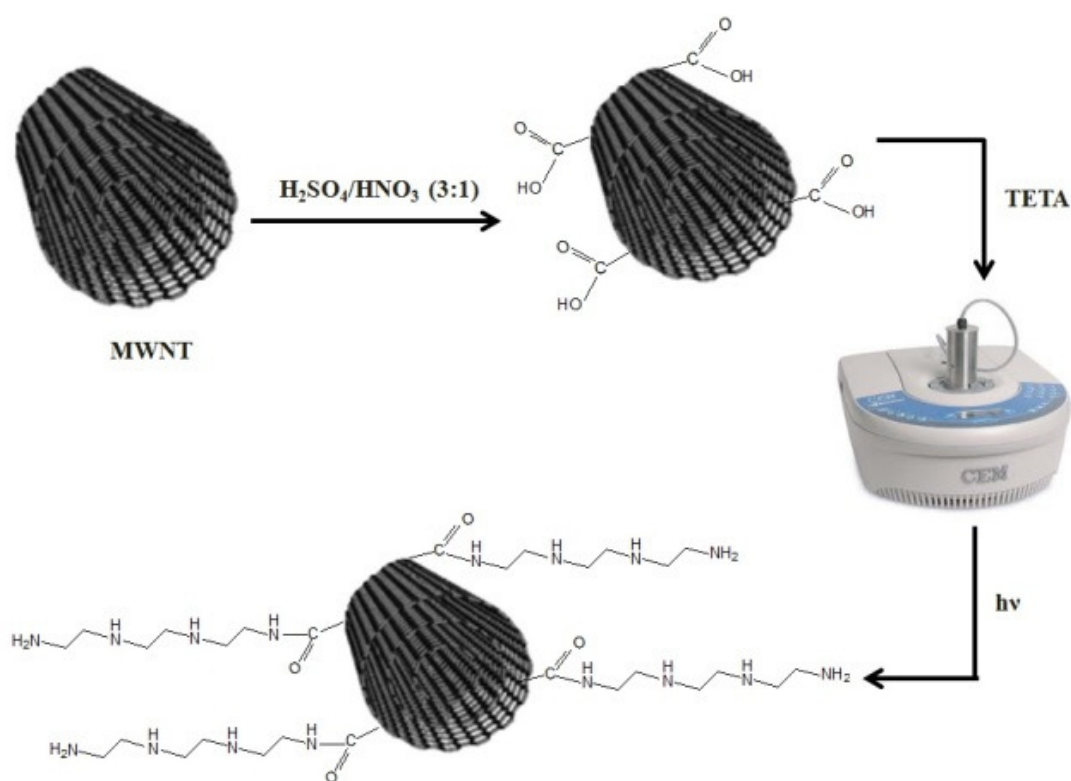
### 3.2.2 Funcionalização dos MWNT

Como citado anteriormente, na primeira parte do trabalho foram utilizados L-MWNT. Inicialmente os L-MWNT foram submetidos à oxidação ácida e em seguida eles foram funcionalizados com TETA a partir da reação de acilação envolvendo o  $\text{SOCl}_2$ . Os detalhes experimentais das modificações químicas, bem como as caracterizações das amostras obtidas estão descritas na literatura [SILVA, W. M. *et al*, 2012].

Na segunda etapa do trabalho a funcionalização dos MWNT coreano  $\text{C}_{\text{tube}}100$  com TETA foi realizada via reator de micro-ondas. Esta rota de síntese apresenta algumas vantagens em relação a anterior, pois é mais simples, não utiliza o  $\text{SOCl}_2$  que é altamente tóxico, podendo ser considerada uma “rota limpa” e pode ser aplicada em escala industrial para funcionalizar grandes quantidades de NTCs em tempo reduzido.

A FIG. 6 apresenta um esquema das reações de oxidação e funcionalização com TETA. Para simplificar, é mostrada somente a oxidação envolvendo grupos carboxílicos, visto que outros grupos funcionais oxigenados como  $-\text{C}=\text{O}$  e  $-\text{C}-\text{OH}$  também estão presentes na superfície dos tubos [WEPASNIK, K.A. *et al*, 2011]. Antes da funcionalização com TETA os MWNT coreanos da marca  $\text{C}_{\text{tube}}100$  foram oxidados empregando uma mistura de ácido sulfúrico/ácido nítrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ) na proporção de 3:1 na razão de 1g de MWNT para 1 litro de solução ácida. A mistura reacional permaneceu por 3 horas em um banho sonificador operando a 40 watts. Após a oxidação, a mistura reacional foi centrifugada, filtrada sob vácuo em membrana de politetrafluoretileno (PTFE) com 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade, e lavada até o pH da água destilada (5,5-6,0). O material filtrado foi seco em estufa a 100 °C por 12 horas e denominado MWNT-COOH.

Para a amino funcionalização, 6 gramas de MWNT-COOH e 70 mL de TETA foram adicionados a um balão de fundo redondo acoplado a um reator de micro-ondas CEM discover. No reator, foi programada uma temperatura de trabalho entre 80 a 120 °C, com potência crescente de 0-140 watts, ajustada com incremento de 10 watts. O tempo gasto para a reação foi de 40 minutos. Em seguida a mistura foi resfriada à temperatura ambiente, centrifugada e dispersada em um béquer contendo 300 mL de etanol anidro para remoção do TETA adsorvido nos tubos. A solução resultante foi filtrada sob vácuo e lavada por 5 vezes com etanol anidro. O material filtrado foi seco em estufa à temperatura de 100 °C por 12 horas e denominado MWNT-COTETA.



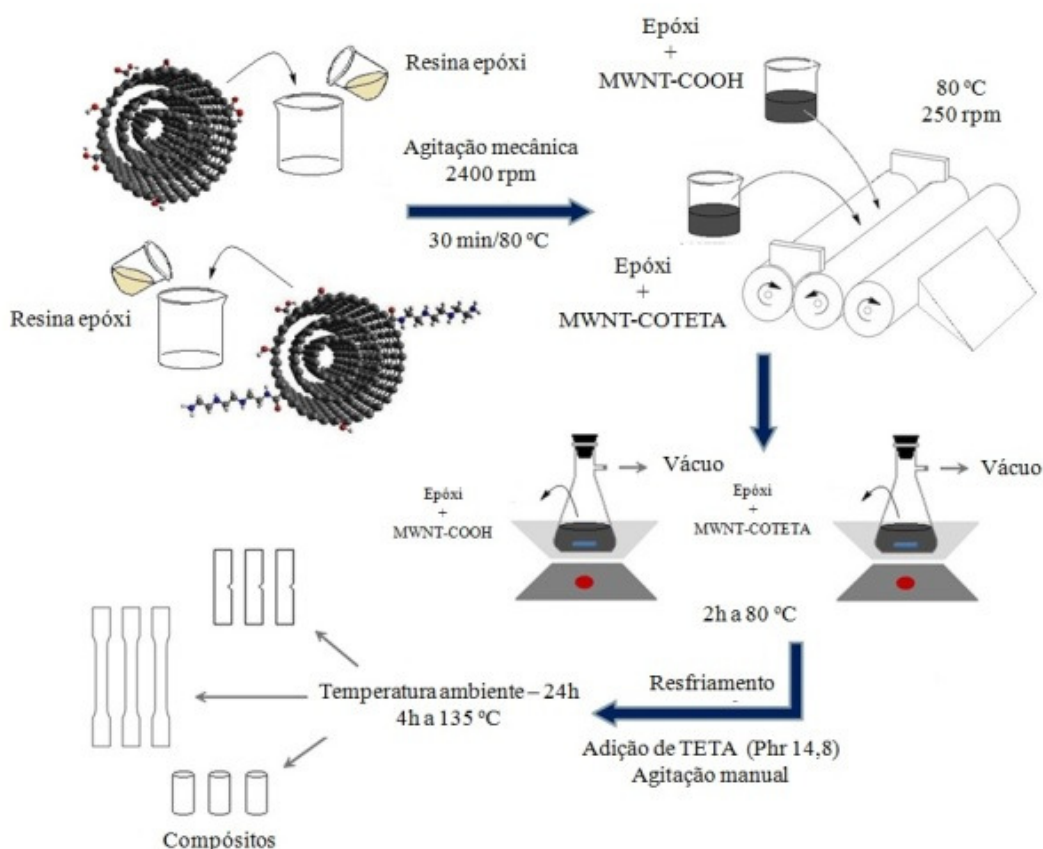
**Figura 6** – Esquema de oxidação e funcionalização com TETA.

### 3.2.3 Elaboração dos Nanocompósitos

As massas de MWNT-COOH e MWNT-COTETA referentes às concentrações de 0,1, 0,5 e 1,0% m/m foram pesadas e duas etapas de dispersão foram utilizadas. Na primeira, um agitador mecânico operando a 2400 rpm e aquecimento de 80 °C por 30 minutos foram utilizados para dispersar as nanocargas na matriz epóxi. Na segunda etapa, para melhorar os parâmetros de dispersão foi empregado o misturador de rolos



(Exakt 80E). Neste caso, a pré-dispersão passou cinco vezes pelos rolos distanciados 5  $\mu\text{m}$ , a 80  $^{\circ}\text{C}$  e com velocidade de 250 rpm. Após esta etapa, a pré-dispersão foi submetida à agitação magnética, aquecida a 80  $^{\circ}\text{C}$  e desgaseificada sob vácuo por 2 horas. A dispersão foi resfriada até a temperatura ambiente, sua massa foi determinada e a massa de agente de cura correspondente ao Phr 14,8 foi adicionada ao mesmo recipiente. O sistema foi agitado lentamente para evitar bolhas. Após a completa homogeneização, a mistura foi transferida para moldes de silicone e o procedimento de cura descrito anteriormente foi realizado. Um esquema das etapas para a manufatura dos nanocompósitos é mostrado na FIG. 7. O mesmo procedimento foi utilizado na elaboração dos nanocompósitos com 5,0% de DER 736 (diluyente).



**Figura 7** – Esquema para manufatura dos nanocompósitos

### 3.2.4 Caracterizações

Os espectros de infravermelho (FTIR) na região entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  foram adquiridos em um espectrofotômetro FTIR da *Perkin Elmer System model Spectrum GX*

do Departamento de Química da UFMG. Os espectros foram coletados no modo transmissão com 128 acumulações e foram realizadas as correções da linha de base. Para a obtenção dos espectros, as amostras foram preparadas da seguinte forma:

- Uma janela de fluoreto de sódio (NaF) foi empregada nas análises da matriz polimérica (DER 331), do agente de cura (DEH 24) e do diluente reativo (DER 736). As amostras foram colocadas diretamente sobre a janela;

As medidas de espectroscopia por ressonância magnética nuclear de carbono ( $^{13}\text{C}$ -RMN) e próton ( $^1\text{H}$ -RMN) foram obtidas em um equipamento Bruker DRX 400 Advanced do Departamento de Química da UFMG, operando com sonda dual  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  a temperatura de 300 K, utilizando o  $\text{CDCl}_3$  como solvente.

As medidas de viscosidade absoluta foram obtidas a 25 e a 75 °C em um equipamento Brookfield, modelo DV III Programmable Rheometer do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas utilizando o spindle Sc 14 e taxa de cisalhamento de 4  $\text{s}^{-1}$ .

As medidas de termogravimetria (TG) foram obtidas em um equipamento TGA Q5000 da TA *Instruments* do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG. Os MWNT, MWNT-COOH e MWNT-COTETA foram analisados com razão de aquecimento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ , entre 30 e 1000 °C. Já o sistema epóxi e os nanocompósitos com razão de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , entre 30 e 800 °C. Todas as análises foram realizadas sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 70  $\text{mL min}^{-1}$ .

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas em um equipamento DSC Q2000 da TA *Instruments* do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG. As amostras foram analisadas sob atmosfera de gás hélio com fluxo de 50  $\text{mL min}^{-1}$ . A preparação das amostras será descrita a seguir:

- Para a determinação da razão estequiométrica resina/agente de cura (DER 331/DEH 24) as amostras líquidas foram colocadas em cadinhos de alumínio e submetidas ao seguinte protocolo: resfriamento até -50 °C, isoterma de 1 minuto, aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  até 200 °C, isoterma de 10 minutos, resfriamento até

-50 °C, isoterma de 1 minuto e aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C. As medidas foram feitas em triplicata e o valor da T<sub>g</sub> foi determinado na segunda varredura.

- As amostras sólidas dos nanocompósitos (pós-cura) foram colocadas em cadinhos de alumínio e o seguinte protocolo foi adotado: razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> de 40 até 200 °C, isoterma de 10 minutos, resfriamento até -50 °C, isoterma de 1 minuto, razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C. As medidas foram feitas em triplicata e o valor da T<sub>g</sub> foi determinado na segunda varredura.

As medidas de espalhamento *Micro-Raman* foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG. Os espectros foram adquiridos utilizando o equipamento *Dilor XY* equipado com resfriamento de nitrogênio líquido acoplado a um detector *CCD*. Uma linha de laser *Ar-Kr* (Argônio/Kriptônio) de 514,5 nm foi utilizada como fonte de excitação. As medidas foram realizadas usando uma lente objetiva de 80X. A densidade de potência do laser foi mantida abaixo de 10<sup>5</sup> W.cm<sup>-2</sup> para evitar efeitos de aquecimento. Para melhorar a relação sinal/ruído, os espectros foram obtidos pela média de 10 aquisições de 2 minutos. Manipulações espectroscópicas, tais como, os ajustes das linhas de base foram realizadas utilizando-se a versão 4.0 do programa PEAKFIT.

As medidas de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X) foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Hiperfina do Departamento de Física da UFMG. Os espectros foram adquiridos à temperatura ambiente em um sistema *VG Scientific Escalab 220-ixL*. A pressão base na câmara de vácuo foi de 2.0x10<sup>-10</sup> mbar e foi usado um anodo de Mg gerando raios-X na linha K $\alpha$  (E = 1487 eV). Foram obtidos espectros de XPS na região entre 0-1000 eV (espectros estendidos) com passo de 1 eV e espectros de alta resolução com passo de 0,1 eV na região dos picos de fotoemissão de C1s, N1s e O1s. O analisador de energia de elétrons operou no modo *large area* ( $\varnothing=4$  mm) com energia de passagem de 50 eV para espectros estendidos e 20 eV para análise das linhas individuais. Os espectros foram ajustados utilizando-se a versão 4.0 do programa PEAKFIT por uma combinação de funções Gaussianas e Lorentzianas.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento *Quanta 200*, modelo *FEG-FEI 2006* do Centro de Microscopia da

UFMG, operando sob vácuo com o feixe de elétrons sob tensão de aceleração entre 5 e 30 kV. Com o auxílio de uma fita condutora de carbono, as amostras foram fixadas em porta-amostra. As amostras do sistema epóxi com Phr 14,8 e dos nanocompósitos foram recobertas com uma camada de aproximadamente 15 nm de ouro. Para obtenção das imagens no modo STEM os MWNT foram dispersos em tetraidrofurano (THF). Em seguida uma gota da dispersão foi depositada em uma grade de cobre com orifícios de 200 *meshs*.

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em um equipamento *FEI Tecnai G2* do Centro de Microscopia da UFMG, operando sob vácuo com feixe de elétrons (filamento de tungstênio) de 200 kV. Para obtenção das imagens as amostras foram preparadas de duas diferentes formas:

- As amostras de MWNT, MWNT-COOH e MWNT-COTETA foram dispersas em 20 mL de isopropanol com o auxílio de um banho sonificador operando com potência de 25 W por 15 minutos. Em seguida, uma gota da dispersão foi depositada em uma grade de cobre com orifícios de 200 *meshs*;
- Com o auxílio de um ultramicrotomo Laika, modelo UC6 fatias do sistema epóxi e dos nanocompósitos com aproximadamente 40 nm de espessura foram cortadas utilizando-se lâmina de diamante nas seguintes condições: temperatura entre 19,7 e 22,0 °C e taxa de cisalhamento de 3 mm s<sup>-1</sup>. As fatias foram depositadas em grade de cobre com orifícios de 200 *meshs*.

As imagens de microscopia óptica (MO) foram obtidas com luz transmitida e ampliação de 20x em um microscópio Olympus modelo BX50, adaptado com uma câmera digital Olympus modelo C-7070. As amostras foram preparadas depositando uma gota da dispersão dos nanocompósitos (antes da cura) entre duas lamínulas. Os equipamentos para obtenção das imagens pertencem ao Centro de Microscopia da UFMG.

As medidas de contração de cura foram obtidas em um equipamento modelo TMA 2940 da TA *Instruments* do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG. As amostras foram analisadas utilizando o método de expansão aplicando uma força de 0,05 N com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 60 °C, isoterma por 1 hora e

em seguida, aquecendo-se a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , isoterma por 4 horas. As amostras foram preparadas depositando uma gota da dispersão dos nanocompósitos entre duas lâminas de vidro com área superficial de  $1\text{ cm}^2$ .

Os ensaios mecânicos de tração e de compressão foram realizados no equipamento EMIC, modelo DL 10000 com capacidade máxima de 100 kN do Laboratório de Mecânica de Compósitos e Laminação do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG. Os ensaios foram realizados conforme as normas ASTM D 638-03 (tração) e ASTM D 695-2a (compressão) com temperatura ambiente média de  $23,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar em 57%. Para o ensaio de tração as amostras foram preparadas em moldes de silicone e posteriormente usinadas com as dimensões correspondente ao modelo do corpo de prova TIPO I da referida norma. Para o ensaio de compressão as amostras foram preparadas em tubos cilíndricos e posteriormente usinadas para que o comprimento obtivesse duas vezes o tamanho do diâmetro conforme a referida norma.

Os ensaios mecânicos de impacto Izod foram realizados conforme a norma ASTM D 256-10 (método A) no equipamento XJ series impact testing machine, modelo XJ-25Z do Laboratório de Materiais Poliméricos do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) nas seguintes condições: Temperatura média de  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com umidade relativa do ar de aproximadamente 55%. Nos ensaios foi utilizado o martelo de 1,0 J com velocidade de impacto de  $3,5\text{ m s}^{-1}$ . As amostras foram preparadas em moldes de silicone e posteriormente usinadas com as dimensões da referida norma.

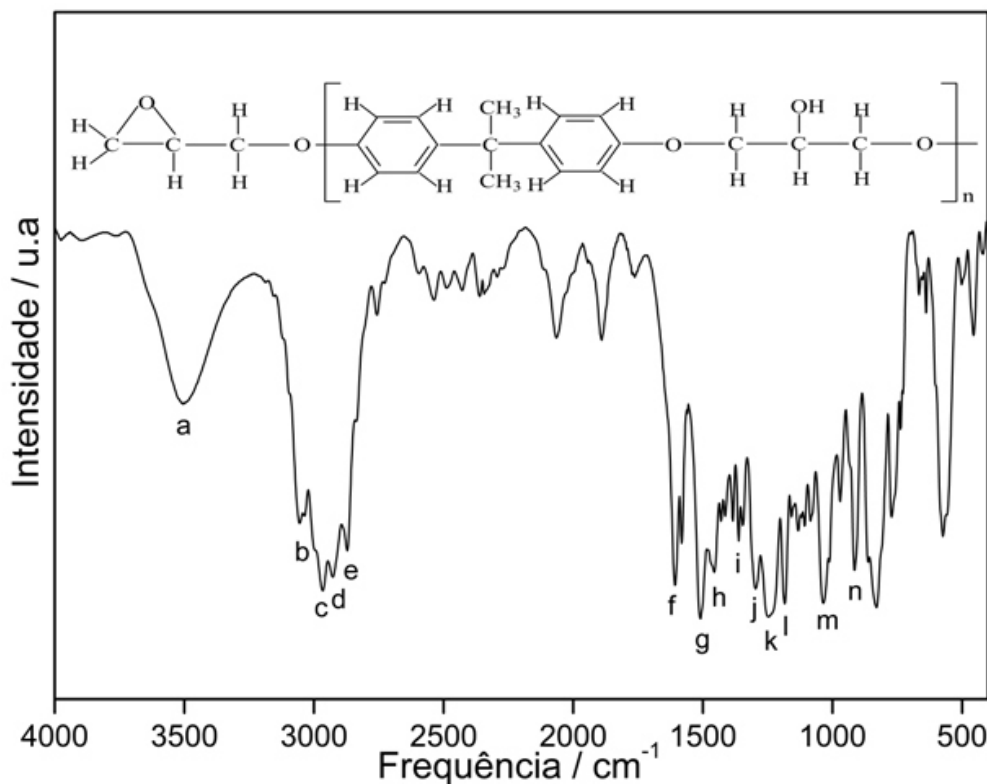
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões apresentados a seguir referem-se à caracterização da resina epóxi DER 331, do agente de cura DEH 24, do diluente reativo DER 736 e do sistema epóxi (resina reticulada). São também apresentados os resultados para os MWNT coreanos C<sub>tube</sub> 100 estudados incluindo as etapas de oxidação e funcionalização com TETA. Por fim, são apresentados os resultados das caracterizações dos nanocompósitos elaborados com 0,1, 0,5 e 1,0% em massa de MWNT-COOH e MWNT-COTETA com 0 e 5% de diluente reativo (DER 736).

### 4.1 Materiais de Partida

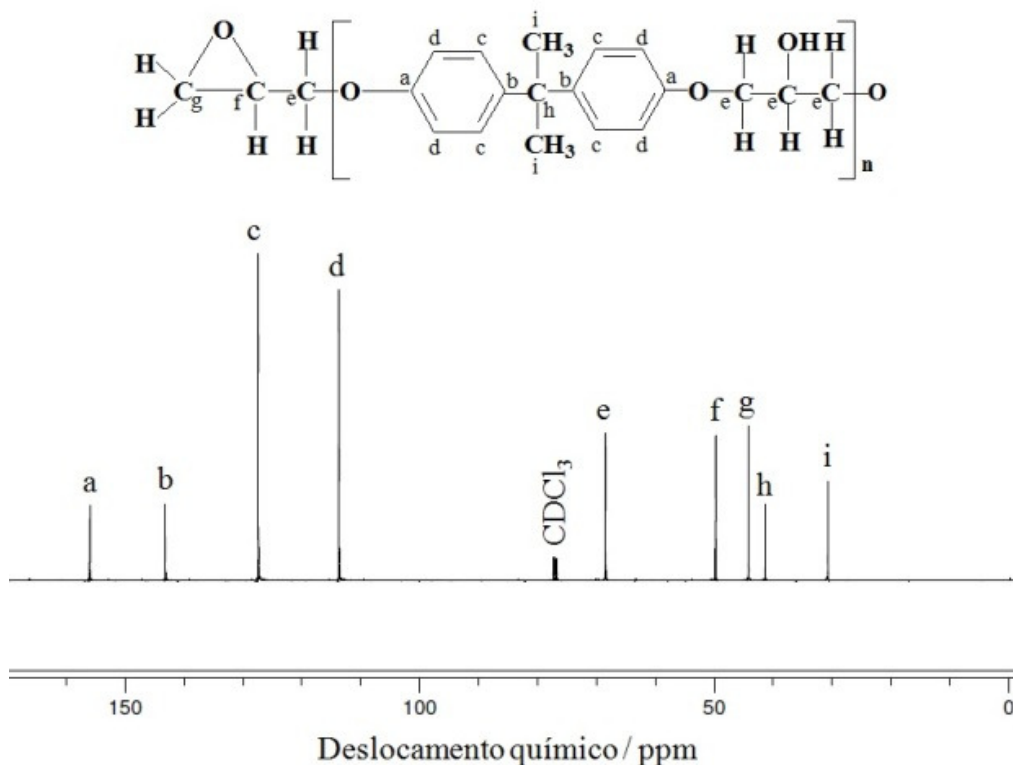
#### 4.1.1 Resina epóxi – DGEBA (DER 331)

A FIG. 8 mostra o espectro de FTIR da amostra de resina epóxi comercial DER 331. Neste espectro a banda de absorção em  $3500\text{ cm}^{-1}$  (a) pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H ligado intramolecularmente. Já as bandas entre  $2870\text{-}3060\text{ cm}^{-1}$  estão associadas ao estiramento das ligações C-H sendo a banda em  $3060\text{ cm}^{-1}$  (b) atribuída ao estiramento simétrico das ligações C-H do anel aromático. Em  $2968\text{ cm}^{-1}$  (c) encontra-se o sinal atribuído ao estiramento assimétrico das ligações C-H do grupo metila; em  $2932\text{ cm}^{-1}$  (d) está a banda atribuída ao estiramento simétrico das ligações C-H do grupo metileno da cadeia alifática; e em  $2870\text{ cm}^{-1}$  (e) observa-se o sinal atribuído ao estiramento simétrico das ligações C-H do grupo metila [SILVERSTAIN, R. M. & ANDERSON, W. R. 1965]. Os sinais entre  $1362\text{ e }1608\text{ cm}^{-1}$  (f, g, h, i) são associados ao estiramento simétrico das ligações C=C do anel aromático [CHOI, J. *et al*, 2001; DELOR-JESTIN, F. *et al*, 2006] e a banda em  $1296\text{ cm}^{-1}$  (j) ao estiramento em fase das ligações C-C e C-O do anel epóxi. Foram também identificadas bandas de absorção em  $1236\text{ e }1186\text{ cm}^{-1}$  (k, l) associadas à deformação assimétrica das ligações C-O do anel aromático e em  $1034\text{ cm}^{-1}$  (m) atribuída à deformação simétrica das ligações C-O da cadeia alifática. Em  $916\text{ cm}^{-1}$  (n) foi observada uma banda atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C-C que ocorre durante a contração da ligação C-O do anel epóxi [LAU, K-T. *et al*, 2005; ZACHARUCK, M. *et al*. 2011]. Não foi possível atribuir grupos funcionais às bandas que se encontram na região entre  $835\text{ e }400\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 8** – Espectro na região do infravermelho para a resina epóxi – DGEBA (DER 331).

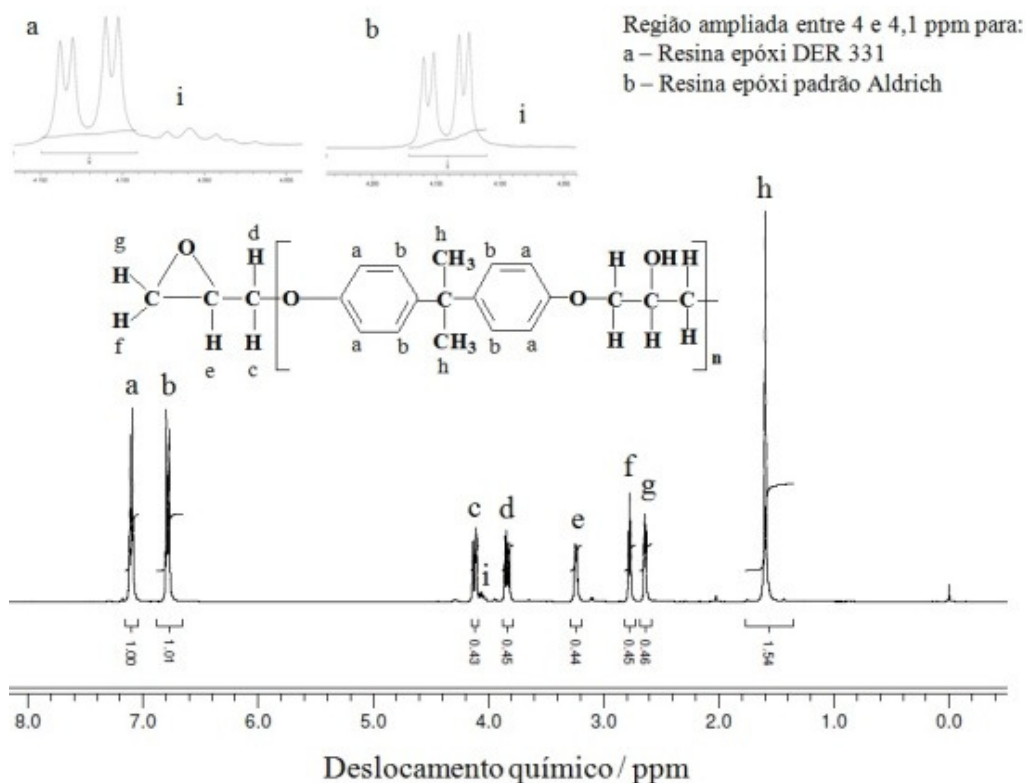
A FIG. 9 apresenta o espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN da resina epóxi DER 331. Todos os sinais observados são atribuídos aos carbonos da estrutura da resina epóxi. Os sinais em 156 e em 143 ppm (a, b) são associados aos carbonos não protonados e os sinais em 127 e 113 ppm (c, d) associados aos carbonos protonados dos anéis aromáticos do grupo Bisfenol A (C-C, C-O e C-H). O sinal em 68 ppm (e) é atribuído aos carbonos da cadeia alifática ligados aos átomos de oxigênio (C-O). Já os sinais em 49 e 44 ppm (f, g) podem ser atribuídos aos carbonos do anel epóxi. O sinal em 41 ppm (h) é atribuído ao carbono quaternário da cadeia principal e em 30 ppm (i) atribuído à ressonância dos carbonos dos grupos metila ( $\text{CH}_3$ ) [HUANG, Y. P.; WOO, E. M. 2002].



**Figura 9** – Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN para a resina epóxi – DGEBA (DER 331).

Os resultados de  $^1\text{H}$ -RMN para a resina epóxi DER 331 são mostrados na FIG. 10. Todos os sinais observados podem ser atribuídos aos prótons da estrutura da resina epóxi. Os sinais em 7,1 e 6,7 ppm (a, b) correspondem aos prótons dos anéis aromáticos do grupo bisfenol A (C-H). O sinal em 1,6 ppm (h) é atribuído aos prótons dos grupos metila ( $\text{CH}_3$ ) [ZACHARUCK, M. *et al.* 2011]. Todos esses grupos estão presentes em resinas epóxicas qualquer que seja o grau de polimerização. Os sinais entre 2,6 e 4,1 ppm (c, d, e, f, g) são característicos dos prótons do grupo glicidil terminal. A baixa intensidade desses sinais sugere que a resina tenha alta massa molar [GARCIA, F. G.; SOARES, B. G. 2003]. A existência de sinais de pequena intensidade entre 4,0 e 4,1 ppm (i) (FIG. 10a ampliada) indicam a presença de fragmentos alifáticos, que estão presentes em resinas epóxi contendo oligômeros com grau de polimerização ( $n > 0$ ). É importante ressaltar que tais sinais não aparecem no espectro da resina DGEBA padrão da Aldrich devido ao seu grau de pureza (99,5%) (FIG. 10b ampliada).





**Figura 10** - Espectro  $^1\text{H}$ -RMN para a resina epóxi DER 331. Ampliação da região do espectro entre 4,0 e 4,1 ppm para : a) resina epóxi DER 331 e b) resina epóxi padrão Aldrich.

As resinas epóxi comerciais consistem em uma mistura de oligômeros com diversos valores de  $n$  (grau de polimerização). É muito importante determinar o valor médio de  $n$ , bem como o equivalente peso epóxi, a massa molar numérica média e a funcionalização para que se possa estabelecer a melhor relação estequiométrica resina/agente de cura. Tomando como base o trabalho de Garcia e colaboradores (GARCIA, F. G.; SOARES, B. G. 2003), os resultados de  $^1\text{H}$ -RMN obtidos foram utilizados para determinar tais parâmetros.

A expressão para o cálculo de  $R_p$  e os cálculos realizados são apresentados abaixo e os resultados obtidos na TAB. 1.

$$R_p = \frac{I_2}{I_1} \qquad R_p = \frac{(1,00 + 1,01)}{(0,44 + 0,45 + 0,46)} = 1,4888$$

Onde  $I_2$  corresponde à soma das integrais dos picos relacionados aos prótons dos anéis aromáticos e  $I_1$  corresponde à soma das integrais dos picos relacionados aos prótons dos grupos epóxi.

Em seguida foi determinado o  $R_t$ :

$$R_t = \frac{I_{2t}}{I_{1t}} \qquad R_t = \frac{8}{3} = 1,3333$$

Onde  $I_{2t}$  representa o número de prótons dos anéis aromáticos e  $I_{1t}$  representa o número de prótons dos dois grupos epóxi. O grau de polimerização é dado por:

$$n = \frac{R_p - R_t}{R_t} \qquad n = \frac{(1,4888 - 1,3333)}{1,3333} = 0,1167$$

A funcionalidade em função do grau de polimerização  $n$  é obtida substituindo os valores de  $R_p$ ,  $R_t$  e  $n$  na equação:

$$F = \frac{1}{R_p} \cdot \left[ \frac{8 \cdot (n + 1)}{3} \right] \qquad F = \frac{1}{1,4888} \cdot \left[ \frac{8 \cdot (0,1167 + 1)}{3} \right] = 2$$

A massa molar numérica média pode ser obtida substituindo o valor de  $n$  na equação:

$$\overline{Mn} = 284n + 340 \qquad \overline{Mn} = 284 \cdot 0,1167 + 340 = 373,0 \text{ g mol}^{-1}$$

E o equivalente peso epóxi ( $EEW$ ) é obtido substituindo  $\overline{Mn}$  e  $F$  na equação:

$$EEW = \frac{\overline{Mn}}{F} \qquad EEW = \frac{373,0 \text{ g mol}^{-1}}{2} = 186,5 \text{ g eq}^{-1}$$

**Tabela 1 - Propriedades da resina epóxi DER 331**

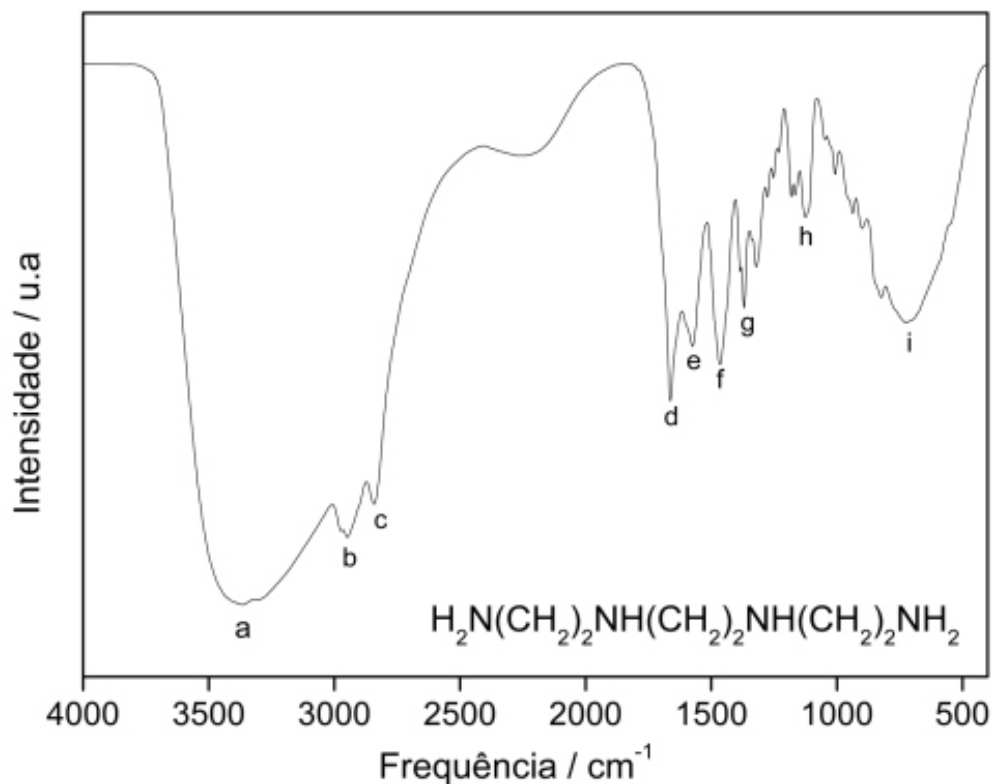
$\overline{Mn}$ g mol <sup>-1</sup>	$EEW$ g eq <sup>-1</sup>	Grau de Polimerização ( $n$ )	Funcionalidade ( $F$ )	Viscosidade (mPas)	Densidade g cm <sup>-3</sup>
372,0	186,5	0,1167	2	12670	1,16*

\* Dado fornecido pelo fabricante

#### 4.1.2 Agente de cura – TETA (DEH 24)

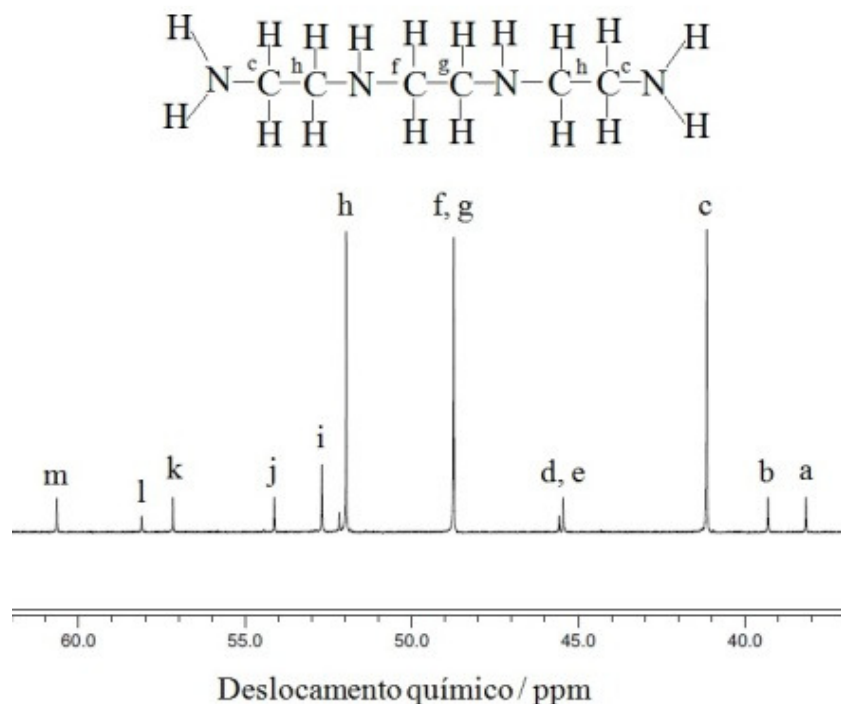
A estrutura química do agente de cura foi caracterizada empregando a técnica de FTIR (FIG. 11). A banda de absorção larga em aproximadamente 3370 cm<sup>-1</sup> (a) pode ser atribuída ao estiramento simétrico da ligação N-H de aminas (SILVERSTAIN, R. M. & ANDERSON, W. R. 1965). As bandas de absorção em 2950, 2840 e 1460 cm<sup>-1</sup> são associadas ao estiramento simétrico e assimétrico (b, c) e à deformação simétrica da ligação C-H (f) [SILVERSTEIN, R. M. & WEBSTER, F. X. 2005]. Outras importantes

bandas de absorção foram observadas em 1660, 1570 e 720  $\text{cm}^{-1}$  (d, e, i). Estas bandas são associadas à deformação simétrica fora do plano da ligação N-H. Já as bandas entre 1370 e 1120  $\text{cm}^{-1}$  (g, h) são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-N (LIU, J. *et al*, 2009).



**Figura 11** - Espectro na região do infravermelho para o agente de cura – TETA (DEH 24).





A técnica de  $^{13}\text{C}$ -RMN permitiu obter informações sobre a estrutura química do agente de cura comercial DEH 24. A FIG. 12 mostra o espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN e na TAB. 2 encontram-se as estruturas dos segmentos moleculares bem como os dados experimentais e teóricos para fins comparativos.

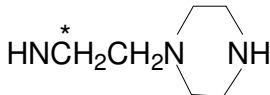
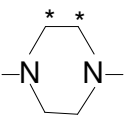
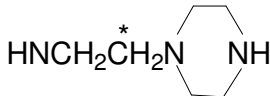
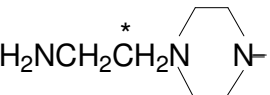


**Figura 12** - Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN para o agente de cura – TETA (DEH 24).

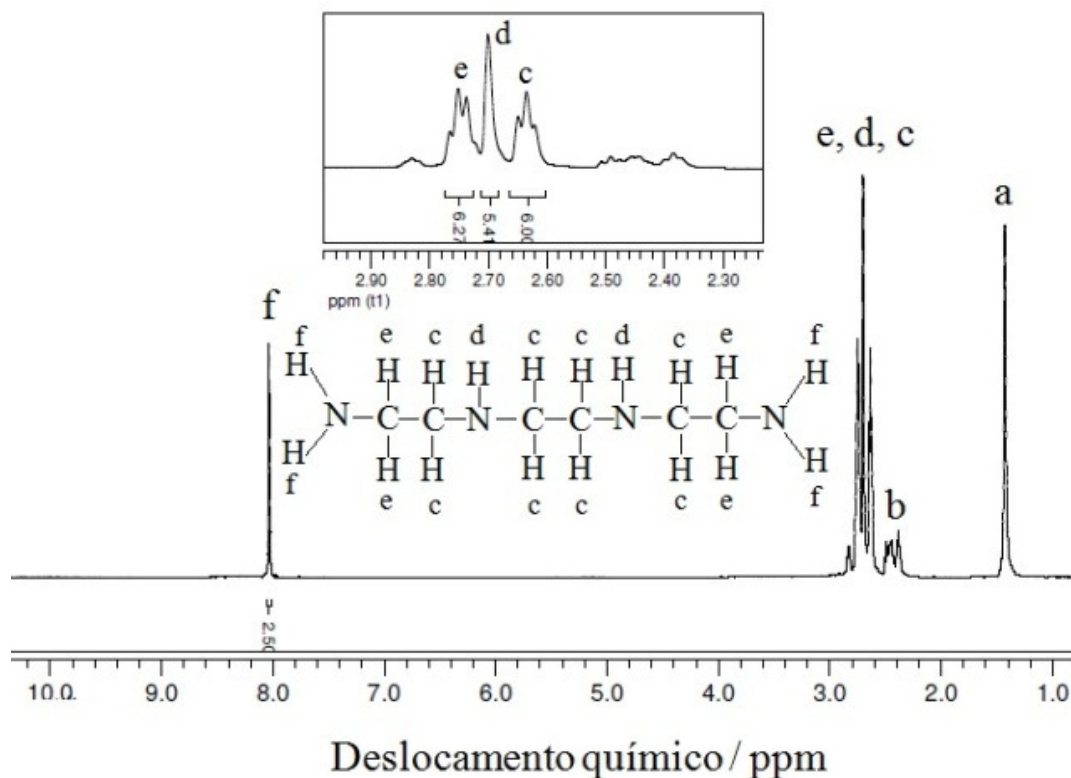
A TAB. 2 permite observar que os dados experimentais obtidos neste trabalho estão de acordo com os encontrados por Garcia e colaboradores [GARCIA, F. G. *et al*, 2005]. Verificou-se que a amostra comercial de DEH 24 (TETA) é constituída por uma mistura de etilenoaminas polifuncionais formadas por estruturas lineares, ramificadas e cíclicas. Estas impurezas afetam diretamente a funcionalidade do agente de cura, aumentando a relação estequiométrica resina/agente de cura.

**Tabela 2** – Deslocamentos químicos observados no espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN para TETA (DEH 24).

Pico	Estruturas	$\delta$ / ppm	$\delta$ / ppm [GARCIA, F. G. <i>et al</i> , 2005]
a	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 	38,2	37,9
b	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 	38,3	40,2
c	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ 	41,1	40,8
d		45,4	45,4

e		45,6	45,3
f	$\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ with an asterisk on the first CH2 group	48,7	48,5
g	$\text{HNCH}_2\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}$ with an asterisk on the second CH2 group	48,7	48,5
h	$\text{H}_2\text{NCH}_2\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}$ with an asterisk on the second CH2 group	51,9	51,6
i	Diclorometano (DCM)	52,7	52,1
j		54,1	53,3
k	$\text{H}_2\text{NCH}_2\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2\text{N}<$ with an asterisk on the second CH2 group	57,1	56,7
l		58,1	57,2
m		60,6	60,4

A FIG. 13 mostra o espectro  $^1\text{H}$ -RMN do agente de cura DEH 24. Foi observado um sinal em 1,4 ppm (a) associado aos prótons de moléculas de água presentes na amostra. Neste caso, a presença de moléculas de água no agente de cura pode ser justificada pela facilidade que o composto exibe em formar ligações de hidrogênio com a umidade presente no ar. Tendo em vista que o agente de cura é uma amostra comercial, a presença de impurezas é evidenciada em aproximadamente 2,4 ppm (b). Observou-se na região entre 2,6 e 2,8 ppm três sinais de ressonância. A ampliação do espectro nesta região, evidenciou a presença de 2 tripletes e um singleto, que são atribuídos os hidrogênios dos grupos metilenos ligados a amins primárias ( $\text{HN-CH}_2$  – sinal c), aos hidrogênios ligados ao nitrogênio de amins primárias ( $\text{NH}$  – sinal d) e aos hidrogênios dos grupos metilenos ligados a amins secundárias ( $\text{H}_2\text{N-CH}_2$  – sinal e). Já o sinal em 8,0 ppm (f) é atribuído aos hidrogênios ligados ao nitrogênio de amins secundárias ( $\text{NH}_2$ ) [SILVERSTEIN, R. M. & WEBSTER, F. X. 2005].

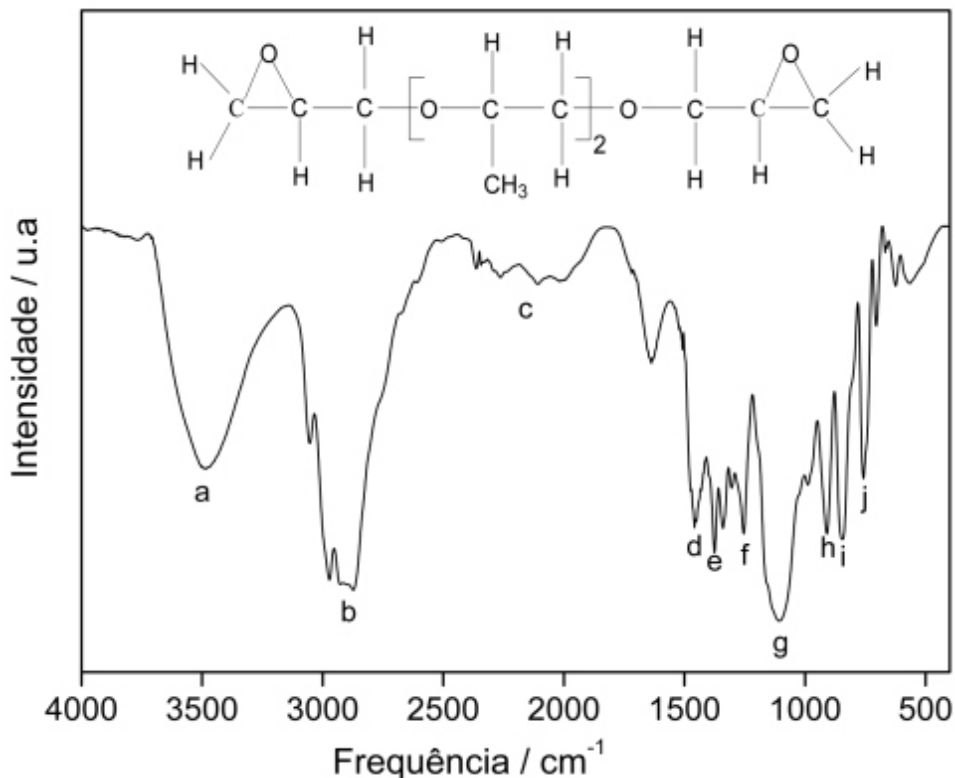


**Figura 13** - Espectro <sup>1</sup>H-RMN para o agente de cura DEH 24 e ampliação da região do espectro entre 2,2 e 3,0 ppm.

#### 4.1.3 Dipropilenoglicol Diglicidiléter – Diluente reativo (DER 736)

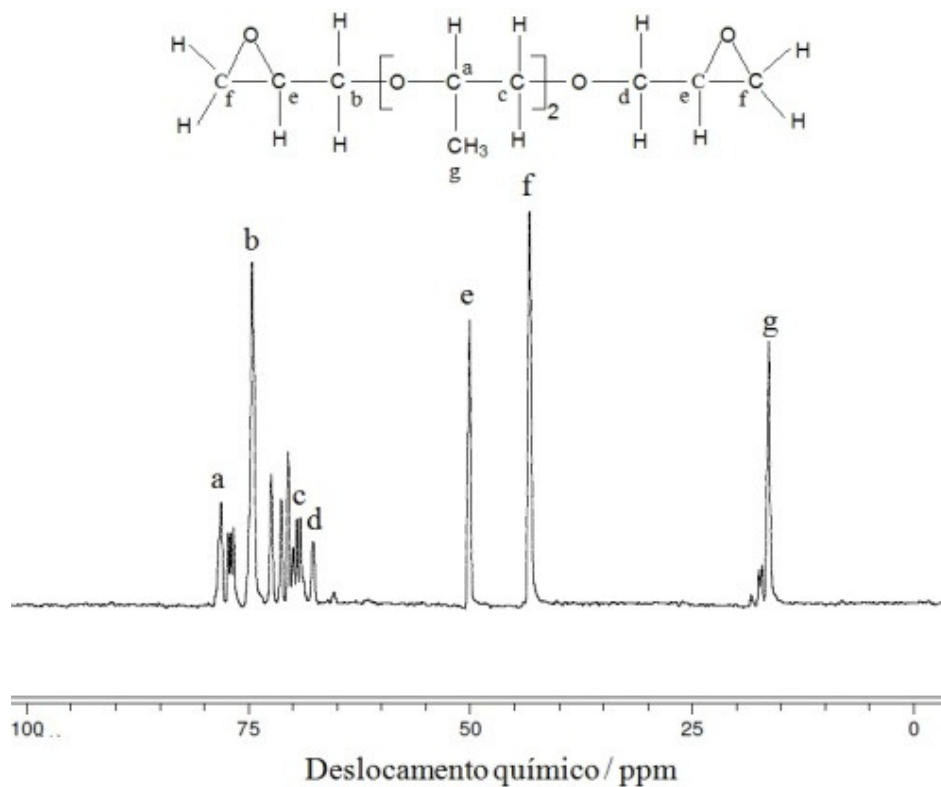
É mostrado na FIG. 14 o espectro de FTIR da amostra de dipropilenoglicol diglicidiléter comercial DER 736 (diluente). A banda de absorção em  $3478\text{ cm}^{-1}$  (a) é atribuída ao estiramento da ligação O-H ligado intramolecular. Na região do espectro entre  $2968$  e  $2867\text{ cm}^{-1}$  há duas bandas associadas ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H do grupo metila ( $\text{CH}_3$ ) [SILVERSTAIN, R. M. & ANDERSON, W. R. 1965]. Na região entre  $2000$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  (c) ocorre uma combinação de harmônicos [SILVERSTEIN, R. M. & WEBSTER, F. X. 2005]. A banda em  $1450\text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionada à deformação assimétrica das ligações C-H dos grupos metilenos (d) e em  $1375\text{ cm}^{-1}$  (e) à deformação simétrica das ligações C-H do grupo metila ( $\text{CH}_3$ ). A banda de absorção em  $1250\text{ cm}^{-1}$  (f) é atribuída ao estiramento simétrico em fase das ligações C-C e C-O do anel epóxi. A banda de absorção em  $1107\text{ cm}^{-1}$  (g) está associada ao estiramento simétrico da ligação C-O-C de éter [SUNTHANTHIRARAJ, S. A. *et al.* 2009]. A banda em  $905\text{ cm}^{-1}$  (h) está associada ao estiramento assimétrico das ligações C-C que ocorre durante a contração das ligações

C-O do anel epóxi [LAU, K-T. *et al*, 2005]. Já as bandas em 847 e 755  $\text{cm}^{-1}$  (i, j) podem ser atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H de cadeia alifática.



**Figura 14** - Espectro na região do infravermelho para a resina epóxi DER 736 de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

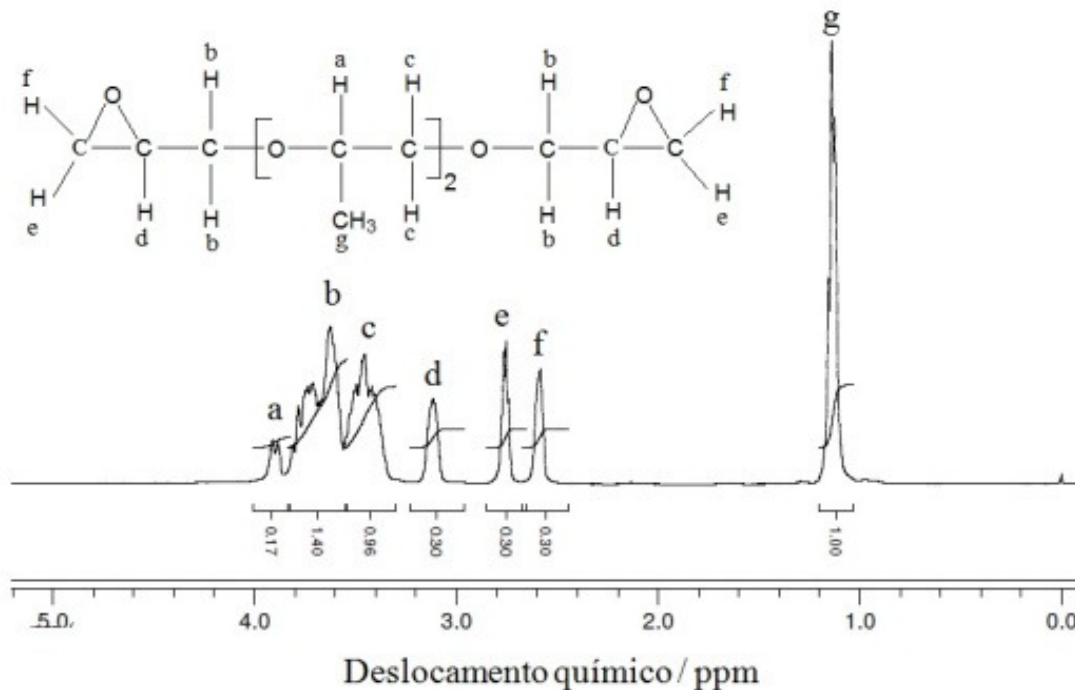
Pode ser observado no espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN do dipropilenoglicol diglicidiléter DER 736 (FIG. 15) que todos os sinais de ressonância são atribuídos aos carbonos de sua estrutura. Na região entre 65 e 80 ppm foi observado além dos sinais esperados a presença de sinais não pertencentes à sua estrutura. Foram identificados os deslocamentos observados em 78 (a), 75 (b), 70 (c) e 68 ppm (d). Neste caso, os átomos de carbono estão ligados apenas um átomo de hidrogênio (a) e a grupos metilenos presentes na estrutura da molécula (b, c, d). Os sinais em 50 e 43 ppm (e, f) estão relacionados aos carbonos dos grupos epóxi presentes nas extremidades da molécula. Já o deslocamento em 15 ppm (g) pode ser relacionado ao carbono do grupo metila.



**Figura 15** - Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN para o dipropilenoglicol diglicidiléter DER 736.

A FIG. 16 mostra o espectro  $^1\text{H}$ -RMN do dipropilenoglicol diglicidiléter DER 736. Foi observada a sobreposição de deslocamentos na região entre 3,4 e 4,0 ppm (a, b, c). Sinais localizados nesta região são atribuídos aos hidrogênios ligados aos carbonos da estrutura linear da molécula. Os deslocamentos entre 2,6 e 3,2 ppm (d, e, f) são atribuídos aos prótons ligados aos carbonos dos grupos epóxi. Já o sinal de ressonância em 1,0 ppm (g) é atribuído aos hidrogênios do grupo metila.





**Figura 16** - Espectro  $^1\text{H}$ -RMN para o dipropilenoglicol diglicidiléter DER 736.

Empregando o mesmo tratamento citado anteriormente, o resultado de  $^1\text{H}$ -RMN foi utilizado para determinar os parâmetros  $n$ ,  $\overline{Mn}$ ,  $F$ , e o  $EEW$  do diluente reativo DER 736. Conforme já discutido a determinação correta do  $EEW$  é de suma importância para que se estabeleça a relação estequiométrica no sistema DER331/DER736/DEH 24.

Inicialmente foi determinado o valor de  $R_p$ :

$$R_p = \frac{I_4}{I_3} \qquad R_p = \frac{(0,17 + 1,40 + 0,96 + 1,00)}{(0,30 + 0,30 + 0,30)} = 3,9222$$

Onde  $I_4$  corresponde à soma das integrais dos picos relacionados aos prótons dos fragmentos estruturais (unidade repetitiva) mais os prótons do grupo glicidil e  $I_3$  corresponde à soma das integrais dos picos relacionados aos prótons dos grupos epóxi.

Em seguida foi determinado o valor de  $R_t$ :

$$R_t = \frac{I_{4t}}{I_{3t}} \qquad R_t = \frac{12}{6} = 2,0$$

Onde  $I_{4t}$  representa o número de prótons dos fragmentos estruturais e  $I_{3t}$  representa o número de prótons dos dois grupos epóxi.

O grau de polimerização foi determinado empregando a seguinte expressão:

$$n = \frac{R_p - R_t}{R_t} \qquad n = \frac{(3,92 - 2,0)}{2,0} = 0,9611$$

Foi também determinado o valor de  $F$  em função de  $n$  utilizando os valores de  $R_p$ ,  $R_t$  e  $n$  na equação:

$$F = \frac{1}{R_p} \cdot \left[ \frac{12 \cdot (n+1)}{3} \right] \qquad F = \frac{1}{3,9222} \cdot \left[ \frac{12 \cdot (0,9611+1)}{3} \right] = 2,0$$

A massa molar numérica média foi obtida substituindo o valor de  $n$  na expressão abaixo:

$$\overline{Mn} = 106n + 246 \qquad \overline{Mn} = 106 \cdot 0,9611 + 246 = 348,0 \text{ g mol}^{-1}$$

e o  $EEW$  foi determinado substituindo  $\overline{Mn}$  e  $F$  na equação abaixo:

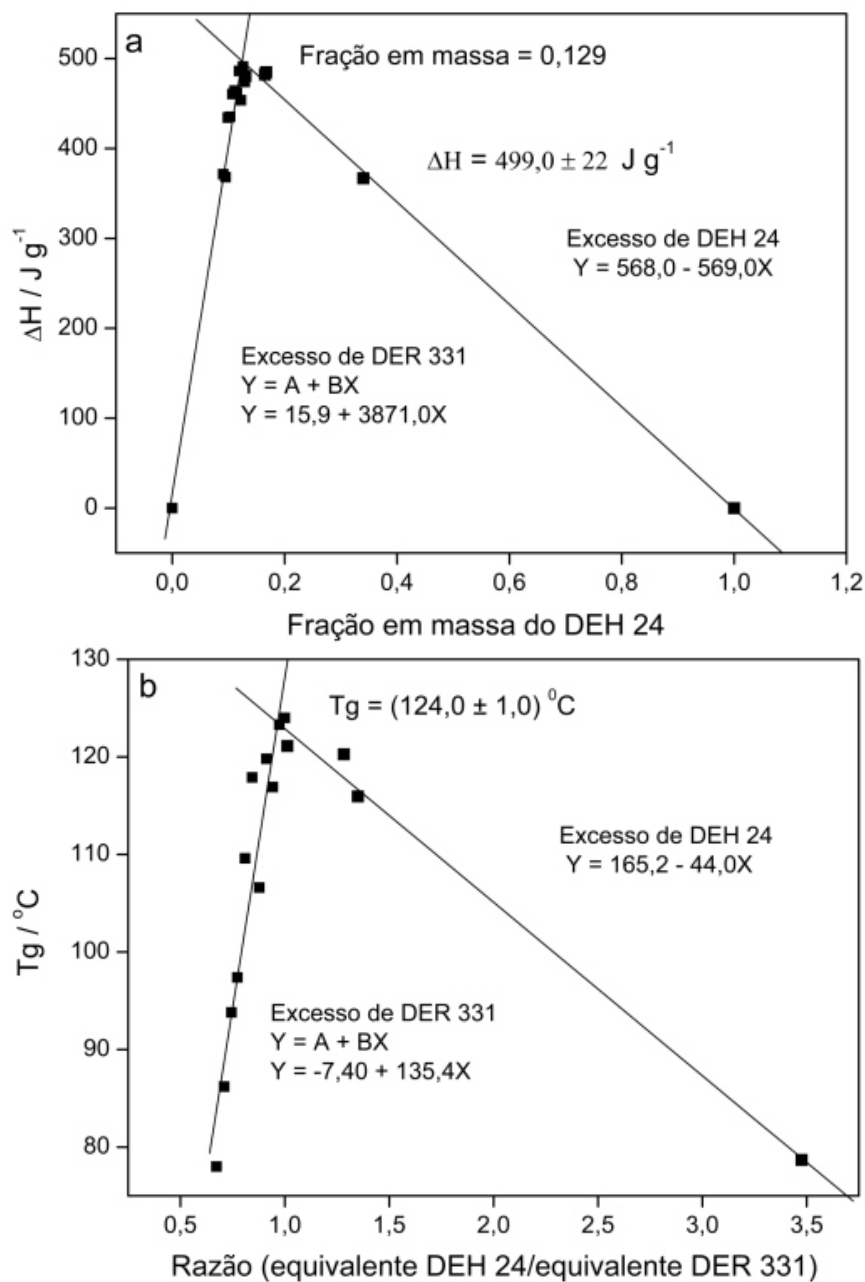
$$EEW = \frac{\overline{Mn}}{F} \qquad EEW = \frac{348,0 \text{ g mol}^{-1}}{2} = 174,0 \text{ g eq}^{-1}$$

#### 4.1.4 Determinação da relação estequiométrica DER 331/DEH 24

As propriedades finais do sistema epóxi podem ser modificadas variando parâmetros, tais como, temperatura de processamento, tempo e temperatura de cura e a relação estequiométrica resina/agente de cura. Do ponto de vista de formulação, as melhores propriedades são alcançadas quando se utilizam proporções estequiométricas. Nesta condição, o sistema atinge a estrutura de rede mais completa porque alcança a conversão máxima, e como consequência é possível obter os valores máximos para a  $T_g$  e para a variação de entalpia da reação ( $\Delta H_{\text{reação}}$ ) [GARCIA, F. G. *et al*, 2005].

A FIG. 17 mostra o comportamento do  $\Delta H_{\text{reação}}$  em função da fração em massa de agente de cura (FIG. 17a) e da  $T_g$  em função do equivalente amina/equivalente epoxídico ( $r$ ) (FIG. 17b).

Para obtenção dos dados, a reação de reticulação do sistema epóxi foi monitorada por DSC conforme procedimento experimental descrito no item 3.2.4. Desta forma, o  $\Delta H_{\text{reação}}$  foi determinado a partir da área sob a curva do pico exotérmico em primeira varredura, e da curva obtida em segunda varredura foi possível determinar a  $T_g$ . A  $T_g$  foi determinada a partir do ponto médio da inflexão entre as extensões da extrapolação da linha de base superior (onset) e inferior (offset).



**Figura 17** – a)  $\Delta H_{\text{reação}}$  em função da concentração de agente de cura e b)  $T_g$  em função da razão entre os equivalentes do DEH 24/equivalente do DER 331 ( $r$ ).

Inicialmente determinou-se a fração em massa do agente de cura ( $F_{ag}$ ) conforme demonstrado a seguir:

$$F_{ag} = \frac{mag}{mag + mr} \quad 1$$

Onde  $mag$  corresponde a massa do agente de cura e  $mr$  a massa de resina.

Para obtenção de tais valores, foi pesada uma massa fixa de DER 331 para cada amostra analisada e foi aumentada gradativamente a massa de DEH 24 (0,50000 a 2,50000 g). O cálculo a seguir, exemplifica o procedimento seguido:

$$F_{ag} = \frac{0,50000 \text{ g}}{0,50000 \text{ g} + 5,00000 \text{ g}} = 0,09090$$

Após o ajuste linear dos dados da FIG. 17a foi possível observar duas regiões bem distintas. A primeira região onde há excesso de DER 331 e a segunda onde há excesso de DEH 24. A partir da interseção das linearizações que descrevem as duas regiões foi possível obter o valor do  $\Delta H_{\text{reação}}$  ( $499,0 \pm 22 \text{ J.g}^{-1}$ ) e do valor da fração em massa do agente de cura (0,129).

A partir do valor do  $F_{ag}$  determinado na FIG. 17a (ponto de interseção) e utilizando a equação 1, foi possível determinar o valor real da massa do agente de cura, e a partir destes dados determinar o  $Phr$  do sistema para a relação estequiométrica correta. Os cálculos são demonstrados a seguir:

$$0,129 = \frac{mag}{mag + 5,0000}$$

$$mag = 0,74053 \text{ g de DEH 24}$$

$$Phr = 0,129 = \frac{mag}{mag + 5,0000}$$

$$Phr = \frac{0,74053 \text{ g}}{5,00000 \text{ g}} \times 100 = 14,8$$

A partir dos valores do  $Phr$  e do  $EEW$  foi possível obter o valor para o peso equivalente em hidrogênio ativo ( $PEHA$ ):

$$Phr = \frac{PEHA}{EEW} \times 100 \quad 2$$

Assim,

$$14,8 = \frac{PEHA}{186,50 \text{ g eq}^{-1}} \times 100$$

$$PEHA = 27,60 \text{ g eq}^{-1}$$

A partir do *PEHA* foi possível determinar o equivalente de amina e, a partir daí, obter a razão entre os equivalentes do DEH 24/DER 331 (*r*) conforme os cálculos mostrados abaixo:

$$DER\ 331 = \frac{5,00000 \text{ g}}{186,50 \text{ g eq}^{-1}} = 0,0268 \text{ g eq}^{-1}$$

$$DEH\ 24 = \frac{0,74056 \text{ g}}{27,60 \text{ g eq}^{-1}} = 0,0268 \text{ g eq}^{-1}$$

$$r = \frac{0,0268 \text{ g eq}^{-1}}{0,0268 \text{ g eq}^{-1}} = 1,0000$$

Deste modo, após o ajuste dos dados, a  $T_g$  foi obtida na interseção onde a razão DEH 24/DER 331 é igual a 1 (FIG. 17b). É relevante citar que os dados de  $^{13}\text{C}$ -RMN (FIG. 12) indicaram a presença de impurezas na amostra comercial de DEH 24. Como o trietilenotetramina é componente majoritário na amostra comercial (cerca de 70%), seria esperada uma fração em massa de 0,115, ou seja, para esta fração o *Phr* deveria ser igual a 13,0 o que não foi encontrado experimentalmente. Este fato indica que as impurezas presentes na amostra comercial afetam diretamente a funcionalidade do DEH 24 conforme mostrado abaixo:

$$PEHA = \frac{\text{massa molar da amina}}{\text{número de H ativos}} \quad 3$$

$$\text{número de H ativos} = \frac{146,00 \text{ g mol}^{-1}}{27,60 \text{ g eq}^{-1}} = 5,30$$

Teoricamente este valor deveria ser igual a 6 hidrogênios ativos por molécula, mas o valor encontrado representa a média de hidrogênio por molécula. É importante destacar que os cálculos para determinar os valores da *Fag* e *r* representam apenas um ponto no

gráfico. Para a determinação dos outros valores os cálculos foram realizados utilizando o mesmo procedimento.

Outro parâmetro de fundamental importância determinado foi a conversão de gelificação ( $X_{gel}$ ). Este parâmetro é muito importante em termos práticos, pois a partir deste dado e de um diagrama de conversão x temperatura (CTT) é possível determinar a  $T_{ggel}$  (temperatura em particular onde ocorre simultaneamente a gelificação e a vitrificação). O  $X_{gel}$  para o sistema com Phr 14,8 foi determinado a partir equação a seguir [PASCAULT, J-P, P. & WILLIANS, J. J. W. 2010].

$$X_{gel} = |(f - 1)(g - 1)|^{-1/2} \quad 4$$

$$X_{gel} = |(2 - 1)(5,30 - 1)|^{-1/2} = 0,434$$

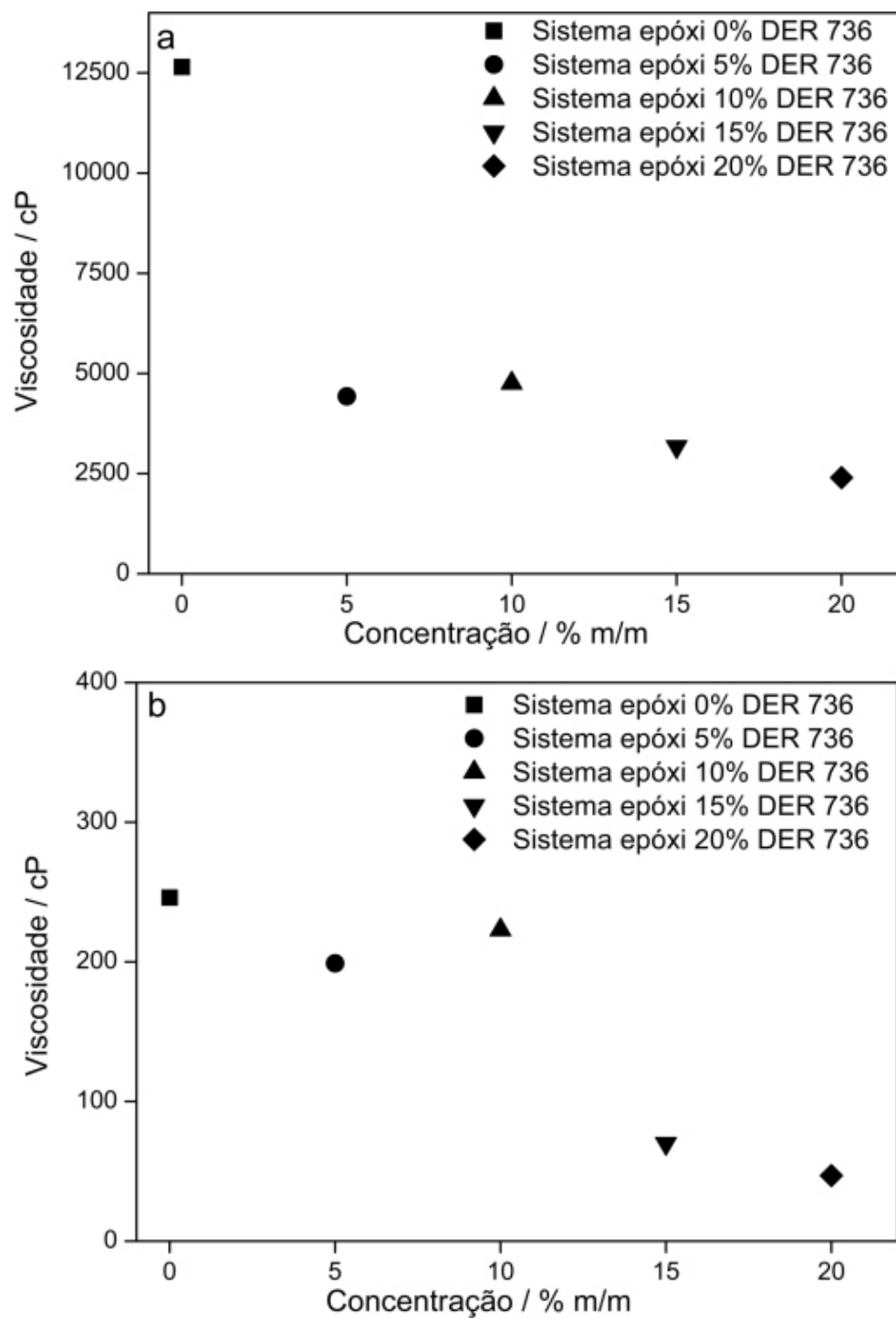
Onde  $X_{gel}$  é a conversão de gelificação,  $f$  é a funcionalidade da resina (2) e  $g$  é a funcionalidade do agente de cura (5,30).

O valor de  $X_{gel}$  determinado não diverge do valor encontrado por Garcia e colaboradores [GARCIA, F. G. *et al*, 2005] que a partir do diagrama de transformação CTT determinou o valor de  $T_{ggel} = \sim 12$  °C para o mesmo sistema estudado.

#### 4.1.5 Sistema DER 331/DER 736

A adição de 5, 10, 15 e 20% em massa de diluente reativo DER 736 à resina DER 331 teve como objetivo diminuir a viscosidade, e conseqüentemente facilitar a dispersão dos MWNT-COOH e MWNT-COTETA na matriz além de aumentar a tenacidade do sistema após a cura.

A FIG. 18 mostra os gráficos de viscosidade em função da concentração de diluente a 25 °C (FIG. 18a) e a 70 °C (FIG. 18b) sendo os valores apresentados na TAB. 3. O erro relacionado às medidas é de  $\pm 1\%$ .



**Figura 18** - Viscosidade em função da concentração para DER 736 a) 25 ° C e b) 70 °C.

**Tabela 3** – Valores de viscosidade a 25 e a 70 °C.

Parâmetros	Viscosidade (p) com taxa de cisalhamento de 4 s <sup>-1</sup>									
	0% DER736		5% DER 736		10% DER 736		15% DER 736		20% DER 736	
Temperatura (°C)	25	70	25	70	25	70	25	70	25	70
Viscosidade (cP)	12536	246	4429	199	4757	223	3175	70	2401	47

Nota-se nos gráficos e nos dados da TAB. 3 que ocorre uma redução nos valores das viscosidades em todas as concentrações testadas a 25 e a 70 °C. A diminuição da viscosidade do sistema melhora a dispersão MWNT na matriz, uma vez que o MWNT pode se difundir mais facilmente [RAHATEKAR, S. S. *et al.* 2006]. Também foi verificado para estes sistemas o comportamento térmico relacionado ao aumento da concentração de DER 736. Para tal, foi necessário determinar a o Phr do sistema (DER 331/DER 736), uma vez que o diluente DER 736 possui 2 grupos epóxi por molécula conforme determinado anteriormente. São apresentados abaixo os cálculos para determinação do sistema epóxi com 5% de DER 736. Para as demais concentrações (10, 15 e 20 %) os cálculos seguiram o mesmo modelo:

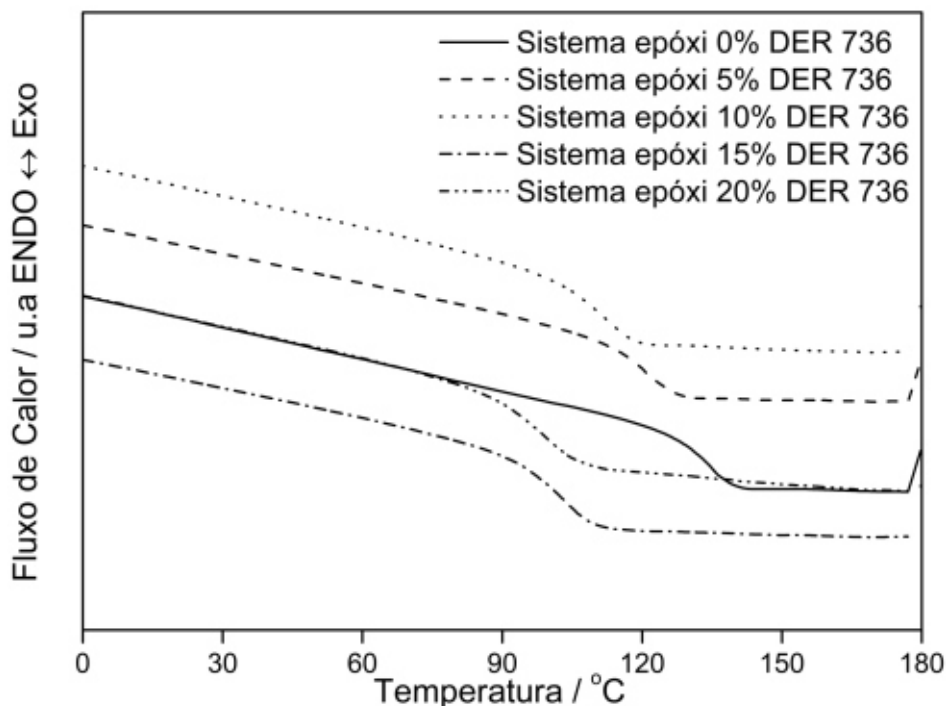
$$EEW = \frac{\text{massa total}}{\frac{\text{massa A}}{EEW A} + \frac{\text{massa B}}{EEW B}} \quad 5$$

$$EEW = \frac{105,0 \text{ g}}{\frac{100,0 \text{ g}}{186,5 \text{ g eq}^{-1}} + \frac{5 \text{ g}}{174,0}} = 185,80 \text{ g eq}^{-1}$$

$$Phr = \frac{27,53 \text{ g eq}^{-1}}{185,80 \text{ g eq}^{-1}} \times 100 = 14,82$$

São mostradas na FIG. 19 as curvas calorimétricas referentes a segunda varredura em aquecimento, onde foram determinados os valores para as T<sub>g</sub>. Os valores foram obtidos no ponto médio entre o início e o final da inflexão sendo as curvas representativas de uma série de três medidas realizadas para cada amostra. Em todas as medidas realizadas os perfis foram semelhantes.





**Figura 19** – Curvas DSC para os sistemas com 0, 5, 10, 15 e 20% m/m de DER 736.

Os dados da FIG. 19 são mostrados na TAB. 4.

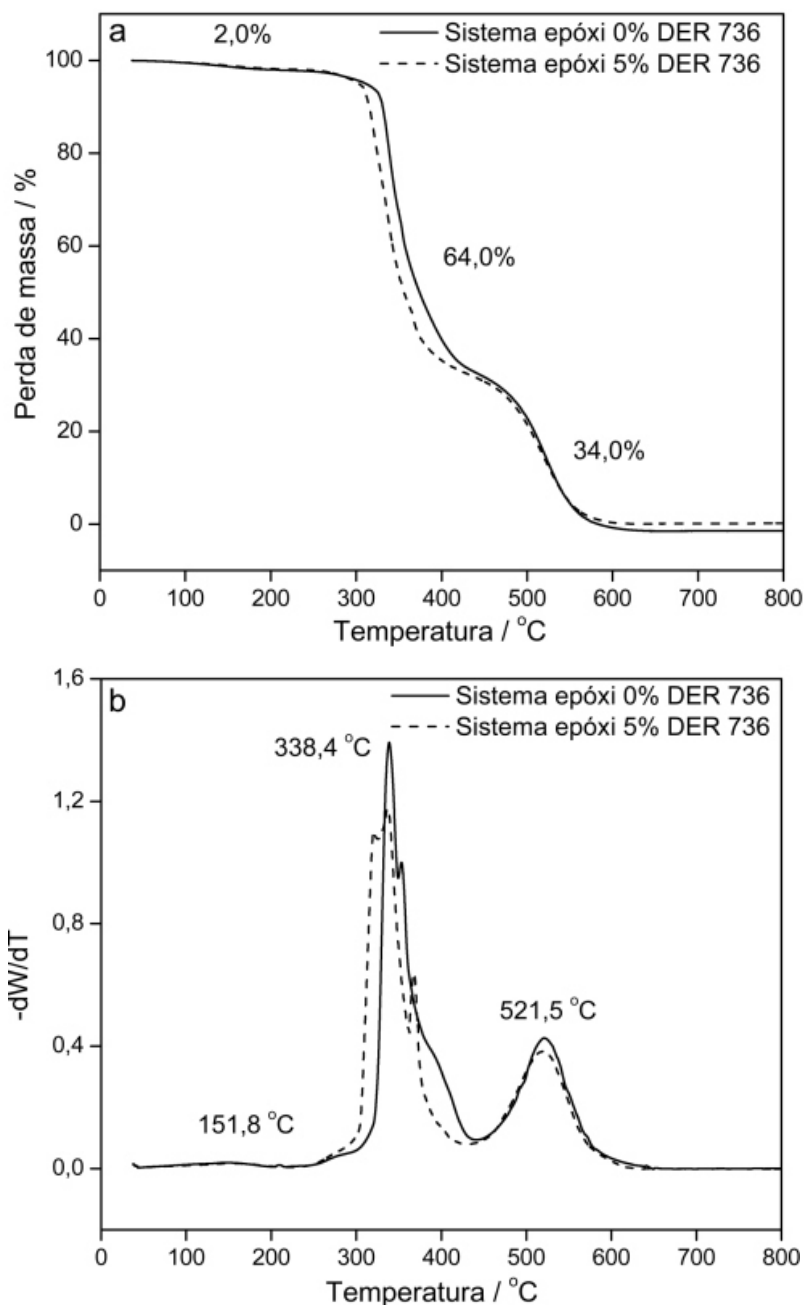
**Tabela 4** – Valores das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da concentração (% m/m) de DER 736.

Amostras	$T_g$ / °C
Sistema epóxi Phr 14,80 - 0% m/m DER 736	124,0 ± 1,0
Sistema epóxi Phr 14,82 - 5% m/m DER 736	119,7 ± 0,7
Sistema epóxi Phr 14,86 - 10% m/m DER 736	112,8 ± 1,0
Sistema epóxi Phr 14,90 - 15% m/m DER 736	103,1 ± 1,0
Sistema epóxi Phr 14,94 - 20% m/m DER 736	98,4 ± 2,0

Os valores apresentados na TAB. 4 mostram que ocorre uma diminuição nos valores das temperaturas de transição vítrea em todos os sistemas contendo DER 736. Neste caso, a queda nos valores das  $T_g$  está relacionada à diminuição do grau de reticulação provocada pelo efeito de plastificação que é mais intenso com o aumento da concentração do DER 736. Tal tendência também foi observada por outros autores [CASCAVAL, C. N. *et al*, 2000; MUSTATA, F. *et al*, 2011]. A queda nos valores das  $T_g$  também pode ser atribuída a estrutura alifática do diluente que contrasta com a

estrutura dos grupos aromáticos presentes na resina epóxi. Portanto, para elaboração dos nanocompósitos foram utilizados os sistemas com 0 e 5% de diluente reativo DER 736.

O sistema epóxi com 0 e 5% de DER 736 foi submetido a caracterização termogravimétrica. A FIG. 20 apresenta as curvas TG/DTG obtidas em atmosfera de ar sintético.



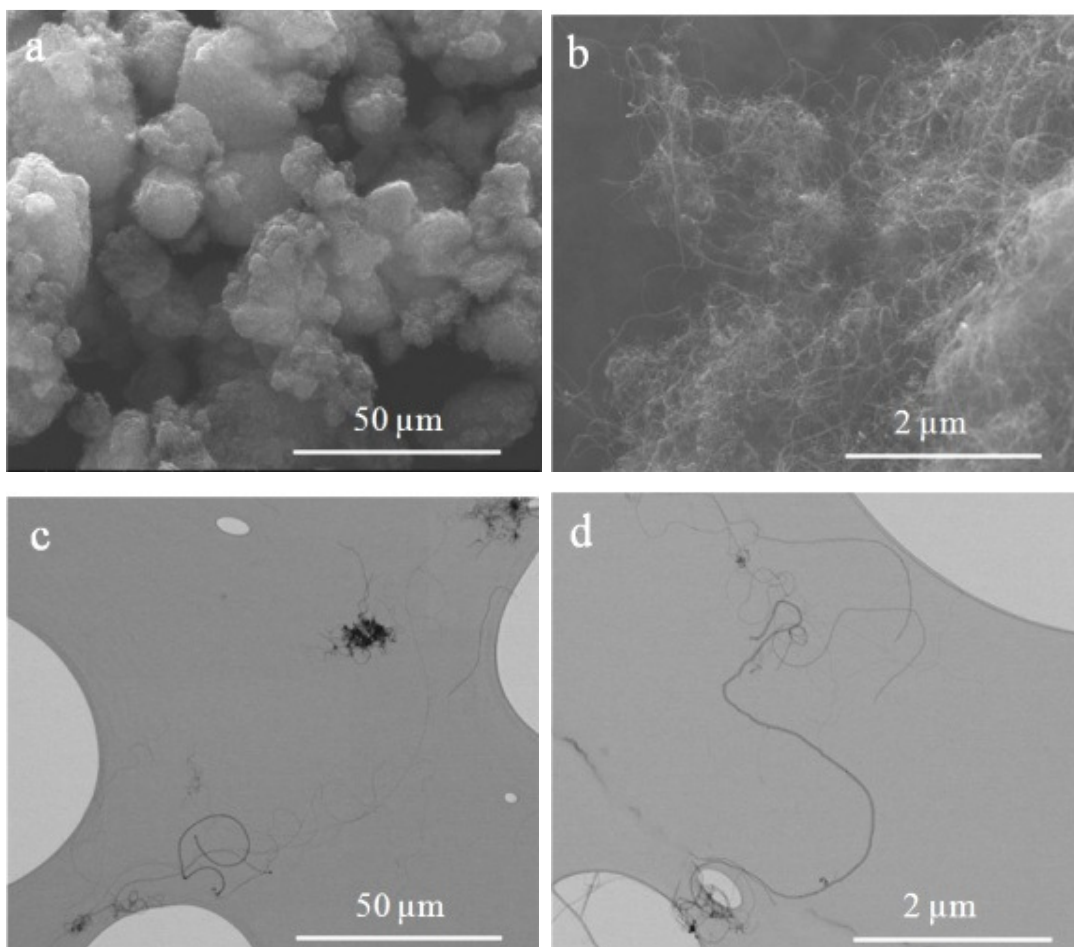
**Figura 20** - Curvas TG e DTG em atmosfera de ar sintético para o sistema epóxi com 0 (a) e 5% (b) de DER 736 após o procedimento de cura.

Observa-se nas curvas TG (FIG. 20a) que há três regiões com perdas de massa bem definidas. A primeira (2,0%) está relacionada à umidade presente na amostra. A segunda perda (64,0%) ocorre entre 300 e 450 °C. Neste intervalo de temperatura, a curva DTG (FIG. 20b) indica um pico com temperatura máxima de decomposição em 338,4 °C. Já a terceira e última perda de massa (34,0%) ocorre entre 450 e 670 °C, com temperatura de decomposição máxima observada nas curvas DTG de 521,5 °C. Estas duas últimas perdas ocorrem a partir da eliminação de água intramolecular presente na estrutura da resina que resulta na formação de insaturações (ligações C=C). Ligações C-O na posição beta destas insaturações tornam-se termicamente mais fracas e conseqüentemente ocorre a quebra destas ligações produzindo fragmentos menores de baixa massa molar, que se degradam entre 300 e 450 °C. A partir deste ponto começam a ocorrer rearranjos, tais como ciclizações, que produzem estruturas relativamente mais estáveis que juntamente com as ligações C-C dos grupos Bisfenol A se degradam entre 450 e 670 °C [BIKIARIS, D. 2011; LOSS, M. R. *et al*, 2008]. Apesar da alta estabilidade térmica, quando se compara os dois sistemas pode-se observar que o sistema epóxi com 5% em massa de DER 736 é menos estável termicamente em temperaturas entre 300 e 450 °C.

#### 4.1.6 Nanotubos de Carbono

Como descrito na parte experimental, duas amostras de nanotubos de origens diferentes foram utilizadas durante o trabalho. Serão apresentados neste item os resultados de MEV, MET, TG, Raman e XPS obtidos para o MWNT coreano C<sub>tube</sub>100, que foi o material utilizado como reforço na produção dos nanocompósitos. As mesmas técnicas foram utilizadas para caracterização dos L-MWNT fornecidos pelo Lab-Nano – UFMG. Ambos os nanotubos apresentaram resultados semelhantes do ponto de vista destas técnicas comuns.

As imagens de MEV para os MWNT são mostradas na FIG. 21.

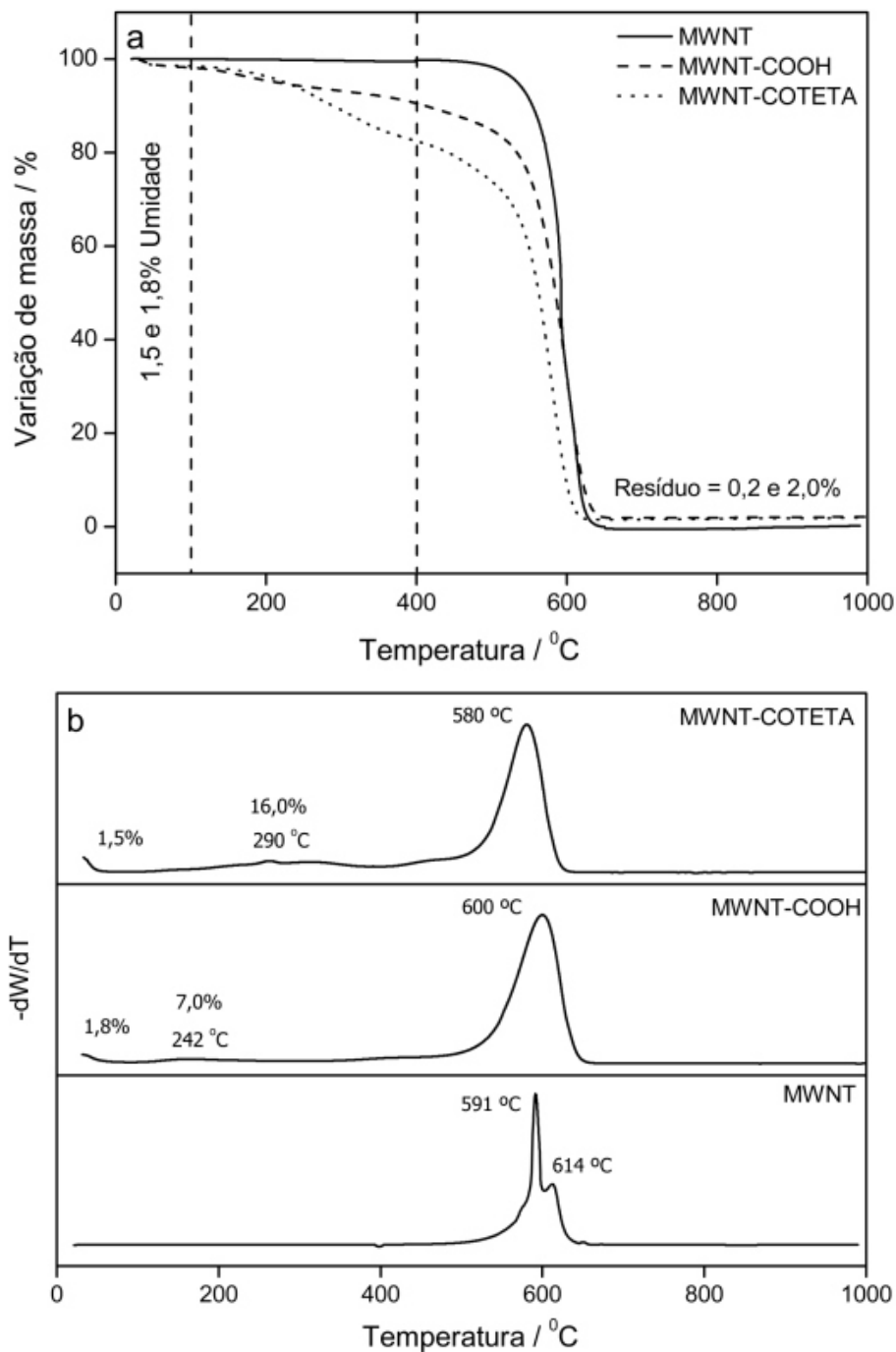


**Figura 21** – Imagens MEV para os MWNT a,b) depositados diretamente na fita de carbono e c,d) dispersos e depositados na grade de cobre de 200 meshes.

Observa-se nas FIG. 21a e 21b que há uma grande concentração de tubos e, que estes tubos estão organizados em arranjos bem enovelados. Após a dispersão (FIG. 21c e 21d), verifica-se a presença de tubos com comprimento superior a  $2\ \mu\text{m}$ . Impurezas não foram detectadas em nenhuma imagem analisada. Tal fato também foi observado na TG onde verificamos a presença de 0,2% em massa de resíduo. Este valor pode ser desconsiderado por estar dentro da margem de erro de medida do equipamento.

Para conferir especificidade química aos MWNT, realizamos inicialmente a oxidação ácida seguida da funcionalização via reação por micro-ondas. Grupos funcionais oxigenados e aminados que foram introduzidos nos tubos possuem baixa estabilidade térmica e podem ser determinados quantitativamente pela TG. A caracterização termogravimétrica da amostra de MWNT (FIG. 22) mostra apenas uma etapa de decomposição oxidativa de componentes com carbono entre  $450$  e  $650\ ^\circ\text{C}$

(FIG. 22a), que é um resultado típico para MWNT [TRIGUEIRO, J. P. C. *et al*, 2007]. Já as amostras de MWNT modificadas quimicamente mostraram perdas de massa abaixo de 400 °C e em diferentes temperaturas, o que de acordo com a literatura pode ser atribuído aos grupos ligados as parede dos nanotubos [MURPHY, H. *et al*, 2006; DATSYUK, V. *et al*, 2008; VUKOVIC, G. *et al*, 2009, SILVA, W. M. *et al*, 2012].

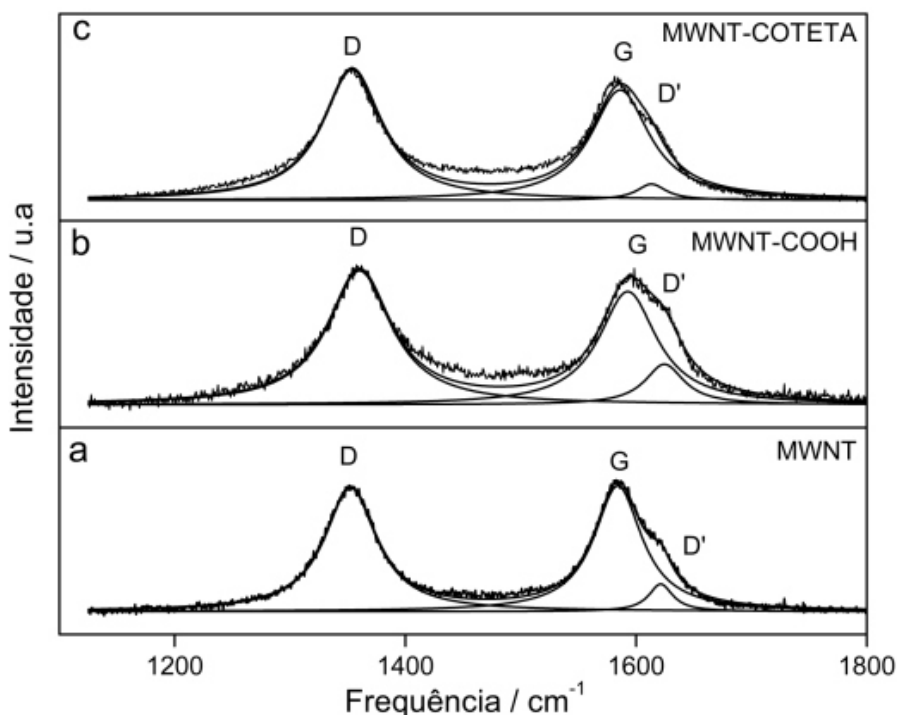


**Figura 22** – a) Curvas TG e b) DTG para: MWNT, MWNT-COOH e MWNT-COTETA.

As curvas DTG (FIG. 22b) permitiram identificar para ambas as amostras uma perda de massa inicial antes de 100 °C (1,5 e 1,8%) que está relacionada a presença de umidade nas amostras. Para a amostra de MWNT-COOH a decomposição em 242 °C (7,0%), está associada à presença de vários grupos oxigenados presentes na estrutura dos tubos. A decomposição dos grupos funcionais aminados (MWNT-COTETA) ocorre a 298 °C (16,0%), e pode ser associada à decomposição da amida formada. Nesta mesma faixa de temperatura ocorre a decomposição dos grupos oxigenados residuais que não reagiram durante a funcionalização com TETA, grupos esses que foram também identificados pela análise de XPS que será discutida mais à frente.

A FIG. 23 mostra os espectros Raman e a TAB. 5 os dados obtidos para o MWNT (a), MWNT-COOH (b) e MWNT-COTETA (c). Para obter resultados representativos, foram realizadas cinco medidas em diferentes pontos das amostras. Os dados apresentados na TAB. 5 representam a média destas medidas.

Há três picos bem característicos em todos os espectros. O primeiro, banda D, induzido por desordem estrutural dos tubos é identificado em 1352, 1360 e 1354  $\text{cm}^{-1}$  para o MWNT, MWNT-COOH e para o MWNT-COTETA respectivamente. O segundo pico, a banda G, está associado ao modo de estiramento tangencial da ligação C=C do grafite e é identificado em 1584, 1592 e 1586  $\text{cm}^{-1}$  [DRESSELHAUS, M. S. *et al*, 2005] para o MWNT, MWNT-COOH e para o MWNT-COTETA respectivamente. A terceira contribuição aparece na forma de um ombro ao lado da banda G. Esta característica observada a 1621, 1624 e 1612  $\text{cm}^{-1}$  é denominada de banda D', e similar à banda D, a banda D' é um modo Raman de dupla ressonância que é induzido por desordem estrutural [KIM, U. J. *et al*, 2005; OSSWALD, S. *et al*, 2007]. Assim, as intensidades das bandas D (ID) e D' (ID') estão associadas à presença de defeitos nos tubos, enquanto a intensidade da banda G (IG) não depende da desordem estrutural.



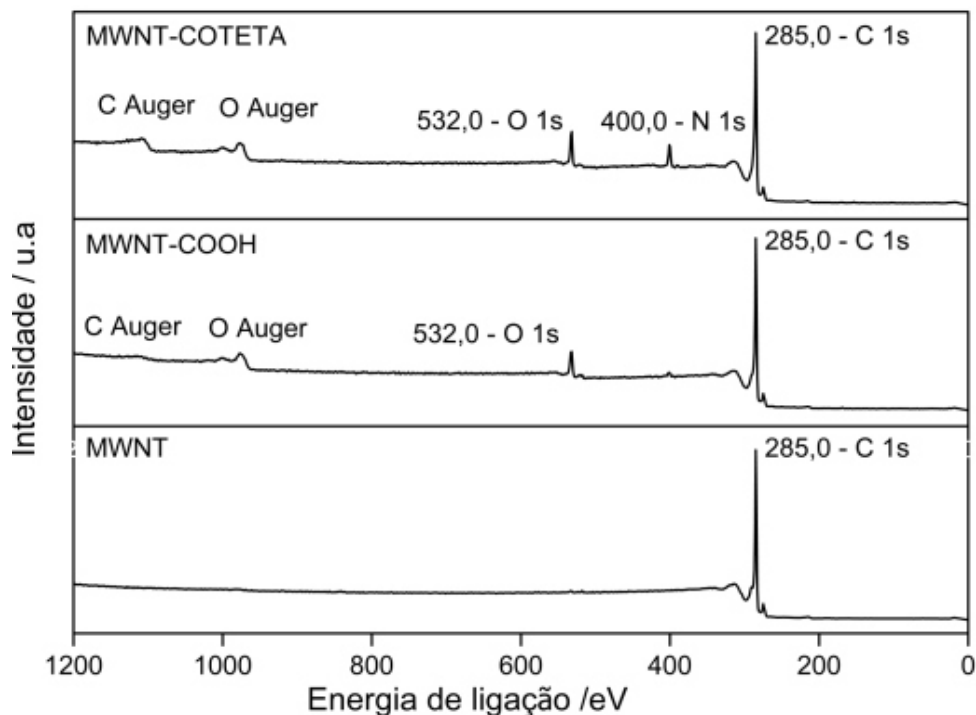
**Figura 23** - Espectros Raman para MWNT (a), MWNT-COOH (b) e MWNT-COTETA (c) obtidos utilizando a linha de laser de 514,5 nm.

Os resultados de TG (FIG. 22) mostram a presença de grupos funcionais oxigenados inseridos nos tubos, os quais se decompõem abaixo de 400 °C, tais grupos funcionais criam defeitos nas paredes mais externas dos tubos. Portanto, esperava-se observar nos espectros Raman que tais defeitos aumentassem o valor da razão ID/IG após o processo de oxidação. Entretanto, como mostrado na TAB. 5 nenhuma mudança foi observada. Desta forma, podemos concluir que neste caso, a quantidade de defeitos criados no processo de oxidação não foi suficiente para produzir um significativo aumento na relação ID/IG ou aumento na largura meia altura (FWHM) [HADAVAND, B. S. *et al.* 2013].

**Tabela 5** – Números de onda no máximo das linhas de ajuste dos picos no espectro Raman e largura à meia altura (FWHM)

Bandas	MWNT	FWHM	MWNT COOH	FWHM	MWNT COTETA	FWHM
D (cm <sup>-1</sup> )	1352	55	1360	67	1354	62
G (cm <sup>-1</sup> )	1584	50	1592	61	1586	62
D' (cm <sup>-1</sup> )	1621	25	1624	41	1612	30
ID/IG	0.85	-	0.85	-	0,86	-

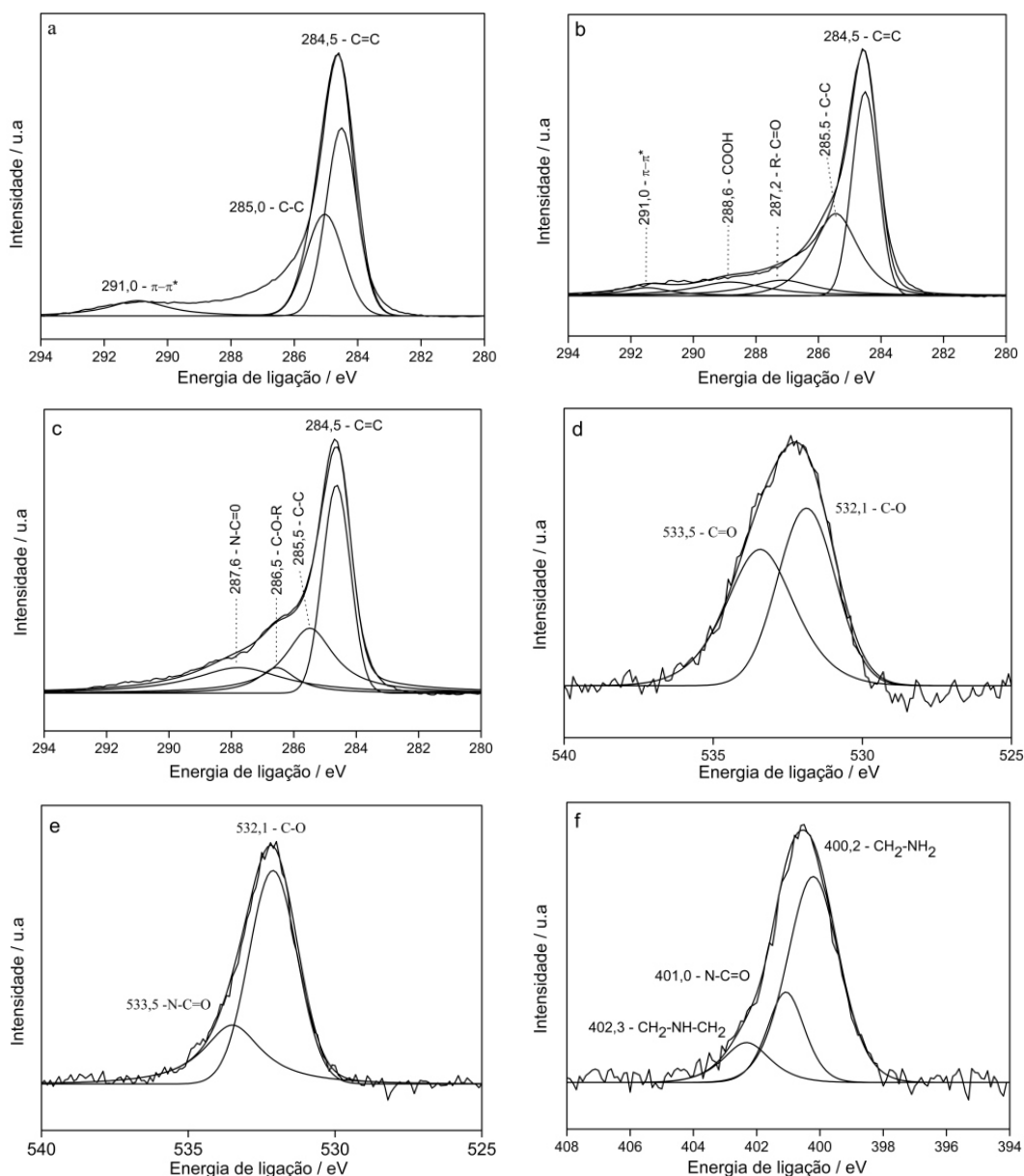
Os espectros de XPS foram obtidos nas regiões de energia de ligação dos principais elementos de interesse (C, O e N). São mostrados na FIG. 24 os espectros de XPS estendidos das amostras de MWNT, MWNT-COOH e MWNT-COTETA. Todos os espectros mostram picos de fotoemissão para C 1s (285,0 eV) [CUI, L-J. *et al.* 2013]. O pico do N 1s (400,0 eV) somente é observado para a amostra de MWNT-COTETA. Foi observado um aumento na intensidade do pico do O 1s e N 1s em relação à amostra de MWNT após cada etapa do processo de modificação química.



**Figura 24** - Espectro estendido de XPS para: MWNT, MWNT-COOH e MWNT-COTETA.

São mostrados na FIG. 25 os espectros de alta resolução dos sinais de fotoemissão para cada espécie química e as linhas associadas com diversas contribuições, que foram obtidas por meio de ajustes com funções Gaussianas e Lorentzianas combinadas. Encontra-se disponível no **apêndice B** uma tabela com os resultados de composição e concentração atômica (em porcentagem) dos grupos funcionais presentes na superfície dos tubos.





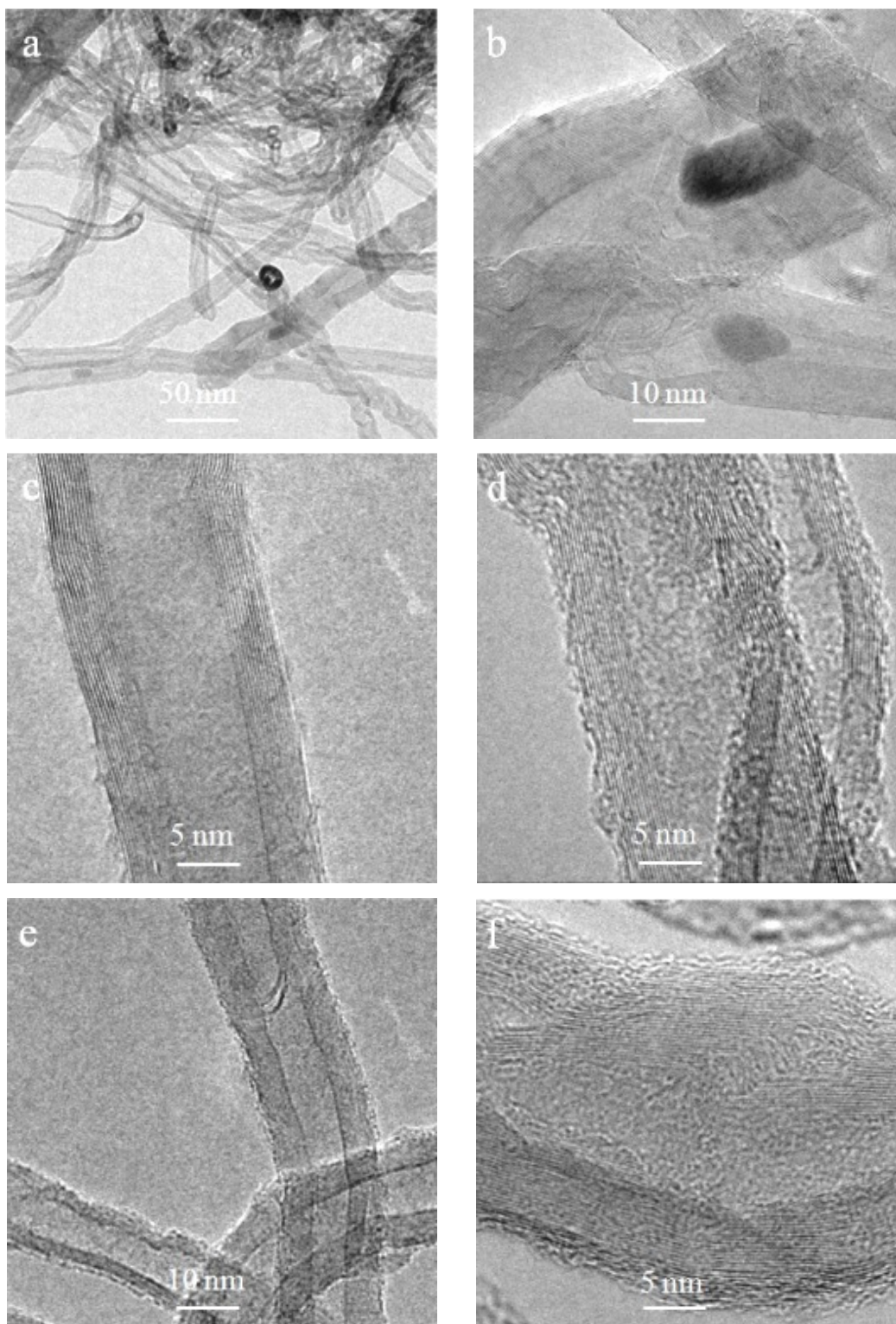
**Figura 25** - Espectros XPS de alta resolução obtidos na região de energia de ligação do sinal C 1s para: a) MWNT; b) MWNT-COOH; c) MWNT-COTETA. Do sinal O 1s para: d) MWNT-COOH; e) MWNT-COTETA e do sinal N 1s para: f) MWNT-COTETA.

Os picos de fotoemissão do C 1s foram estudados na região entre 280,0 e 294,0 eV. As FIG. 25a, 25b e 25c mostram um pico dominante em 284,5 eV referente às ligações C-C de carbonos hibridizados em  $sp^2$  em extensos sistemas  $\pi$  conjugados, [YANG, D. Q. *et al*, 2005]. Um pico secundário é verificado em  $\sim 285,5$  eV, característico de ligações C-C hibridizados em  $sp^3$  presentes em locais de defeitos e de assimetria na estrutura tubular. Outros dois picos de fotoemissão são observados em 286,5 e 287,2 eV (FIG. 25c e 25b). O primeiro é atribuído a átomos de carbono ligados a átomos de oxigênio (-C-O-R), e o segundo é característico de átomos de carbono

pertencentes a grupos carbonila ( $\text{-C=O}$ ) [XIA, W. *et al*, 2007]. Em 291,0 eV verifica-se um pico satélite causado pela transição eletrônica  $\pi\text{-}\pi^*$  referente à fotoemissão relativa ao pico em 284,5 eV que surge devido à presença de fotoelétrons que perderam a sua energia cinética nesta transição, indicando a existência de alto grau de deslocalização eletrônica [ZHANG, G. *et al*, 2008; YANG, K. *et al*, 2009]. O processo oxidativo é confirmado pelo surgimento de um pico em 288,6 eV (FIG. 25b) típico de carbono pertencente a grupos carboxila [XIA, W. *et al*, 2007]. Em 287,6 eV (FIG. 25c) observa-se a presença de ligações  $\text{-N-C=O}$  pertencente ao grupo amida, evidenciando a eficiência da funcionalização covalente dos MWNT com o TETA.

Após as etapas de oxidação e funcionalização, picos referentes às ligações  $\text{-C-O}$  e  $\text{-C=O}$  são observados em 532,1 e 533,5 eV (FIG. 25d e 25e) [YANG, K. *et al*, 2009]. Após a funcionalização com TETA é claramente visível que ocorre a redução de grupos carbonila de ácido carboxílico (FIG. 25e) devido à formação de amida. A presença da carbonila de amida também foi identificada no espectro de N 1s (FIG. 25f). Após os ajustes do pico de fotoemissão são identificadas três significativas contribuições com energias de ligação entre 400,2 e 402,3 eV. Neste caso, os átomos de nitrogênio com energia de ligação em 400,2 eV estão relacionados às ligações envolvendo aminas primárias ( $\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ), átomos de nitrogênio com energias de ligação em 401,0 eV estão ligados somente aos grupos carbonila de amida ( $\text{N-C=O}$ ), e átomos de nitrogênio com energia de ligação em 402,3 eV estão relacionados às ligações envolvendo aminas secundárias ( $\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-}$ ) [MA, P-C. *et al*, 2010].

As imagens de MET para as amostras de MWNT, MWNT-COOH e MWNT-COTETA são apresentadas na FIG. 26.



**Figura 26** - Imagens de MET para: a, b, c) MWNT; (d, e) MWNT-COOH e (f) MWNT-COTETA.

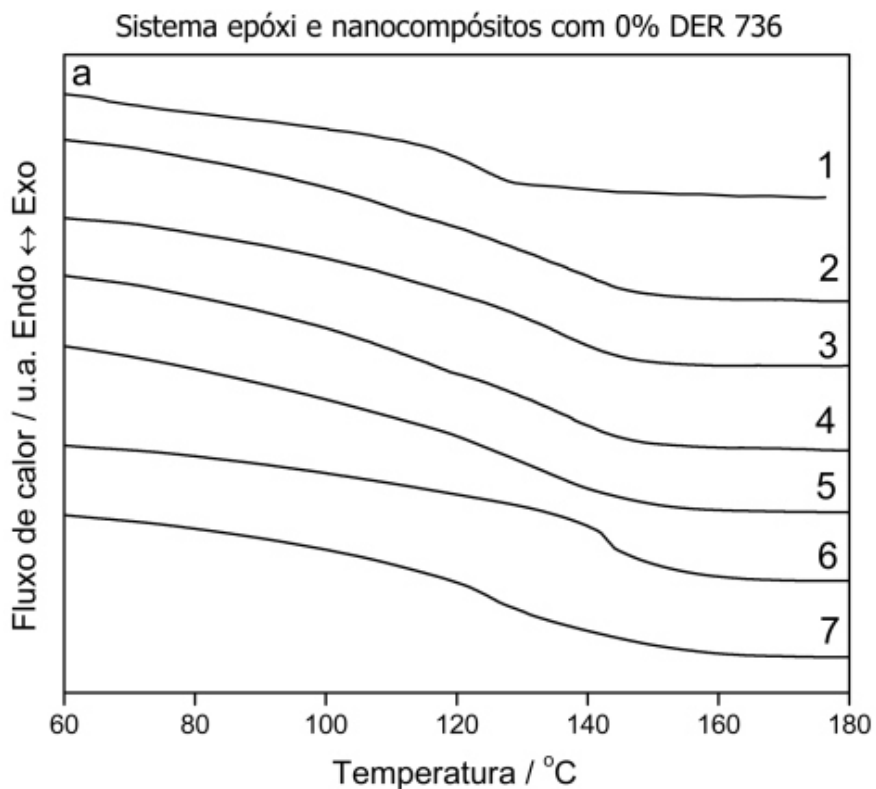
Observa-se na FIG. 26a que os MWNT estão agregados em emaranhados e, que há grande quantidade de tubos com as extremidades abertas. A presença de resíduos

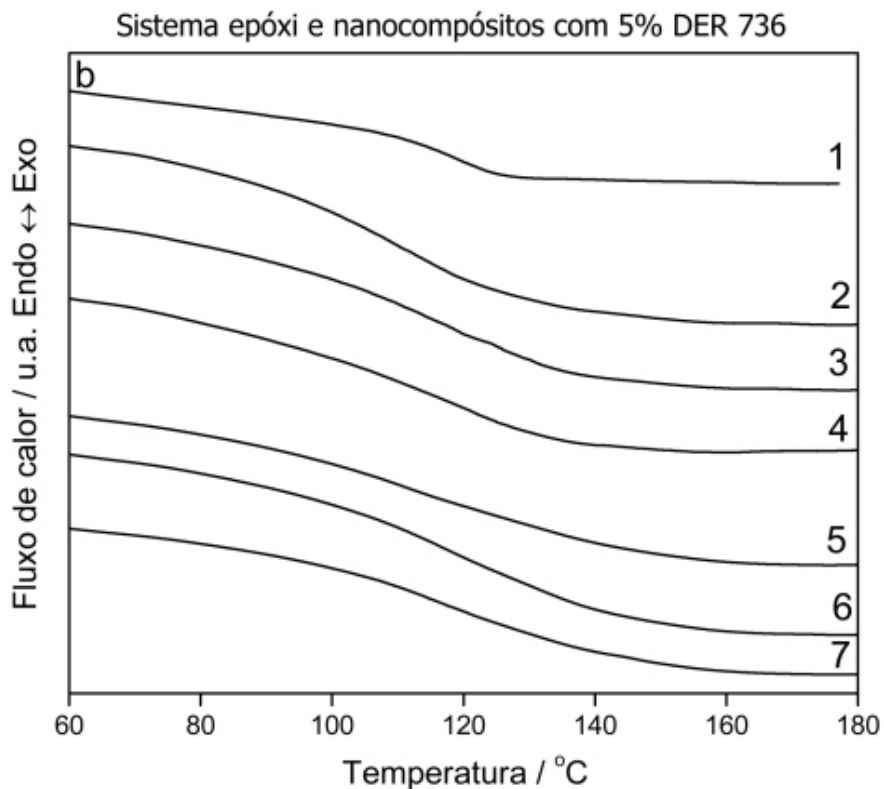
provenientes do processo de síntese foi identificada na FIG. 26b, mas como apresentado na TG, esses resíduos estão em porcentagens negligenciáveis em relação a massa da amostra. Quando comparamos o tubo presente na FIG. 26c com os tubos das FIG. 26d e 26e observamos que, após o processo de oxidação ácida, defeitos foram introduzidos nas paredes mais externas dos tubos e, após a funcionalização com TETA (FIG. 26f), há a formação de uma fina camada sobre a superfície dos tubos que é um indicativo de funcionalização [YANG, K. *et al*, 2009; WEPANSNIK, K. A. *et al*, 2011].

## 4.2 Nanocompósitos

### 4.2.1 Comportamento Térmico

As curvas DSC em segunda varredura para os nanocompósitos produzidos com os MWNT (C<sub>tube</sub>100) são mostradas na FIG. 27. Os dados apresentados na TAB. 6 foram obtidos a partir da média das medidas de três diferentes amostras.





**Figura 27** – Curvas DSC para os sistemas epóxi e nanocompósitos com 0% (a) e 5% de DER 736 (diluyente) (b), sendo: sistema epóxi (1); nanocompósitos contendo 0,1, 0,5 e 1,0% em massa de MWNT-COOH (2, 3 e 4) e nanocompósitos contendo 0,1, 0,5 e 1,0% em massa de MWNT-COTETA (5, 6 e 7).

Foram testados dois sistemas distintos. Portanto, é importante que cada sistema seja analisado separadamente. Desta forma, serão analisados inicialmente os resultados dos sistemas com 0% de diluyente e, em seguida, os resultados dos sistemas com 5% de diluyente.

Tomando a amostra do sistema epóxi como referência (FIG. 27a, 1), é notável que há ganhos nos valores da  $T_g$  para os nanocompósitos. Após o tratamento dos dados (TAB. 6) verifica-se que há ganhos em todas as concentrações testadas. Estes ganhos podem estar relacionados à redução da mobilidade das cadeias poliméricas devido à presença dos NTCs ou à interface polímero/nanocarga com menos volume livre. Os nanocompósitos contendo MWNT-COOH apresentaram ganho máximo de 14,8 °C na  $T_g$  (0,1% m/m). Uma tendência observada é que o aumento da % em massa de MWNT-COOH não altera de forma significativa os valores da  $T_g$ . Por outro lado, foi obtido um aumento de 19,3 °C na  $T_g$  para o nanocompósito contendo 0,5% em massa de MWNT-COTETA. Neste caso, o aumento na  $T_g$  pode estar relacionado à diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas, que é um forte indício que ocorreram ligações

covalentes entre os grupos amins do TETA presentes na estrutura dos MWNT e os anéis epóxi presentes na estrutura da resina. Verificamos ainda que o aumento da concentração de MWNT-COTETA (acima de 0,5% m/m) influencia negativamente nos valores da  $T_g$ . Neste sentido, a queda observada nos valores da  $T_g$  para o nanocompósito contendo 1,0% m/m pode estar relacionada à diminuição da densidade de reticulação [PUTZ, K. W. *et al.* 2008; CUI, L-J. *et al.* 2013]. As concentrações entre 0,1 e 0,5% m/m seriam, portanto, o limite adequado de introdução de nanocarga através da formação de uma rede percolada de MWNT aminados no interior do sistema epóxi nessas condições experimentais.

Outros autores também mostraram que os ganhos nos valores da  $T_g$  podem ser reduzidos com o aumento da concentração de nanomateriais [LIU, G. *et al.* 2012; YANG, Z. *et al.* 2012; CIECIERSKA, E. *et al.* 2013]. Um aumento máximo de 25 °C nos valores da  $T_g$  para nanocompósitos a base de resina epóxi e MWNT foram obtidos por Hernández e colaboradores [HERNÁNDEZ, P. A. *et al.* 2008].

Os valores da  $T_g$  do sistema epóxi e dos nanocompósitos com a adição de 5% de diluente são mostrados na TAB. 6 e as curvas DSC na FIG. 27b. A  $T_g$  para o sistema epóxi sem a adição de diluente é 124,0 °C e diminui para 119,7 °C com a adição de 5% de diluente. Como discutido anteriormente, a  $T_g$  depende principalmente da mobilidade das cadeias e da densidade de reticulação. Segundo Chen e colaboradores [CHEN, Z-K. *et al.* 2009], a adição de diluente reativo à resina epóxi diminui a densidade de reticulação, e conseqüentemente a  $T_g$ . Esperava-se que a adição de MWNT-COOH e de MWNT-COTETA ao sistema epóxi com diluente contribuísse para o aumento da  $T_g$ , mas o comportamento observado foi inverso, ou seja, reduziu ainda mais os valores. Redução nos valores da  $T_g$  para compósitos manufacturados com diluentes reativos e resina epóxi também são descritos na literatura [SOLODILOV, V. I. *et al.* 2003; BAKAR, M. *et al.* 2010].

**Tabela 6** – Valores da  $T_g$  para os sistemas epóxi e nanocompósitos com 0 e 5% de DER 736 (diluyente)

Amostras	(% ) Massa NTC	DSC	
		$T_g/ ^\circ\text{C}$	$\Delta T_g/ ^\circ\text{C}$
<b>Sistema epóxi 0% DER 736</b>	0,0	$124,0 \pm 1,0$	0,0
<b>MWNT-COOH</b> <b>0% DER 736</b>	0,1	$138,8 \pm 2,5$	+ 14,8
	0,5	$134,4 \pm 2,8$	+ 10,4
	1,0	$134,8 \pm 3,6$	+ 10,8
<b>MWNT-COTETA</b> <b>0% DER 736</b>	0,1	$134,4 \pm 2,6$	+ 10,4
	0,5	$143,3 \pm 1,0$	+ 19,3
	1,0	$126,7 \pm 2,7$	+ 2,7
<b>Sistema epóxi 5% DER 736</b>	0,0	$119,7 \pm 0,7$	0,0
<b>MWNT-COOH</b> <b>5% DER 736</b>	0,1	$112,1 \pm 4,3$	- 7,6
	0,5	$117,9 \pm 2,6$	- 1,8
	1,0	$117,8 \pm 5,4$	- 1,9
<b>MWNT-COTETA</b> <b>5% DER 736</b>	0,1	$113,0 \pm 4,5$	- 6,7
	0,5	$116,6 \pm 0,6$	- 3,1
	1,0	$116,9 \pm 1,3$	- 2,8

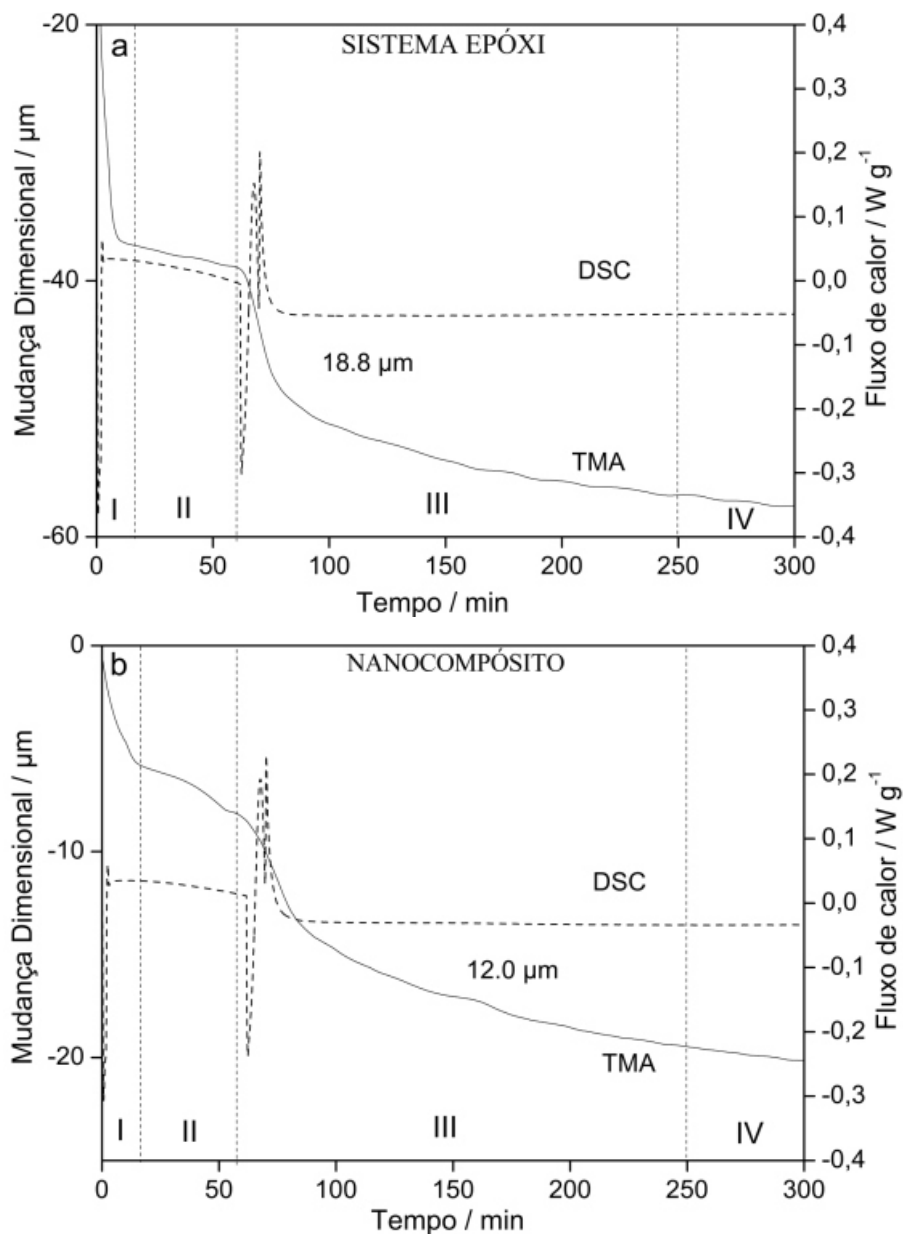
A diminuição da  $T_g$  quando nanotubos são adicionados em sistema epóxi com diluyente pode estar associada a uma interação preferencial dos nanotubos com o diluyente. Desta forma, as nanocargas contribuíram para o efeito plastificante e não seriam eficientes em reforçar a rede epóxi. Esta hipótese ainda necessita confirmação. Entretanto, pode-se observar que a partir da concentração de 0,5% de nanotubos a diminuição da  $T_g$  é quase negligenciável (-2 a -3  $^\circ\text{C}$ ), não comprometendo assim o campo de utilização do sistema epóxi.

#### 4.2.2 Contração de cura

Um parâmetro importante do ponto de vista da aplicação de nanocompósitos como adesivos de alto desempenho é a variação nas dimensões que ocorre após a aplicação do adesivo e durante a cura [LI, C. *et al.* 2004; YU, S. *et al.* 2010]. Uma alta contração pode provocar danos na interface adesiva e perda de qualidade na função

desejada. A contração de cura do sistema epóxi e do nanocompósito contendo 1,0% em massa de MWNT foi determinada de acordo com o trabalho de Yu e colaboradores [YU, H. *et al*, 2005].

As curvas TMA e DSC referentes à primeira medida para o sistema epóxi e para o nanocompósito com 0% de diluente são mostradas na FIG. 28. As curvas TMA e DSC para as demais medidas e os cálculos para determinação dos valores da contração de cura estão disponíveis no **apêndice C**.



**Figura 28** - Curvas de mudanças dimensionais (TMA) na temperatura de cura (DSC) com 0% DER 736 para: sistema epóxi (a) e nanocompósito com 1,0% m/m de MWNT (b).



Há 4 regiões distintas nos gráficos. Na região I a dimensão deixa o ponto inicial e diminui bruscamente devido à influência do aumento da temperatura entre ambiente e 60 °C, levando à redução da viscosidade. Na região II há um platô relativo à isoterma a 60 °C, onde é tomado o valor zero de dimensão. A DSC com o mesmo perfil de cura da TMA foi usada para verificar a relação entre a contração de cura e a reticulação dos sistemas estudados. Como observado em ambas às figuras, uma mudança dimensional significativa ocorre na região III. O desvio na linha de base que dá origem o pico endotérmico observado na curva DSC está relacionado à diferença da capacidade calorífica ( $C_p$ ) entre o cadinho contendo a amostra e o cadinho de referência. Como a capacidade calorífica está diretamente ligada à massa, um desvio endotérmico indica que o cadinho de referência é mais leve em relação à amostra [MOTHÉ, C. G. *et al.* 2002]. No entanto, o pico exotérmico está relacionado ao calor da reação liberado durante a reação de reticulação do sistema epóxi. Nesta região III está ocorrendo o aquecimento entre 60 e 120 °C que será em seguida a temperatura de uma isoterma por 4 horas (região IV). Praticamente não há variação dimensional na região IV onde ocorre a vitrificação dos sistemas.

As três medidas realizadas para cada amostra foram reprodutíveis apresentando contração de cura média de 1,8% e desvio padrão de 0,3% para o sistema epóxi e contração de cura média de 2,1% e desvio padrão de 0,5% para os compósitos [LI, C. *et al.* 2004]. Dados da literatura indicam que após a cura, os sistemas epóxi apresentam pequena contração, em média na ordem de 2%. Este comportamento pode ser compreendido considerando que para formar o sistema reticulado é necessário um baixo grau de empacotamento molecular [PIRES, G. *et al.*, 2005]. A baixa concentração de MWNT não produz efeito significativo sobre a contração de cura dos nanocompósitos nas condições experimentais testadas.

### 4.2.3 Ensaio mecânicos

Foram obtidos dados da influência da aplicação de uma força uniaxial no desempenho mecânico dos sistemas epóxi e dos nanocompósitos com 0 e 5% em massa de diluente tais como resistência à compressão ( $\sigma_c$ ), módulo de elasticidade na compressão ( $E_c$ ), deformação máxima na compressão ( $\epsilon_c$ ), resistência à tração ( $\sigma_t$ ), módulo de elasticidade na tração ( $E_t$ ), deformação máxima na tração ( $\epsilon_t$ ) e resistência ao

impacto. Normas ASTM foram utilizadas para referenciar todas as medidas mecânicas como descrito na parte experimental. Os resultados dos ensaios estão apresentados na TAB. 7 e as curvas correspondentes à tração/deformação bem como as imagens dos corpos de prova (antes e após os ensaios) estão disponíveis no **apêndice D**.

Tabela 7 – Quadro geral dos resultados obtidos dos ensaios mecânicos.

0% de Diluente								
Amostras	% m/m MWNT	Compressão			Tração			Resistência/ impacto (kJ/m <sup>2</sup> )
		$\sigma_c$ (MPa)	$E_c$ (MPa)	$\varepsilon_c$ (%)	$\sigma_t$ (MPa)	$E_t$ (MPa)	$\varepsilon_t$ (%)	
Epóxi	0,0	293,3 ± 2,8	2286 ± 77	43,8 ± 0,8	63,7 ± 4,0	624 ± 46	15,0 ± 1,1	1,38 ± 0,15
MWNT COOH	0,1	265,3 ± 13,6	2059 ± 249	40,4 ± 0,9	49,6 ± 3,4	547 ± 78	11,4 ± 1,3	2,50 ± 0,18
	0,5	160,9 ± 16,9	2457 ± 98	37,0 ± 2,2	23,2 ± 3,0	800 ± 129	4,4 ± 0,8	1,60 ± 0,24
	1,0	246,4 ± 16,5	2377 ± 225	40,7 ± 1,5	35,3 ± 2,6	899 ± 94	6,4 ± 0,7	1,60 ± 0,21
MWNT COTETA	0,1	236,2 ± 20,6	1999 ± 95	40,2 ± 1,0	27,2 ± 2,7	511 ± 24	5,8 ± 0,9	4,94 ± 0,34
	0,5	222,1 ± 13,2	1907 ± 109	38,1 ± 0,7	20,8 ± 2,3	570 ± 56	4,1 ± 0,5	4,11 ± 0,30
	1,0	206,9 ± 13,2	2261 ± 177	38,3 ± 0,6	18,2 ± 2,6	551 ± 26	3,9 ± 0,5	2,38 ± 0,21
5% de Diluente								
Amostras	% m/m MWNT	Compressão			Tração			Resistência/ impacto (kJ/m <sup>2</sup> )
		$\sigma_c$ (MPa)	$E_c$ (MPa)	$\varepsilon_c$ (%)	$\sigma_t$ (MPa)	$E_t$ (MPa)	$\varepsilon_t$ (%)	
Epóxi	0,0	294,3 ± 7,6	2498 ± 51	47,6 ± 1,0	67,7 ± 2,0	661 ± 28	18,5 ± 1,0	1,46 ± 0,24
MWNT COOH	0,1	220,3 ± 21,0	2282 ± 122	39,5 ± 1,1	35,4 ± 3,7	587 ± 53	7,0 ± 1,0	2,49 ± 0,16
	0,5	216,3 ± 13,6	2529 ± 63	41,4 ± 1,2	40,6 ± 2,5	703 ± 85	7,6 ± 0,6	2,51 ± 0,16
	1,0	81,2 ± 17,7	2293 ± 185	32,4 ± 1,1	27,9 ± 2,5	760 ± 126	4,6 ± 0,6	1,71 ± 0,18
MWNT COTETA	0,1	239,6 ± 5,7	2257 ± 135	39,4 ± 0,6	40,5 ± 3,2	533 ± 36	8,4 ± 0,6	4,60 ± 0,43
	0,5	247,1 ± 27,1	2268 ± 210	41,4 ± 1,0	37,0 ± 3,7	566 ± 26	7,0 ± 1,0	4,30 ± 0,32
	1,0	80,8 ± 9,0	2153 ± 157	30,9 ± 1,2	38,4 ± 3,2	605 ± 40	7,0 ± 0,8	4,20 ± 0,30

Antes de iniciar as discussões destes resultados, é importante ressaltar que os valores das propriedades mecânicas para sistemas epóxi dependem principalmente das metodologias de preparo, dos agentes de cura e das relações estequiométricas (Phr) utilizadas. Devido a tais variações, os valores encontrados para essas propriedades na literatura para o sistema DGEGA/TETA são divergentes [D'ALMEIDA, J. R. M. *et al.* 1996; D'ALMEIDA, J. R. M. *et al.* 2003; BAI, J. B. *et al.* 2003; LI, S. Q. *et al.* 2008; CUI, L-J. *et al.* 2013]. Portanto, a discussão dos resultados para os nanocompósitos foi realizada tomando como referência os valores das propriedades mecânicas determinados para o sistema epóxi com 0 e 5% de diluente.

Observa-se pelos dados da TAB. 7 que a adição de 5% em massa de diluente ao sistema epóxi não afeta a resistência à compressão e à tração quando se compara com os valores obtidos para o sistema epóxi com 0% de diluente. Para a resistência à tração, outros autores também observaram o mesmo comportamento com a adição de 10% em massa de diluente ao sistema epóxi [SOLODILOV, V. I. *et al.* 2003; CHEN, Z-K. *et al.* 2009].

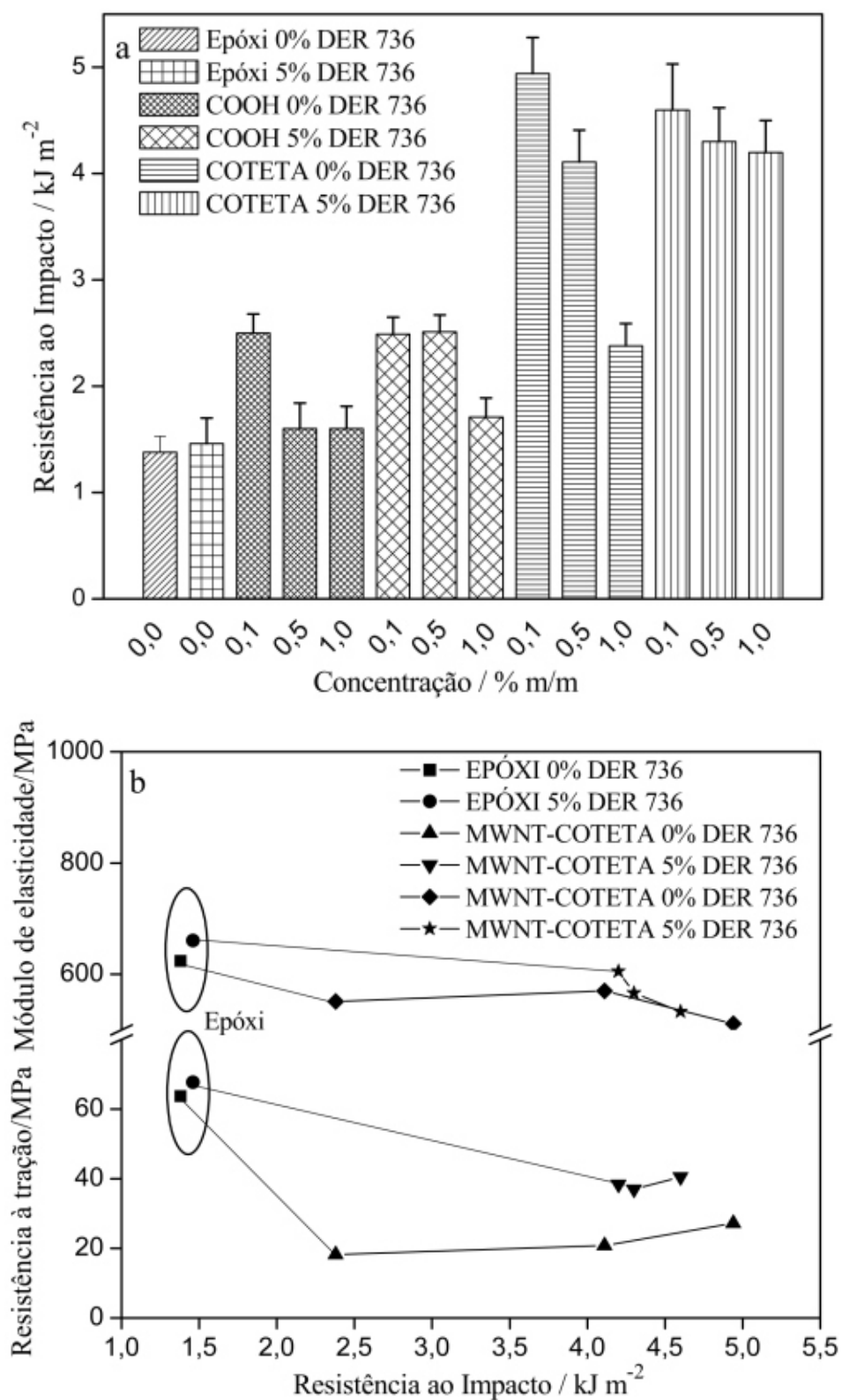
Para os nanocompósitos com MWNT-COOH e MWNT-COTETA em todas as concentrações ocorre queda na resistência com a adição de nanotubos. Há uma redução de 72% nos valores da resistência a compressão para os nanocompósitos manufaturados com 5% de diluente com 1% em massa de MWNT-COOH e MWNT-COTETA em relação ao epóxi puro. Mas é importante notar o aspecto das curvas (ver **Apendice D** item D.4), nas quais a região experimental a altas deformações antes da fratura é caracterizada por quedas bruscas intermitentes (como uma escada irregular). Este aspecto pode ser associado à presença de bolhas ou outros defeitos.

Verifica-se em ambos os sistemas estudados que há uma tendência de queda nos valores da resistência à tração com o aumento da concentração de nanotubos. As maiores perdas (entre 57 e 71%) foram observadas para os nanocompósitos produzidos com 0% de diluente e com MWNT-COTETA. É comum se obter ganhos nos valores da resistência à tração com o aumento da % em massa de nanotubos [GUO, P. *et al.* 2007; MONTAZERI, ARASH, *et al.* 2010], mas este não é um comportamento bem estabelecido, pois também há relatos na literatura de não alteração [GOJNY, F. H. *et al.* 2005] e de queda nos valores de resistência à tração com o aumento da % em massa de nanotubos [SUÁREZ, A. J. *et al.* 2005]. Esta redução nos valores pode estar

relacionada a alta concentração de tubos que contribui para o aumento da viscosidade da resina, dificultando desta forma a dispersão da nanocarga na matriz. A baixa dispersabilidade favorece a formação de aglomerados [GUO, P. *et al.* 2007; KAKOEE, A. *et al.* 2013; SUARÉZ, A. J. *et al.* 2012; SINGH, S. *et al.* 2013] que funcionam como concentradores de tensão, facilitando desta forma a propagação de trincas, que conseqüentemente reduz a resistência à tração dos nanocompósitos [SONG, Y. S. *et al.* 2005]. O processamento dos nanocompósitos à temperatura de 80 °C também pode ter colaborado para esta redução.

A adição de MWNT oxidados e aminados à resina epóxi praticamente não altera os valores do módulo de elasticidade na compressão. A pequena variação observada está dentro da margem de erro para todos os nanocompósitos exceto, para as concentrações contendo 0,5 e 1,0% m/m de MWNT-COTETA com 5% de diluente que tiveram perdas de 13 e 17%, respectivamente. Observou-se um aumento de 28 e 44% no módulo de elasticidade na tração para os nanocompósitos contendo 0,5 e 1,0% m/m de MWNT-COOH com 0% de diluente e, para os elaborados com 5% de diluente os ganhos foram de 6 e 15%. É comum o aumento nos valores do módulo de elasticidade com o aumento da % em massa de NTCs [AYATOLLAHI, M. R. *et al.* 2011; CUI, L-J. *et al.*, 2013]. Comportamento inverso foi observado para todas as concentrações dos nanocompósitos manufaturados com MWNT-COTETA com 0 e 5% de diluente. Os menores valores foram observados para os nanocompósitos manufaturados com 0 e 5% de diluente e 0,1% de MWNT-COTETA (18 e 19%). A redução no módulo de elasticidade no ensaio de tração também foi observada por GUO e colaboradores [GUO, P. *et al.* 2007]. Este comportamento indica que no caso deste tipo de nanocarga com superfície modificada, a contribuição não é tipicamente de reforço, mas pode haver potencial para melhoria de outra classe de propriedade mecânica, pois o material poderá tornar-se menos frágil. Como será discutido adiante, esse fato pode ter contribuído para o aumento nos valores da resistência ao impacto para estes nanocompósitos.

A FIG. 29 mostra o comportamento dos sistemas epóxi e dos nanocompósitos elaborados com 0 e 5% em massa de diluente em suas diferentes concentrações quando submetidos ao teste de impacto Izod.



**Figura 29** – a) Resistência ao impacto em função da concentração de nanotubos; b) relação entre resistência, módulo de elasticidade na tração e resistência ao impacto dos sistemas epóxi e nanocompósitos contendo 0 e 5% de DER 736 produzidos com 0,1, 0,5 e 1,0% em massa de MWNT-COOH e MWNT-COTETA.

A FIG. 29a mostra que os valores da resistência ao impacto para os nanocompósitos em todas as concentrações testadas são significativamente maiores que as dos sistemas epóxi, sendo que resistência ao impacto diminuiu com o aumento da concentração de MWNT-COOH e MWNT-COTETA. Este comportamento também foi observado no trabalho de Miyagawa e colaboradores [MIYAGAWA, H. *et al.* 2004]. Em relação aos sistemas epóxi, os maiores ganhos são observados para os nanocompósitos contendo 0,1% m/m de MWNT-COOH (81 e 80%) e MWNT-COTETA (358 e 333%) com 0 e 5% em massa de diluente, respectivamente. Os valores elevados para a resistência ao impacto podem estar relacionados à funcionalização dos MWNT-COTETA, que devido à ligação covalente entre os grupos amina presentes no MWNT-COTETA e os grupos epóxi presentes na resina mostram comportamento de alta resistência à força aplicada nos corpos de prova na direção do impacto. Segundo Yang e colaboradores [YANG, K. *et al.* 2009] as moléculas de TETA presentes no sistema epóxi aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas e favorecem a transferência de carga entre os MWNT e a resina, desta forma, maior energia de impacto pode ser absorvida. Os ótimos ganhos em resistência ao impacto também podem estar relacionados com novos mecanismos de fratura que absorvem energia durante a propagação de trincas. Tais novos mecanismos podem estar relacionados com a deflexão do caminho das trincas, descolamento de aglomerados da matriz polimérica e vazios intra-aglomerados que aumentam o raio das trincas.

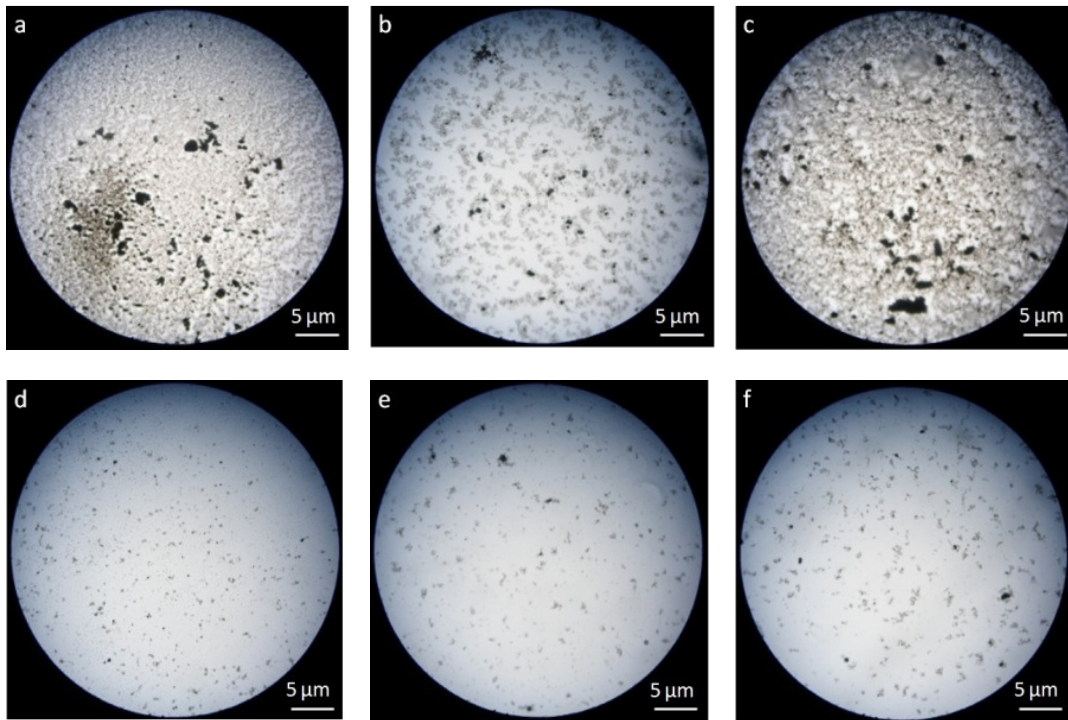
A FIG. 29b mostra uma comparação geral entre as propriedades mecânicas estudadas. Os valores determinados para a resistência ao impacto, módulo de elasticidade e para a resistência à tração para todos os sistemas testados mostram uma relação clara. O módulo de elasticidade, ou seja, a rigidez, e a resistência à tração dos nanocompósitos apresentam tendência em decair enquanto a resistência ao impacto aumenta em até ~ 300%. Este comportamento indica a maior tenacidade dos nanocompósitos e a pequena perda em rigidez pode não comprometer o uso do material. Entretanto, consideramos também que as perdas em rigidez e resistência ainda precisam ser confirmadas. A preparação dos corpos de prova deve ser aperfeiçoada e um conjunto maior de resultados deve ser coletado antes de buscarmos modelos que possam interpretar estes resultados.

São descritos na literatura ganhos de até 400% nos valores de resistência ao impacto para nanocompósitos constituídos por várias matrizes poliméricas e outras nanocargas [YE, Y. *et al.* 2007; SUN, L. *et al.* 2009; CHEN, Z-K. *et al.* 2009; BAKAR, M. *et al.* 2010; RAHMAN, M. *et al.* 2012] e, para nanocompósitos elaborados com MWNT-COTETA e resina epóxi o aumento observado foi de 84% [YANG, K. *et al.* 2009]. Portanto, o resultado obtido pode ser considerado de relevância no contexto da área.

O grau de dispersão dos nanocompósitos de epóxi/NTCs em suas diferentes concentrações após o processamento no misturador de rolos (three roll mill) foi avaliado por microscopia óptica - MO (FIG. 30). O processo de preparação dos nanocompósitos usando a separação de 5  $\mu\text{m}$  entre os rolos do misturador permitiu a desagregação dos aglomerados de dimensões maiores, exercendo uma forte tensão de cisalhamento sobre eles [THOSTENSON, E. T. *et al.* 2006]. As imagens de MO indicam claramente que para a concentração de 0,1% m/m a dispersão atingiu níveis muito satisfatórios, com aglomerados inferiores a 1  $\mu\text{m}$  e bem distribuídos em todos os casos ou seja, com e sem diluente, para nanotubos oxigenados ou aminados.

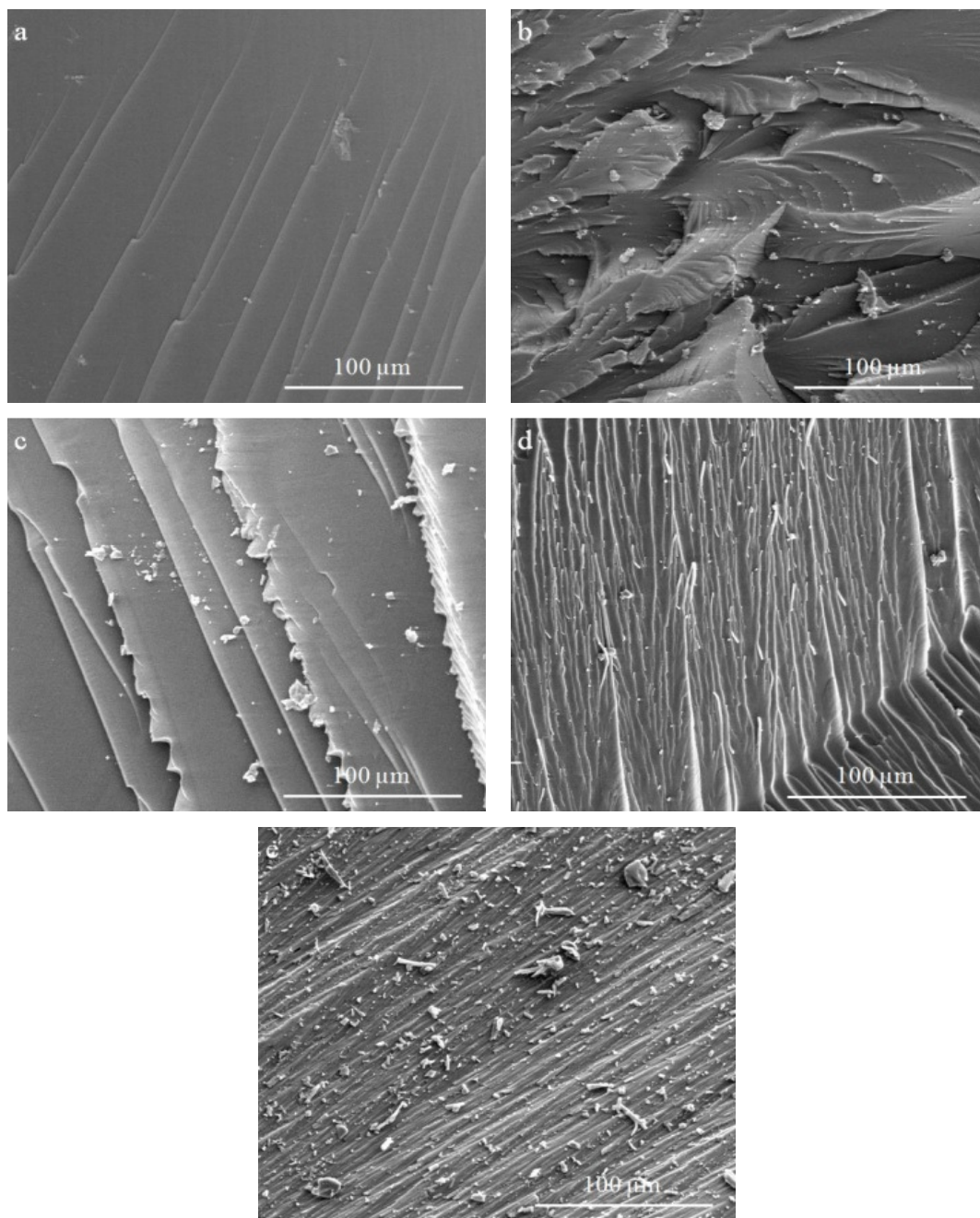
Por outro lado, as concentrações de 0,5 e 1,0% de nanotubos, mesmo com a presença de diluente não parecem ter permitido uma dispersão submicrométrica das nanocargas. Portanto, os aglomerados de MWNT-COTETA observados nas dispersões das FIG. 30a, 30b e 30c podem funcionar como concentradores de tensão, que facilitam a propagação de trincas. Fato este que pode explicar as maiores perdas nos valores da resistência e do módulo de elasticidade na compressão para os nanocompósitos com 1,0% m/m de MWNT-COTETA (com 0% de diluente) e com 0,5 e 1,0% m/m de MWNT-COTETA (5% de diluente). As imagens de microscopia óptica para todas as concentrações estudadas estão disponíveis no **APÊNDICE E**.





**Figura 30** – Imagens de MO para os nanocompósitos produzidos com: a) 1% de MWNT-COTETA/0 % de diluente; b) 0,5% de MWNT-COTETA/5% de diluente; c) 1% de MWNT-COTETA/5% de diluente; d) 0,1% de MWNT-COOH/0% de diluente; e) 0,1% de MWNT-COTETA/0% diluente e f) 0,1% de MWNT-COTETA/5% de diluente.

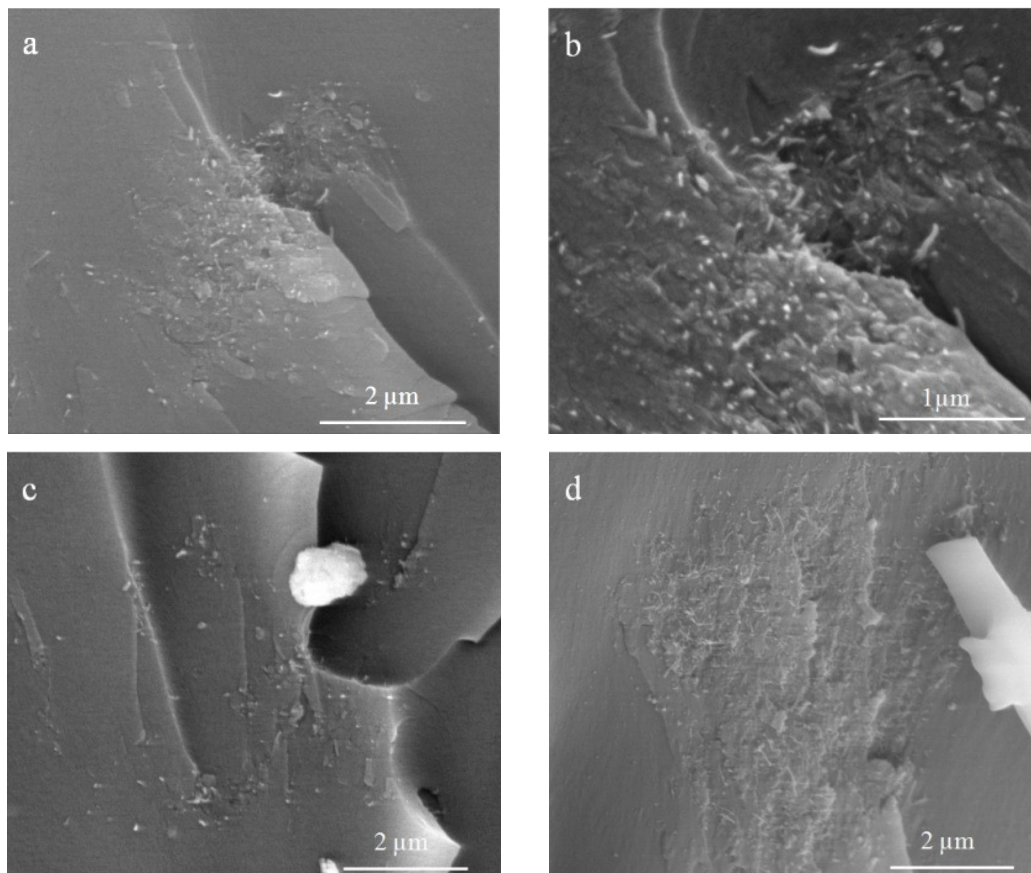
Uma análise detalhada das superfícies de fratura foi realizada por MEV (FIG. 31 e FIG.32) para avaliar a interação e a morfologia dos MWNT na matriz. A FIG. 31a mostra que para o sistema epóxi com 0% de diluente a superfície de fratura na compressão é lisa com linhas de propagação de trincas contínuas, indicando um comportamento típico de materiais quebradiços. Já o sistema epóxi com 5% de diluente (FIG. 31b) apresenta uma superfície bastante rugosa indicando um comportamento mais tenaz [RAHMAN, M. M. *et al.* 2012]. As FIG. 31c, 31d e 31e mostram as superfícies de fratura na compressão para os nanocompósitos contendo 0,1, 0,5 e 1,0% de MWNT-COOH, respectivamente, elaborados com 0% de diluente. Pode-se observar que a rugosidade das superfícies aumenta com o aumento da % em massa de MWNT-COOH. Este comportamento indica que os MWNT-COOH se opõem à propagação da fratura na superfície dos nanocompósitos. Tais desvios envolvem maior conteúdo de energia, aumentando desta forma a resistência à fratura [AYATOLLAHI, M. R. *et al.* 2011]. O mesmo comportamento foi observado para os nanocompósitos produzidos com MWNT-COTETA.



**Figura 31** – Imagens MEV das superfícies de fratura para: a) epóxi/0% de diluente; b) epóxi/5% de diluente; c,d,e) nanocompósitos com 0,1, 0,5 e 1,0% de MWNT-COOH/0% de diluente.

Para uma análise mais detalhada, imagens de maior resolução das superfícies dos nanocompósitos que sofreram fratura por impacto são mostradas nas FIG. 32a, 32b, 32c e 32d. Pode ser visto nessas imagens que há uma distribuição homogênea e uma forte interação interfacial entre os tubos e a matriz. Observa-se em todas as imagens que há vários MWNT-COTETA expostos indicando um mecanismo de ponte, ou seja, os nanotubos atuaram como cabos conectando as regiões de fratura. Este comportamento

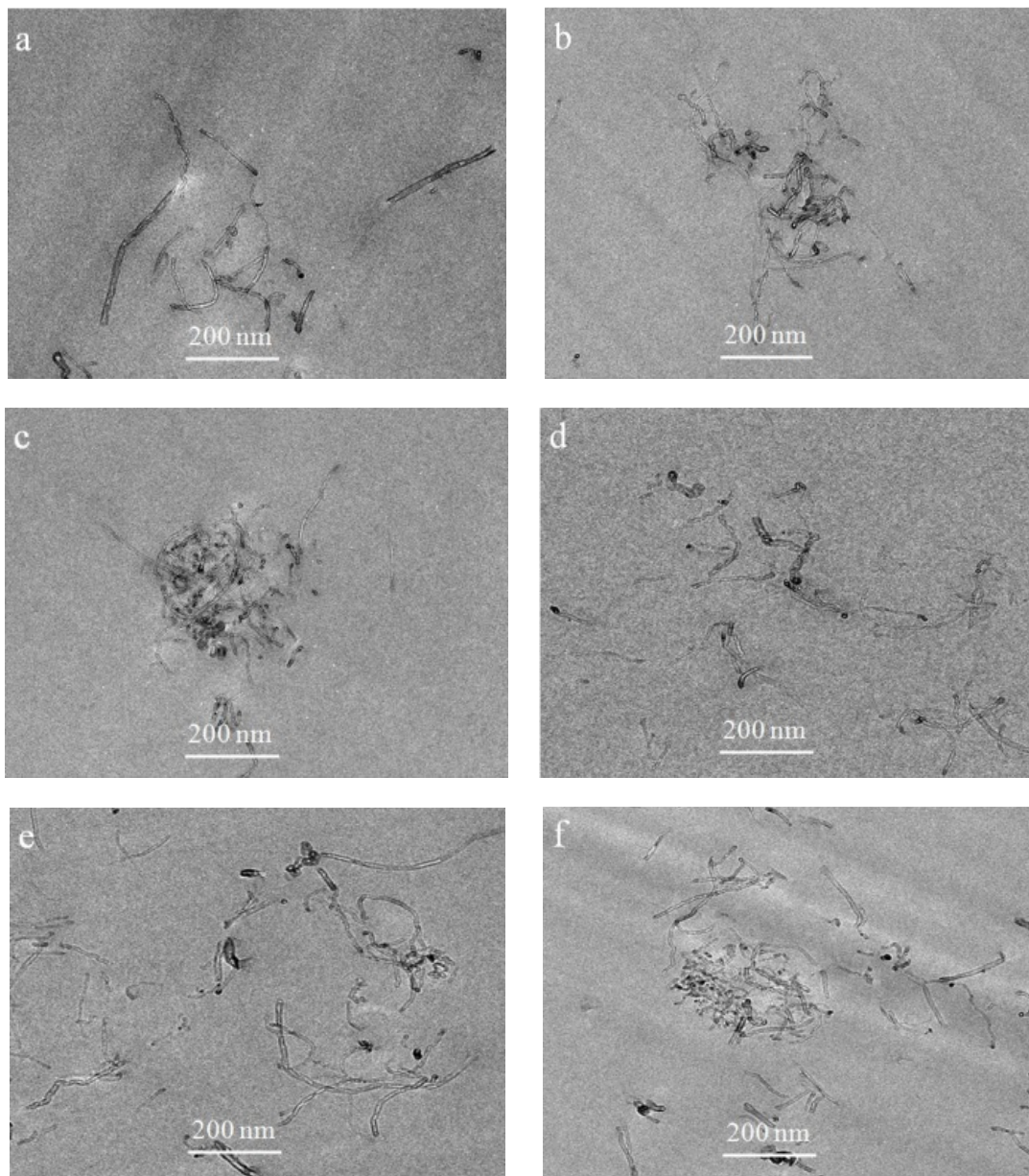
indica que ocorreu dissipação de energia entre os MWNT-COTETA e a matriz epóxi que, neste caso, resulta em maior capacidade de absorção de impacto devido às elevadas propriedades mecânicas dos MWNT que são transferidas para a matriz.



**Figura 32** – Imagens MEV das superfícies de fratura para nanocompósitos com: a,b) 0,1% de MWNT-COTETA/0% de diluente, c) 0,5% de MWNT-COTETA/5% de diluente e d) 1,0% de MWNT-COTETA/5% de diluente.

Imagens MET para os compósitos contendo 0,1, 0,5 e 1,0% de MWNT-COOH e MWNT-COTETA manufacturados com 5% de diluente são mostradas na FIG. 33. Observa-se que em baixas concentrações (FIG. 33a, 33d e 33e) há uma boa dispersão dos NTCs na matriz e, que a densidade de tubos nos agregados aumenta com o aumento da % em massa de MWNT (FIG. 33b, 33c e 33f). Observa-se nas imagens que a distribuição dos MWNT-COTETA na matriz é um pouco melhor que as do MWNT-COOH. Desta forma, os grupos amina presentes na estrutura dos tubos estabilizam a dispersão devido à forte interação com a matriz epóxi. Isto pode ser atribuído à ligação covalente entre os grupos amina e os grupos epóxi. A forte adesão dos tubos na matriz

observada nas imagens pode ter contribuído para o aumento da resistência ao impacto dos nanocompósitos contendo MWNT-COTETA.



**Figura 33** – Imagens de MET dos filmes ultramicrotomizados com espessura de 40 nm para os nanocompósitos com 5% de diluente: a) 0,1% de MWNT-COOH; b) 0,5% de MWNT-COOH; c) 1,0% de MWNT-COOH; d) 0,1% de MWNT-COTETA; e) 0,5% de MWNT-COTETA e f) 1,0% de MWNT-COTETA.

## 5. CONCLUSÕES

Inicialmente foi realizada uma ampla caracterização dos materiais de partida com o objetivo de conhecer sua estrutura química e de determinar algumas de suas propriedades. Em seguida foi desenvolvido o estudo da funcionalização dos MWNT e o processo de elaboração dos nanocompósitos, buscando alcançar a melhor dispersão possível. Os nanocompósitos foram caracterizados quanto à sua morfologia e às propriedades térmicas e mecânicas.

Através das técnicas de FTIR,  $^{13}\text{C}$ -RMN e  $^1\text{H}$ -RMN foi possível avaliar as estruturas químicas e identificar grupos funcionais presentes na resina epóxi, no agente de cura e no diluente reativo. Foi verificado que a amostra comercial de TETA é constituída de uma mistura de etilenoaminas polifuncionais formadas por estruturas lineares, ramificadas e cíclicas. Estas impurezas afetam a relação estequiométrica resina/agente de cura. Através do espectro de  $^1\text{H}$ -RMN da resina epóxi DER 331, foi possível determinar parâmetros, tais como,  $n$ ,  $\overline{Mn}$ ,  $F$  e o  $EEW$ . Sendo este último um parâmetro importante para se determinar a correta relação estequiométrica resina/agente de cura. Foi realizado um estudo por DSC para se obter o  $\Delta H_{\text{reação}}$  ( $499,0 \pm 22,0 \text{ J g}^{-1}$ ) e a  $T_g$  ( $124,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) no ponto de conversão máxima do sistema epóxi. Sistemas epóxi com 5, 10, 15 e 20% em massa de diluente reativo foram estudados com o objetivo de testar a possibilidade de a adição do diluente provocar melhorias na dispersão das nanocargas. Verificou-se que a viscosidade do sistema epóxi diminui com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração (% em massa) de diluente (DER 736). A  $T_g$  decresce acentuadamente à medida que a % em massa de diluente aumenta. Como um dos objetivos da pesquisa é o aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos definida pela  $T_g$ , optou-se em utilizar uma baixa concentração de diluente nos estudos de nanocompósitos. O primeiro sistema estudado não teve adição de diluente ( $T_g = 124,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e o segundo conteve 5% de diluente ( $T_g = 119,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Verificou-se pela TG que ambos os sistemas possuem alta estabilidade térmica.

Uma rota eficiente de modificação química foi utilizada para ligar covalentemente a molécula de TETA à estrutura dos MWNT oxidados. MWNT oxidados e funcionalizados foram caracterizados em relação ao efeito dos grupos funcionais sobre as suas propriedades. Os resultados de TG/DTG indicaram que 7% em

massa de funções oxigenadas foram introduzidas pelo tratamento ácido e que 16% em massa de grupos funcionais COTETA e outros grupos funcionais oxigenados se decompõem a 298 °C. Os picos entre 400,2 e 402,3 eV no espectro de XPS de N 1s indicaram a presença de aminas primárias e secundárias sendo que o pico em 401,0 eV indica a ligação covalente de amida (-N-C=O). É importante ressaltar que a funcionalização não provocou significativas modificações nos dados obtidos a partir dos espectros Raman.

Com o auxílio do misturador de rolos, nanocompósitos com 0,1, 0,5 e 1,0% em massa de MWNT-COOH e MWNT-COTETA e com 0 e 5% de diluente foram preparados. Aumentos significativos nos valores das temperaturas de transição vítrea foram obtidos através da adição de 0,1 e 0,5% em massa de MWNT-COOH e MWNT-COTETA ( $\Delta T_g = 14,8$  e  $19,3$  °C) à matriz polimérica sem diluente. Verificou-se também que devido ao baixo grau de rearranjo molecular que ocorre durante a cura, tanto o sistema epóxi como os nanocompósitos possuem baixa contração de cura.

Os ensaios mecânicos de tração, compressão e impacto foram realizados para avaliar os efeitos da presença de MWNT oxidados, aminados e a influência da adição de 5% em massa de diluente nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Os resultados mostraram reduções na resistência à compressão e à tração e nos módulos de elasticidade. Em muitos casos as reduções situam-se em torno de 10 a 20% do valor para o epóxi puro. Por outro lado, ganhos significativos de até 358% na resistência ao impacto foram observados para os nanocompósitos manufacturados com MWNT-COOH e MWNT-COTETA. As imagens de MO, MEV e MET mostraram que a rugosidade das superfícies de fratura e a densidade de tubos em agregados submicrométricos aumentam com o aumento da % em massa de MWNT, mas a dispersão é bastante eficiente na concentração de 0,1 % em massa de nanotubos.

## 6. REFERÊNCIAS

AJAYAN, P. M.; STEPHAN, O.; COLLIEX, C.; TRAUTH, D. **Science**, v. 265, p. 1212-1214, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM-D1652**: :método para determinação do conteúdo de epóxi em resinas epoxídicas”, West Conshohocken, ASTM, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM-D256-10**: standard test method for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM-D638-03**: standard test method for Tensile properties of plastics.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM-D695-2a**: standard test method for Compressive properties of rigid plastics.

AMIRI, A.; MAGHREBI, M.; BANIADAM, M.; HERIS, S. Z. **Appl. Surf. Sci.** v. 257, p. 10261-10266, 2011.

ANDREWS, R.; JACQUE, D.; QIAN, D.; RANTELL, T. **Acc. Chem. Res.** v. 35, p. 1008-1017, 2002.

AYATOLLAHI, M. R.; SHADLOU, S.; SHOKRIEH, M. M. **Eng. Fract. Mech.** v. 78, p. 2620-2632, 2011.

BAI, J. B.; ALLAOUI, A. **Compos. Part A-Appl S.** v. 34, p. 689-694, 2003.

BAKAR, M.; SZYMÁNSKA, J.; RUDECKA, J.; FITAS, J. **Polym. Polym. Compos.** v. 18, p. 503-510, 2010.

BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. **Small Nano Micro.** v. 2, p. 180-192, 2005.

BARBOZA, A. P. M.; GOMES, A. P.; CHACHAM, H.; NEVES, B. R. A. **Carbon**, v. 48, p. 3287-3292, 2010.

BAUGHMAN. R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; HEER, W.A. **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.

BERBER, S.; KWON, Y-K.; TOMÁNEK D. **Phys. Rev. Lett.** v. 84, p. 4613-4616, 2000.

BIKIARIS, D. **Thermochim. Acta.** v. 523, p. 25-45, 2011.

CASCAVAL, C. N.; ROSU, D.; STOLERIU, A. **Polym. Degrad. Stabil.** v. 67, p. 129-136, 2000.

- CHEN, C-M.; CHEN, M.; PENG, Y-W.; LIN, C-H.; WEI, L. *et al.* **Sep. Purif. Technol.** v. 14, p. 798-803, 2005.
- CHEN, Z-K.; YANG, G.; YANG, J-P.; FU, S-Y.; YE, L. *et al.* **Polymer**, v. 50, p. 1316-1323, 2009.
- CHOI, J.; HARCUP, J.; YEE, A. F. *et al.* **J. Am. Chem. Soc.** v. 123, p. 11420-11430, 2001.
- CIAMBELLI, P.; SANNINO, D.; SARNO, M.; LEONE, C. **Thin Solid Films.** v. 519, p. 2121-2131, 2011.
- CIECIERSKA, E.; BOCZKOWSKA, A.; KURZYDŁOWSKI, K. J.; ROSCA, I. D.; HOA, S. V. Hoa SV. **J. Therm Anal Calorim.** v. 111, p. 1019-1024, 2013.
- CUI, L-J.; WANG, Y-B.; XIU, W-J.; WANG, W-Y.; XU, L-H. *et al.* **Mater. Desing.** v. 49, p. 279-284, 2013
- D'ALMEIDA, J. R. M.; MENEZES, G. W.; MONTEIRO, S. N. **Mater. Res.** v. 6, p. 415-420, 2003.
- D'ALMEIDA, J. R. M.; MONTEIRO, S. N. **Polym. Test.** v. 15, p. 329-339, 1996.
- DATSYUK, V.; KALYVA, M.; PAPAGELIS, K.; PARTHENIOS, J.; TASIS, D. *et al.* **Carbon**, v. 46, p. 833-840, 2008.
- DE VOLDER, M. F. L.; TAWFICK, S. H.; BAUGHMAN, R.; HART, J. **Science**, v. 339, p. 535, 2013.
- DELOR-JESTIN, F.; DROUIN, D.; CHEVAL, P-Y.; LACOSTE, J. **Polym. Degrad. Stabil.** v. 91, p. 1247, 2006.
- DORSEY, J. G.; DORSEY, F. G.; RUTEMBERG, A. C.; GREEN, L. A. **J. Anal. Chem.** v. 49, p. 1144-1145, 1977.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. **Nanostruct. Mater.** v. 9, p. 33-42, 1997.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, M.; SAITO, R. **Carbon**, v. 33, p. 883-891, 1995.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, M.; SAITO, R.; JORIO, A. **Phys. Reports.** v. 409, p. 47-99, 2005.
- FERREIRA, M.; JÚNIOR, S. S. C.; BARBOSA, B. M.; GOMES, R. V. B.; LACHTERMACHER, M. G. *et al.* **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** v. 12, p. 180-187, 2002.
- FIDELUS, J. D.; WIESEL, E.; GOJNY, F. H.; SCHULTE, K.; WAGNER, H. D. **Compos Part A: Appl Sci.** v. 36, p. 1555-1561, 2005.



- GANGULI, S.; AGLAN, H.; DENNING, P.; IRVIN, G. **J Reinf Plast Comp.** v. 2, 175-188, 2006.
- GARCIA, F. G.; MATUZALÉM, F.; LEYVA, E. M.; QUEIROZ, A. A. A. **Revista Matéria**, v. 15, p. 70-75, 2010.
- GARCIA, F. G.; MIGUEZ, E.; SOARES, B. G.; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 261-267, 2005
- GARCIA, F. G.; SOARES, B. G. **Polym. Test.** v. 22, p. 51-56, 2003.
- GARCIA, F. G.; SOARES, B. G.; PITA, V. J. R. R.; SÁNCHEZ, R. RIEUMONT, J. J. **Appl. Polym. Sci.** v. 106, p. 2047-2055, 2006.
- GARCIA, F. G.; SOARES, B.G.; NEVES, A. F.; OLIVEIRA, M. G. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 20-29, 2008.
- GOJNY, F. H.; WICHMANN, M. H. G.; FIEDLES, B.; SCHULTE, K. **Compos. Sci. Technol.** v. 65, p. 2300-2313, 2005.
- GOJNY, F.H; SCHULTE, K. **Compos Sci and Technol.** v. 64, p. 2303-2308, 2004.
- GONG, X.; LIU, J.; BASKARAN, S.; VOISE, R. D.; YOUNG, J. S. **Chem Mater.** v. 12, p. 1049-1052, 2000.
- GUO, P.; CHEN, X.; GAO, X.; SONG, H.; SHEN, H. **Compos. Sci. Technol.** v. 67, p. 331, 2007.
- HADAVAND, B. S.; MAHDAVI, K.; GHARAGOZLOU, M. **Mater. Desin.** v. 50, p. 62-67, 2013.
- HERNÁNDEZ-PÉREZ, A.; AVILÉS, A.; MAY-PAT, A.; GONZÁLEZ, A. V.; HERRERA-FRANCO, P. J. *et al.* **Compos Sci and Technol.** v. 68, p. 1422-1431, 2008.
- HIRSCH, A. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n.11, p.1853–1859, 2002.
- HUANG, Y. P.; WOO, E. M. **Polymer.** v. 43, p. 6795-6804, 2002.
- IJIMA, S. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- JONH, M. Additives for Plastics Handbook. **Elsevier Advanced Technology.** Oxford. England, 1996. Consultado em [www.sciencedirect.com/science/book/9781856173704](http://www.sciencedirect.com/science/book/9781856173704).
- JORIO, A. *et al*, (Eds.): Carbon Nanotubes, Topics Appl. Physics **111**, 13–62 (2008) **Springer-Verlag** Berlin Heidelberg 2008
- KAKOEE, A.; SHABAN, A.; KHATIBI, A. A. **Global Journal of Science, Engineering and Technology**, v. 5, p. 44-51, 2013.

- KIM, S. H.; LEE, I.W.; PARK, J. M. **Carbon**. v. 47, p. 2699-2703, 2009.
- KIM, U. J.; FURTADO, A. C.; LIU, X. CHEN, G.; EKLUND, P. C. **J. Am. Chem. Soc.** v. 127, p. 15437-15445, 2005.
- KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.
- LAU, K-T.; LU, M.; LAM, C-K.; CHEUNG, H-Y.; SHENG, F-L. *et al.* **Compos. Sci. Technol.** v. 65, p.719, 2005.
- LI, C.; POTTER, K.; WISNOM, M. R.; STRINGER, G. **Compos. Sci. and Technol.** v. 64, p. 55-64, 2004.
- LI, SQ.; WANG, F.; WANG, Y.; WANG, JW.; MA, J. *et al.* **J. Mater. Sci.** v. 43, p. 2653-2658, 2008.
- LI. F.; CHENG, H. M.; BAI, S.; SU, G. *et al.* **Appl. Phys. Lett.** v. 77, p. 3161, 2000.
- LIU, G.; ZHANG, D. J.; ZHANG, H.; ZHANG, Z.; NA, X. F. *et al.* **J Mater Sci.** v. 47, p. 6891-6895, 2012.
- LIU, J.; GUO, Z.; JIA, Y.; MENG, F.; LUO, T. *et al.* **J. Cryst. Growth**, v. 3011, p. 1423-1429, 2009.
- LOSS, M. R.; COELHO, L. A. F.; PEZZIN, S. H. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 1-5, 2008.
- MA, P-C.; MO, S-Y.; SIDDIQUI, N. A.; MARON, G.; KIM, J-K. **Compos Part A.** v. 41, p. 1345-1367, 2010.
- MACKENZIE, K.; DUNENS, O.; HARRIS, A. T. **Sep. Purif. Technol.** v. 66, p. 209-222, 2009.
- MARTONE, A.; FORMICOLA, C.; GIORDANO, M.; ZARRELLI, M. **Compos. Sci. Technol.** v. 70, p. 1154-1160, 2010.
- MIYAGAWA, H.; DRZAL, L. T. **Polymer.** v. 45, p. 5163-5170, 2004.
- MONTAZERI, A.; JAVADPOUR, J.; KHAVANDI, A.; TCHAARKTCHI, A.; MOHAJERI, A. **Mater. Desin.** v. 31, p. 4202-4208, 2010.
- MONTAZERI, A.; MONTAZERI, N. **Mater. Desin.** v. 32, p. 2302-2307, 2011.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**, iEditora, São Paulo, 2002.
- MURPHY, H.; PAPAKONSTANTINO, P.; OKPALUGO, T. I. T. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 24, p. 716-720, 2006.

MUSTATA, N.; TUDORACH, N, ROSU, D. **Compos. Part B**, v. 42, p. 1803-1812, 2011.

NASEH, M. V.; KHODADADI, A. A.; SAHRAEI, A.; POURFAYAZ, F.; SEDGHI, S. M. **PWASET**. v. 37, p. 177-179, 2009.

OBERLIN, A.; ENDO, M.; KOYAMA, T. **J.Cryst. Growth**, v. 32, p. 335-349, 1976.

OSORIO, A. G.; SILVEIRA, I. C. L.; BUENO, V. L.; BERGMANN, C. P. **Appl. Surf. Sci.** v. 255, p. 2485-2489, 2008.

OSSWALD, S.; HAVEL, M. GOGOTSI, Y. J. **Raman Spectrosc.** v. 38, p. 728-736, 2007.

PARK, J. S.; KANG, P. H.; NHO, Y. C.; SUH, D. H. **J. Macromol. Sci. Pure.** v. A40, p. 641-653, 2003.

PASCAULT, J-P, P. & WILLIAMS, J. J. W. **Epoxy Polymer: New Materials and Innovations**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.

PASCAULT, J-P. & WILLIAMS, R. J. J. **Epoxy Polymers: New Materials and innovations**. **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, 2010. Weinheim, Alemanha.

PIRES, G.; PEREIRA, D. S.; FILHO, N. L. D.; VECCHIA, G. D. **Revista Matéria**, v. 10, p. 317-330, 2005.

PUTZ, K. W.; PALMERI, M. J.; COHN, B. R.; ANDREWS, R.; BRINSON, L. C. **Macromolecules**. v. 41, p. 6752-6756, 2008.

RAHATEKAR, S. S.; KOZIOL, K. K. K.; BUTLER, S.A. ELLIOTT, J. A.; SHAFFER, M. S. P. *et al.* **J. RheoL.** v. 50, p. 599-610, 2006.

RAHMAN, M. M.; HOSUR, M.; ZAINUDDIN, S.; JAJAM, K. C.; TIPPUR, H. V. *et al.* **Polym. Test.** v. 31, p. 1083-1093, 2012.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, **Imperial College Press**: London, 1998.

SAITO, S.; OSHIYAMA, A. **Phys. Rev. Lett.** v. 66, p. 2637-2640, 1991.

SHEN, J.; HUANG, W.; WU, L.; HU, Y.; YE, M. **Compos. Sci. Technol.** v. 67, p. 3041-3050, 2007.

SILVA, W. M.; RIBEIRO, H.; NEVES, J. C.; CALADO, H. D. R.; PATRÍCIO, P. S. O.; SILVA, G. G. **J. Therm. Anal. Calorim.** **In press**.

SILVA, W. M.; RIBEIRO, H.; SEARA, L. M.; CALADO, H. D. R.; PANIAGO, R. M.; LEITE, C. F.; SILVA, G. G. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 23, p. 1078-1086, 2012.

- SILVERSTAIN, R. M.; ANDERSON, W. R. **Anal. Chem.** v. 37, p. 1417-1418, 1965.
- SILVERSTEIN R. M.; WEBSTER F. X. Infrared spectra In: **Spectrometric identification of organic compounds**. 7.ed. New York: J. Wiley, 2005. cap. 3, 4, 5.
- SINGH, S.; SRIVASTAVA, V. K.; PRAKASH, R. **Mater Sci Tech.** v. 29, p. 1130-1134, 2013.
- SOLODILOV, V. I.; GORBARKINA, Y. A.; KUPERMAN, A. M. **Mech. Compos. Mater.** v. 39, p. 493-502, 2003.
- SONG, Y. S.; YOUN, J. R. **Carbon**, v. 43, p. 1378-1385, 2007.
- STAIL, C.; JOHNSON, A. T.; PINTO, N. J. **Nano Lett.** v. 4, p. 859-862, 2004.
- STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; KOVER, L.; TOTH, J.; BINIAK, S. *et al.* **J. Alloy. Compd.** v. 501, p. 77-84, 2010.
- STROGANOV, V. F.; STRAKHOV, D. E.; ALEKSEEV, K. P. STROGANOV, I. V. **Polymer Science, Ser. C.** v. 49, p. 269-271, 2007.
- SUARÉZ, A. J.; CAMPO, M.; SÁNCHEZ, M.; ROMÓN, C.; URENA, A. **Compos. Part B.** v. 43, p. 3482-3490, 2012.
- SULONG, A.B.; PARK, J. J.; LEE, N.; GOAK. J. **Compos. Mater.** v. 40, p. 1947-1960, 2006.
- SUN, L.; GIBSON, R. F.; GORDANINEJAD, F.; SUHR, J. **Compos. Sci. Technol.** v. 69, p. 2392-2409, 2009.
- SUNTHANTHIRARAJ, S. A; KUMAR, R.; PAUL, B. J. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 71, p. 2012-2015, 2009.
- SYDLIK, S. A.; LEE, J-H.; WALISH, J. J.; THOMAS, E. L.; SWAGER, T. M. **Carbon**, v. 59, p. 109-120, 2013.
- TAO, K.; YANG, S.; GRUNLAN, J. C.; KIM, Y-S.; BACHLIEN, D. **J Appl Polym Sci.** v. 102, p. 5248-5254, 2006.
- TASIS, D.; TAGMATARCHIS, N.; BIANCO, A.; PRATO, M. **Chem. Rev.** v. 106, p. 1105-1136, 2006
- TERRONES, M. **Int. Mater. Rev.** v. 49, p.325-377, 2004.
- THOSTENSEN, E. T.; CHOU, W. T. **Carbon**, v. 44, p. 3032-3029, 2006.
- THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T-W. **Compos. Sci. Technol.** v. 61, p. 1899-1912, 2001.

TRIGUEIRO, J. P. C.; SILVA, G. G.; LAVALL, R. L.; FURTADO, C. A.; OLIVEIRA, S. *et al.* **J. Nanosci. Nanotechnol.** v. 7, p. 3477-3486, 2007.

VÁZQUEZ, E.; PRATO, M. **ACS Nano.** v. 3, p. 3819-3824, 2009.

VUKOVIC, G.; MARINKOVIC, A.; OBRADOVIC, M.; RADMILOVIC, V.; COLIC, M. *et al.* **Appl. Surf. Sci.** v. 255, p. 8067-8075, 2009.

WANG, J.; FANG, Z.; GU, A.; XU, L.; LIU, F. **Appl. Polym. Sci.** v. 100, p. 97-104, 2006.

WEPASNICK, K. A.; SMITH, B. A.; SCHROTE, K. E.; WILSON, H. K.; DIEGELMANN, S. R. *et al.* **Carbon**, v. 49, p. 24-36, 2011..

XIA, W.; WANG, Y.; BERGSTRABER, R.; KUNDU, S.; MUHLER, M. **Appl. Surf. Sci.** v. 254, p. 247-250, 2007.

YANG, D. Q.; ROCHETTE, J-F.; SACHER, E. **Langmuir** v. 21, p. 8539-8545, 2005.

YANG, J.; HUANG, L.; ZHOU, Y. CHEN, F.; ZHONG, M. **J. Supercritic. Fluid.** v. 82, p. 13-21, 2013.

YANG, K.; GU, M.; GUO, Y.; PAN, X.; MU, G. *et al.* **Carbon**, v. 47, p. 1723-1737, 2009.

YANG, Z.; MCEL RATH, K.; BAHR, J. D'SOUZA, N. A. **Compos Part B.** v. 43, p. 2079-2086, 2012.

YAPING, Z.; AIBO, Z.; QINGHUA, C.; JIAOXIA, Z.; RONGCHANG, N. **Mater. Sci. Eng. A.** v. 435-436, p. 145-149, 2006.

YE, Y.; CHEN, H.; WU, J.; YE, L. **Polymer.** v. 48, p. 2426-6433, 2007.

YU, H.; MHAISALKAR, S. G.; WONG, E. H. **J Electron Mater.** v. 34, 1177-1182, 2005.

YU, M.; LOURIE, O.; DYER, M. J. *et al.* **Science**, v. 287, p.637, 2000.

YU, S.; TONG, M-N, CRITCHLOW, G. **Mater. Des.** v. 31, 126-129, 2010.

ZACHARUK, M.; BECKER, D.; COELHO, F. A. L.; PEZZIN, S. H. **Polímeros.** v. 21, p. 73-77, 2011.

ZDROJEK, M.; HEIM, T.; BRUNEL, D.; MAYER, A.; MÉLIN, T. **Phys. Rev. B.** v. 77, p. 0334041-0334044, 2008.

ZDROJEK, M.; MÉLIN, T.; BOYAVAL, C.; STIÉVENARD, D.; JOUAULT, B. *et al.* **Appl. Phys. Lett.** v. 86, p. 2131141-2131143, 2005.

ZHANG, G.; SUN, S. H.; YANG, D.; DODELET, J-P.; SACHER, E. **Carbon**, v. 46, p. 196-205, 2008.

ZHOU, Y.; FREITAG, M.; HONE, J.; STALL, C.; JOHNSON, A. T. *et al.* **Appl. Phys. Lett.** v. 83, p. 3800-3802, 2003.

ZHU, S.; ZHANG, H. BAI, R. **Mater Lett.** v. 61, p. 16-18, 2007.

## 7. APÊNDICES

### **Apêndice A – Produção científica, prêmios e participação em congressos.**

#### **A.1 – Produção científica**

- Surface properties of oxidized and aminated multi-walled carbon nanotubes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1078-1086, 2012.
- Multi-walled carbon nanotubes functionalized with triethylenetetramine as fillers to enhance epoxy dimensional thermal stability. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 1021-1027, 2014.
- Glass transition improvement in epoxy/graphene composites. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 7883-7892, 2013
- Processo de preparação de nanofolhas de óxido de grafite funcionalizadas, produtos e usos. **PATENTE**. 2012 - 014120003067

#### **A.2 – Prêmios**

- Prêmio Inventor 2013 – Petrobras

#### **A.3 – Participação em congressos**

- Workshop: Theory and practical aspects on solid state NMR. 18-20 Julho/2010 – UFRJ, Rio de Janeiro.
- Evaluation of Thermal, electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced with graphite nanosheets functionalized with triethylenetetramine. Graphene Brasil. 14-17 Dezembro/2010, Belo Horizonte.

- Influence of dipropylene glycol diglycidyl ether and modified carbon nanotube addition on a model epoxy system (dgeba/teta). ChemonTubes. 1-5 Abril/2012, Arcachon – France.
- 3º Workshop de processamento e propriedades de materiais compósitos e nanocompósitos. 28-29 Novembro/2013, UFRGS, Porto Alegre.

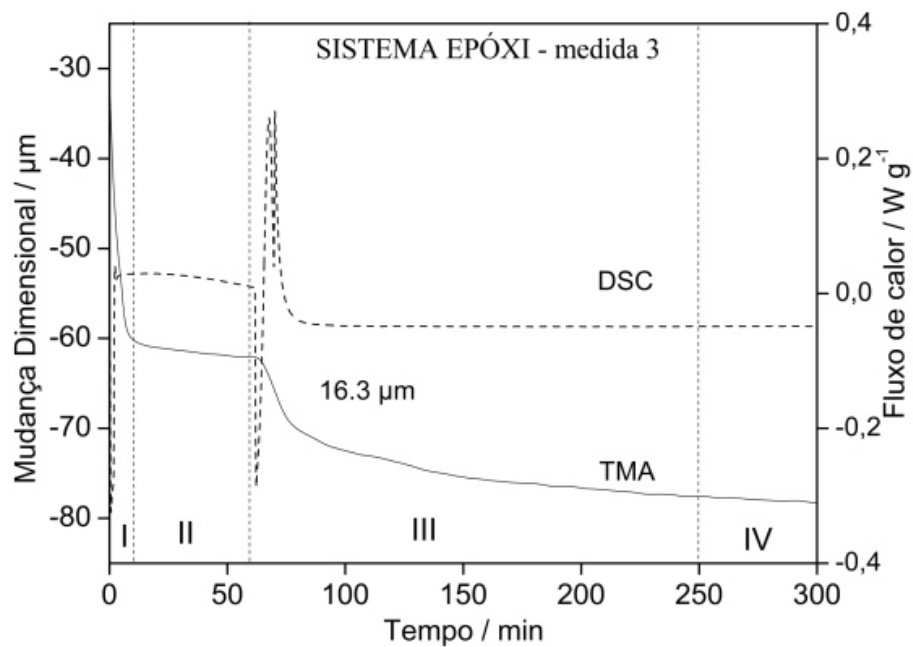
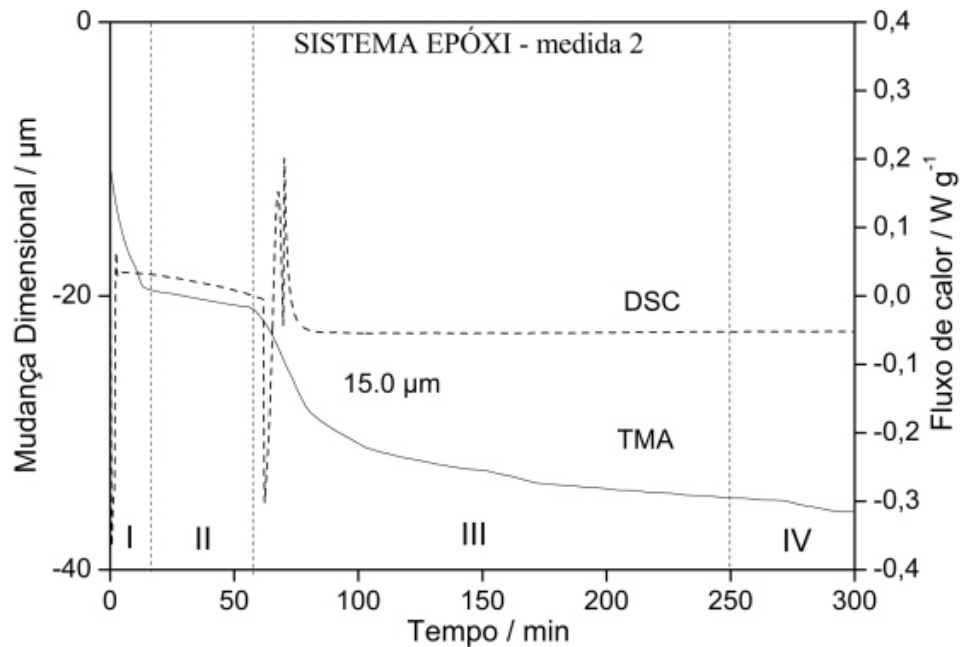


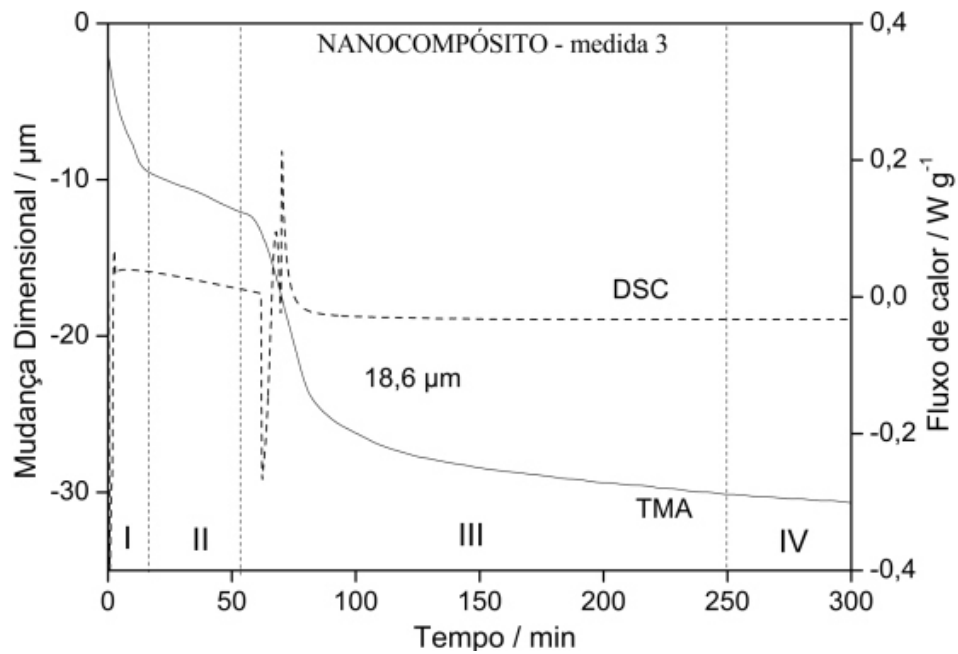
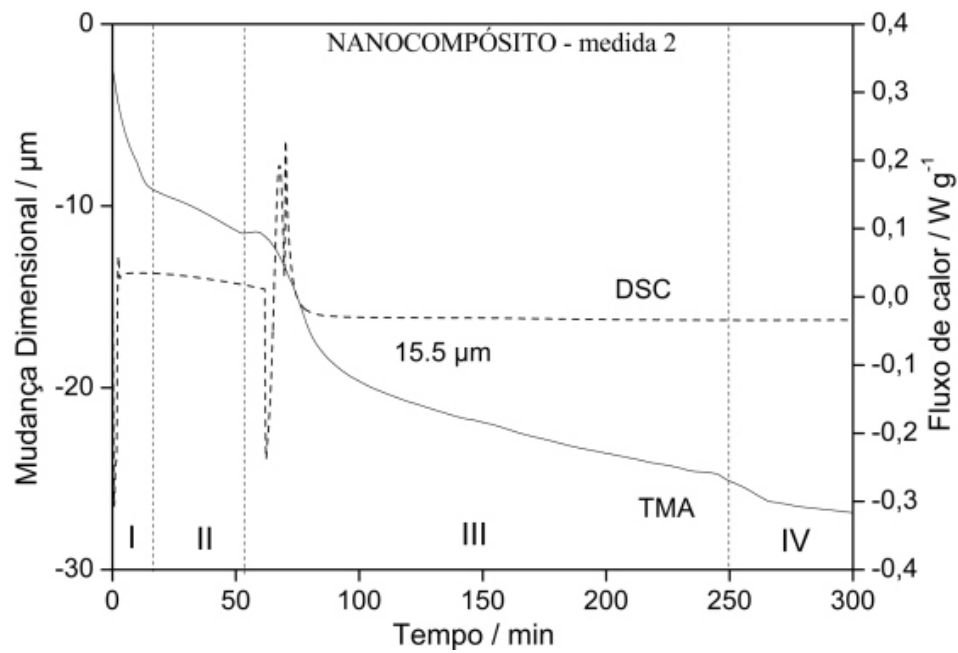
**Apêndice B – Composição e concentração dos grupos funcionais presentes na superfície dos MWNT determinados por XPS**

<b>Composição e concentração em % dos grupos funcionais presentes nos MWNT</b>									
<b>amostras</b>	<b>C 1S</b>			<b>O 1S</b>			<b>N 1S</b>		
	<b>eV</b>	<b>Grupos</b>	<b>%</b>	<b>eV</b>	<b>Grupos</b>	<b>%</b>	<b>eV</b>	<b>Grupos</b>	<b>%</b>
MWNT	284,5	C=C	54,6	-	-	-	-	-	-
	285,0	C-C	35,5	-	-	-	-	-	-
MWNT COOH	284,5	C=C	41,9	532,1	C-O	51,0	-	-	-
	285,0	C-C	33,0	533,5	C=O	49,0	-	-	-
	287,2	R-C=O	10,9	-	-	-	-	-	-
	288,6	COOH	10,3	-	-	-	-	-	-
MWNT COTETA	284,5	C=C	40,3	532,1	C-O	70,4	400,2	CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	66,7
	285,0	C-C	29,9	533,5	N-C=O	29,6	401,0	N-C=O	21,1
	286,5	C-O-R	9,4	-	-	-	402,3	CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub>	12,1
	287,6	N-C=O	20,3	-	-	-	-	-	-

**Apêndice C – Curvas de mudanças dimensionais (TMA) na temperatura de cura (observada na DSC) para o sistema epóxi e nanocompósitos. Cálculos para determinação da contração de cura**

**C.1 - Curvas**





## C.2 - Cálculos

Sistema epóxi – medida 1

$$\text{Contração de cura} = \frac{18,8 \times 10^{-6} \text{m}}{(0,95 \times 10^{-3} \text{m} - 39,0 \times 10^{-6} \text{m})} \times 100 = 2,10 \%$$

Sistema epóxi – medida 2

$$\text{Contração de cura} = \frac{15,0 \times 10^{-6} \text{m}}{(1,0 \times 10^{-3} \text{m} - 20,8 \times 10^{-6} \text{m})} \times 100 = 1,50 \%$$

Sistema epóxi – medida 3

$$\text{Contração de cura} = \frac{16,3 \times 10^{-6} \text{m}}{(0,98 \times 10^{-3} \text{m} - 62,10 \times 10^{-6} \text{m})} \times 100 = 1,80 \%$$

Nanocompósito – medida 1

$$\text{Contração de cura} = \frac{12,0 \times 10^{-6} \text{m}}{(0,68 \times 10^{-3} \text{m} - 8,10 \times 10^{-6} \text{m})} \times 100 = 1,8 \%$$

Nanocompósito – medida 2

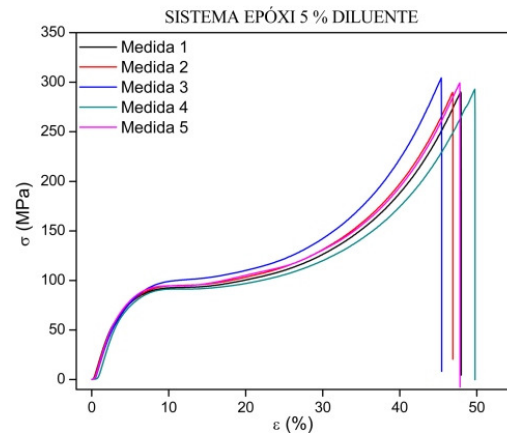
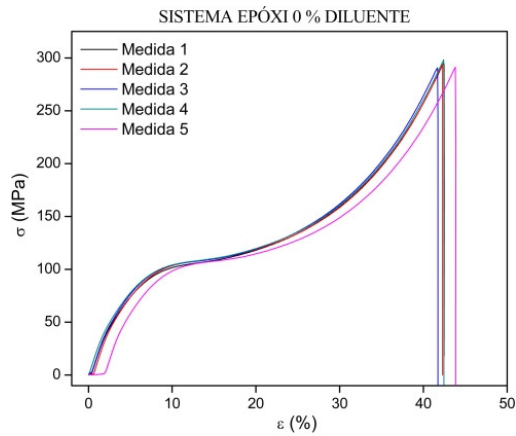
$$\text{Contração de cura} = \frac{15,5 \times 10^{-6} \text{m}}{(0,87 \times 10^{-3} \text{m} - 11,5 \times 10^{-6} \text{m})} \times 100 = 1,8 \%$$

Nanocompósito – medida 3

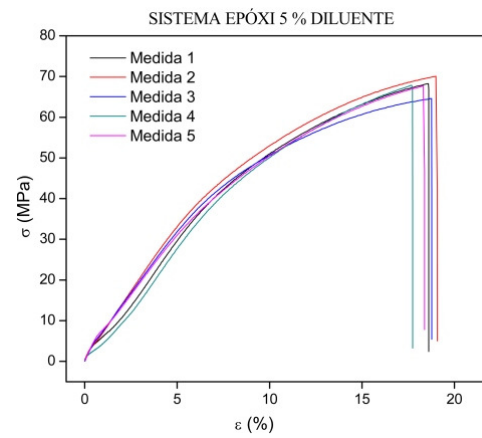
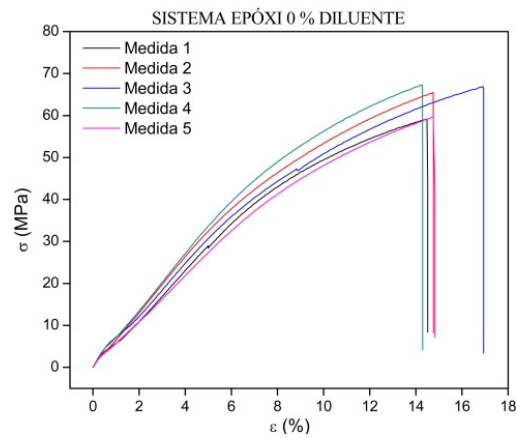
$$\text{Contração de cura} = \frac{18,6 \times 10^{-6} \text{m}}{(0,70 \times 10^{-3} \text{m} - 12,3 \times 10^{-6} \text{m})} \times 100 = 2,7 \%$$

## Apêndice D – Curvas tensão/deformação e imagens dos corpos de prova

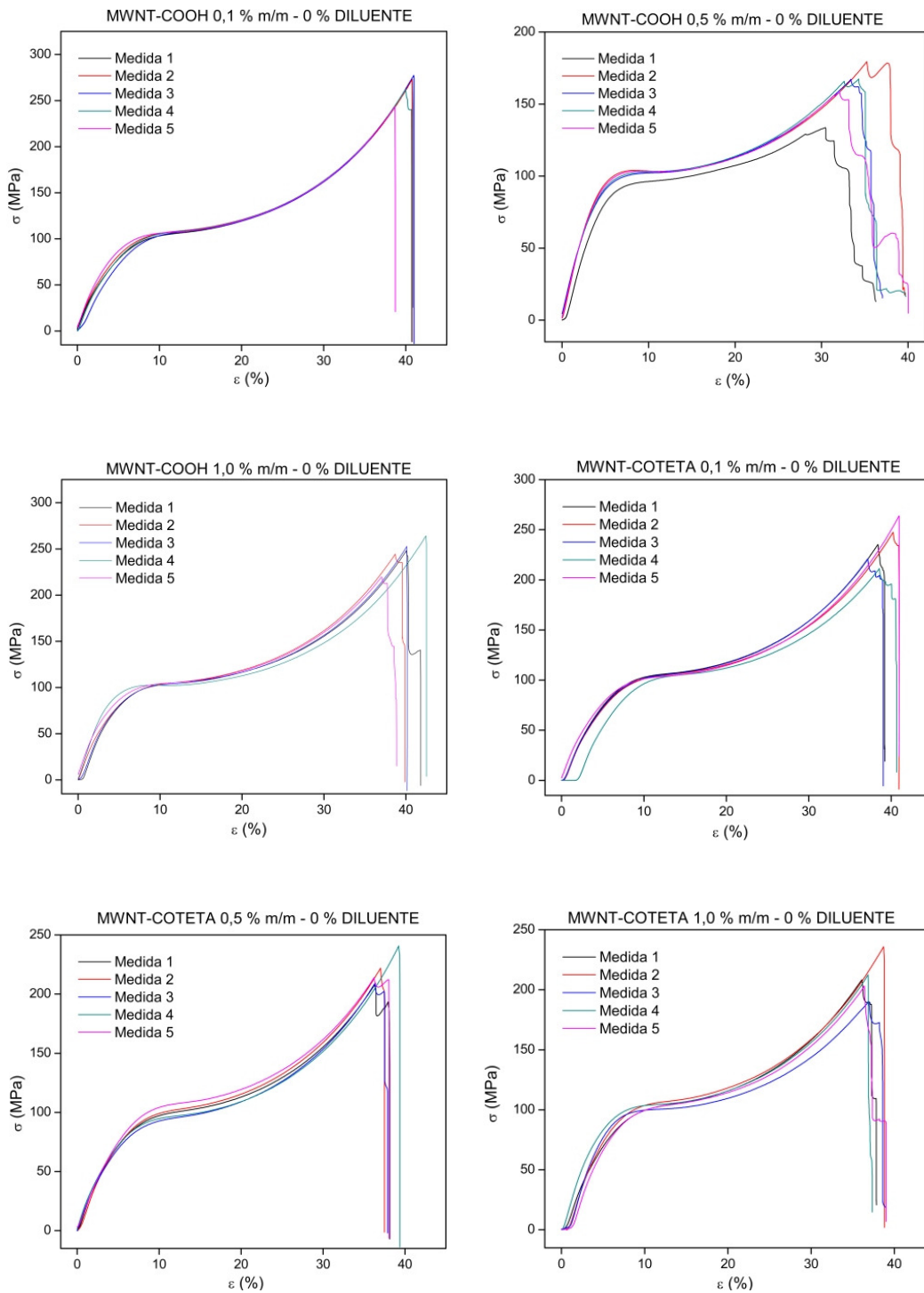
### D.1 – Compressão – Sistema epóxi



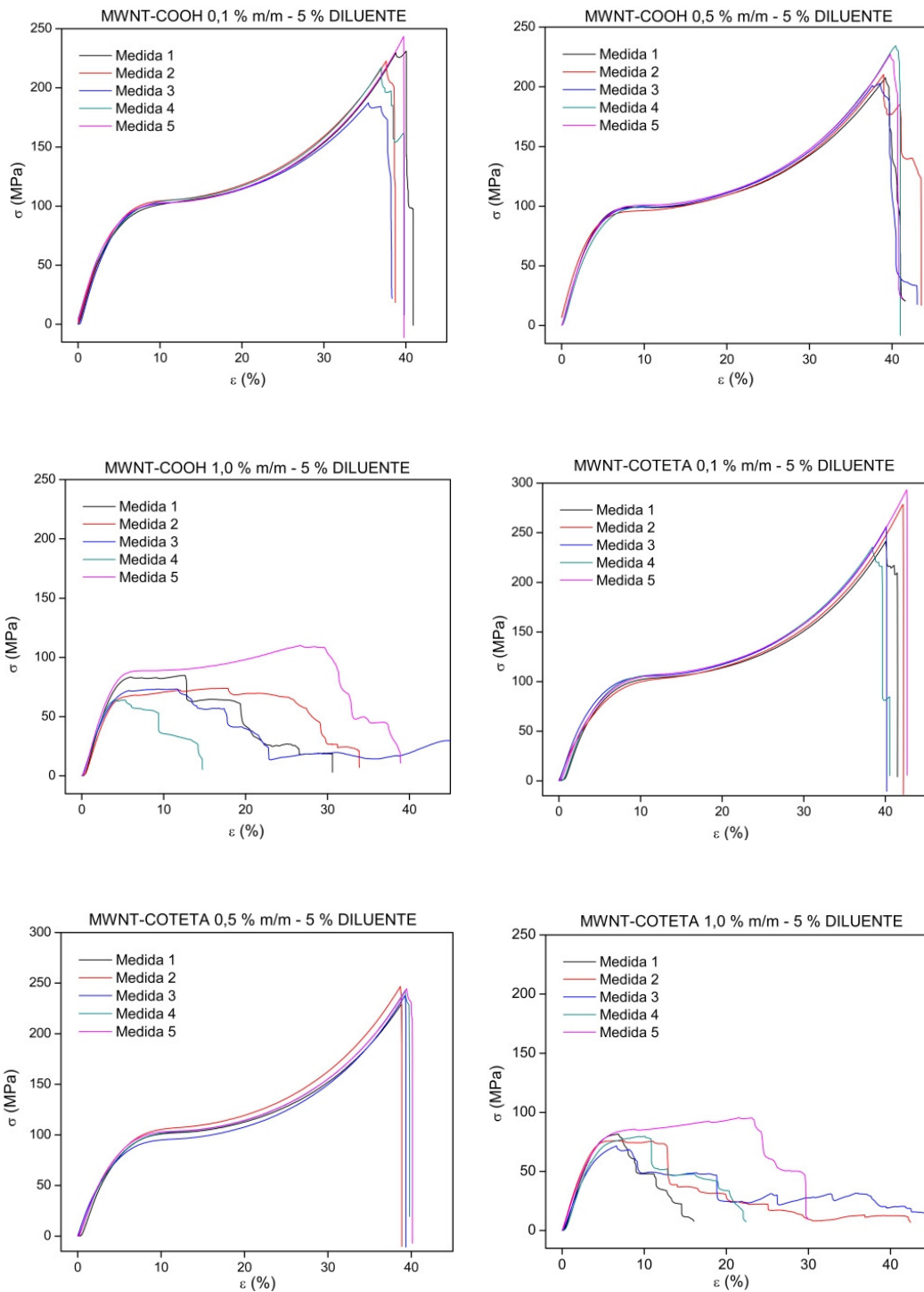
### D.2 – Tração – Sistema epóxi



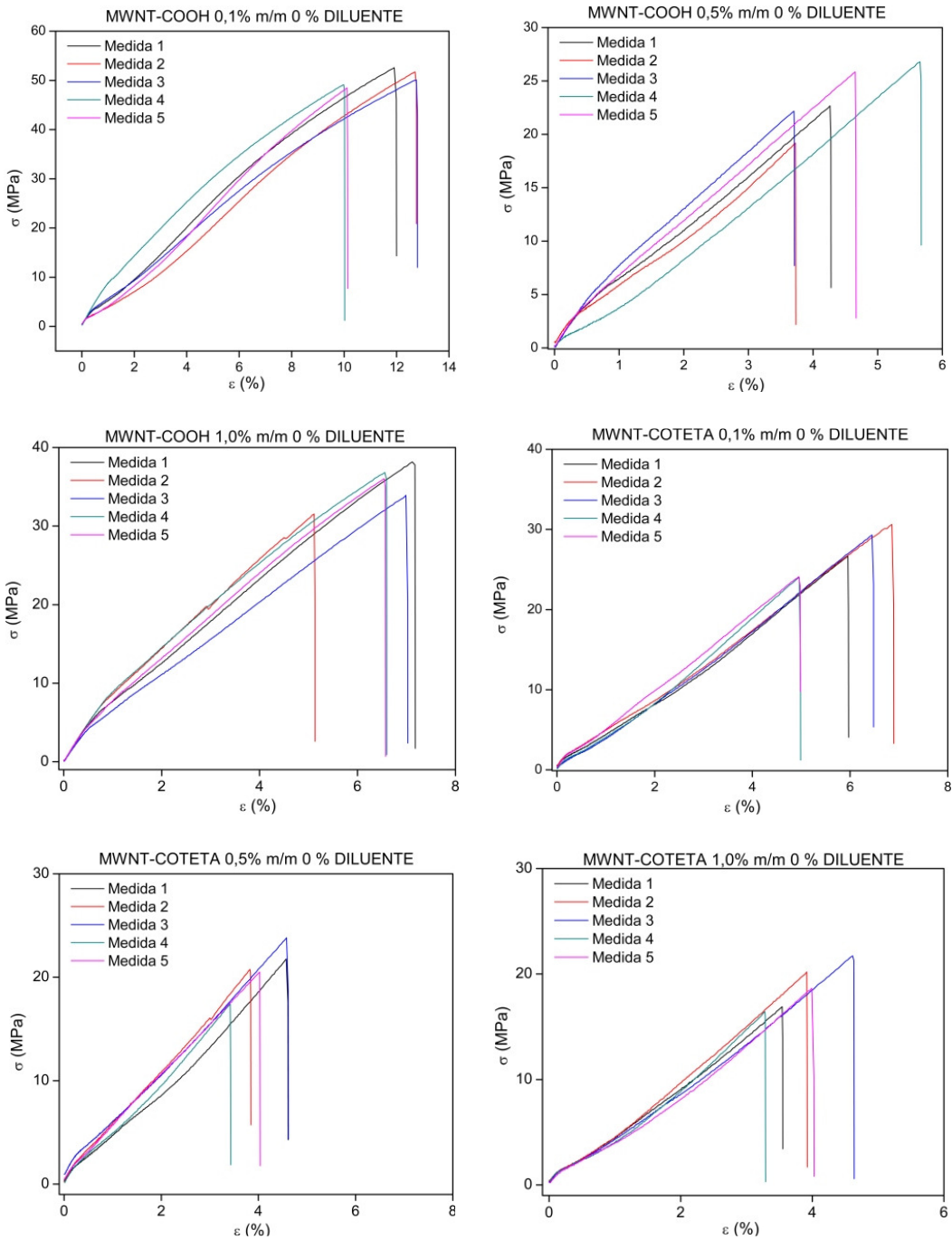
### D.3 – Compressão – Nanocompósitos 0% de diluente



## D.4 – Compressão – Nanocompósitos 5% de diluente

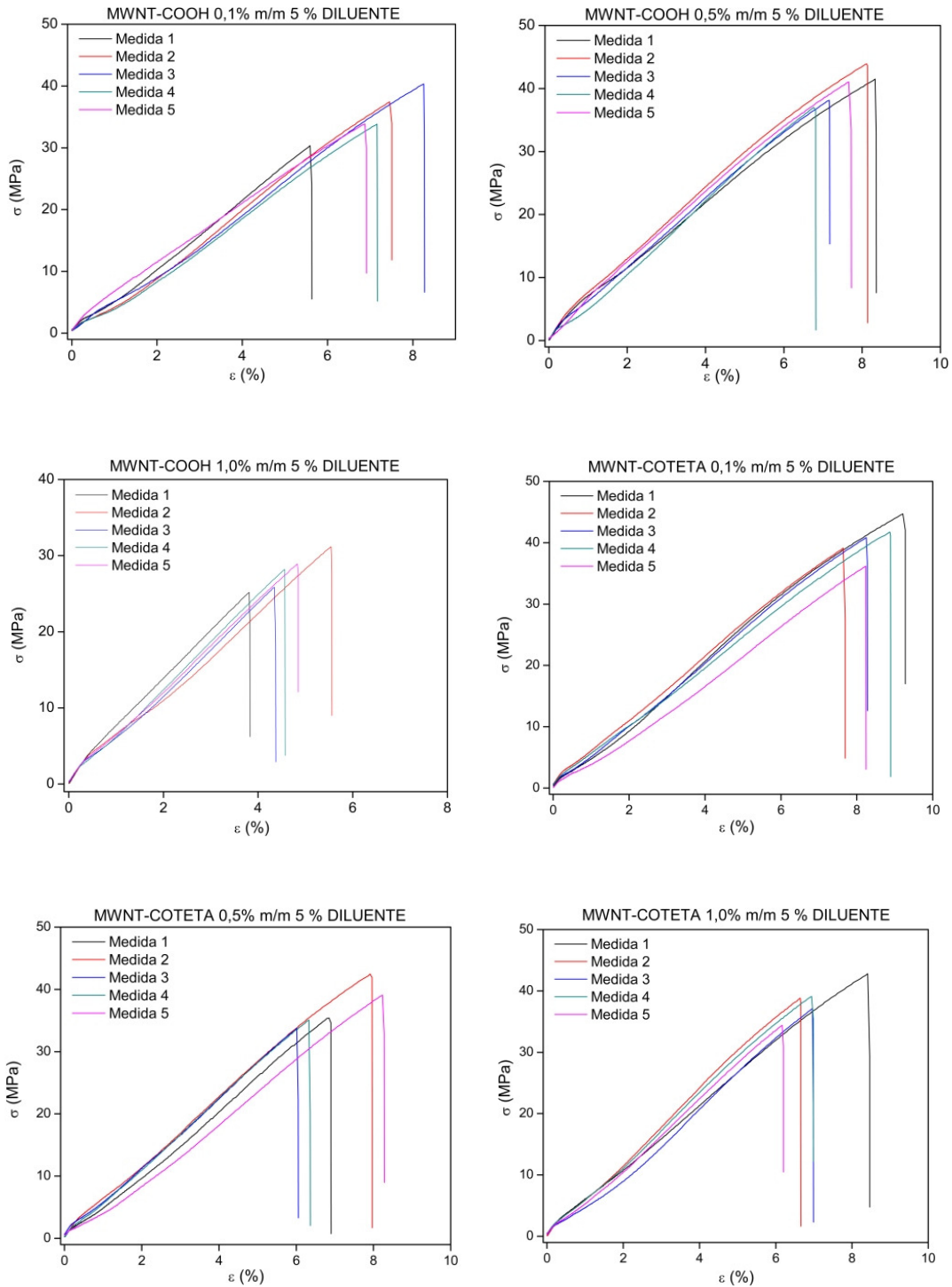


## D.5 – Tração – Nanocompósitos 0% de diluente





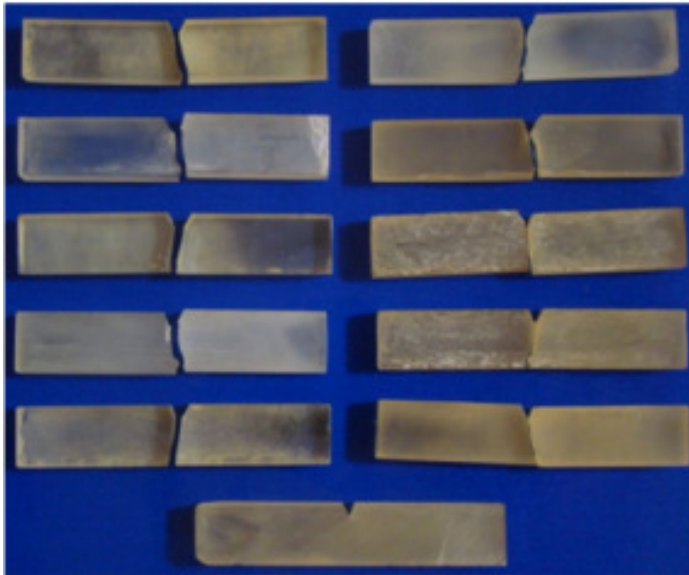
## D.6 – Tração – Nanocompósitos 5% de diluente



## D.7 – Imagens dos corpos de prova

### Sistema epóxi

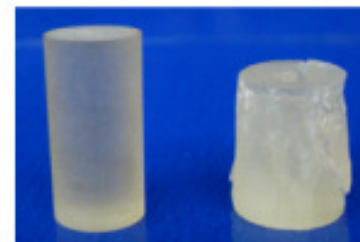
Impacto



Tração



Compressão – 0 % DER 736



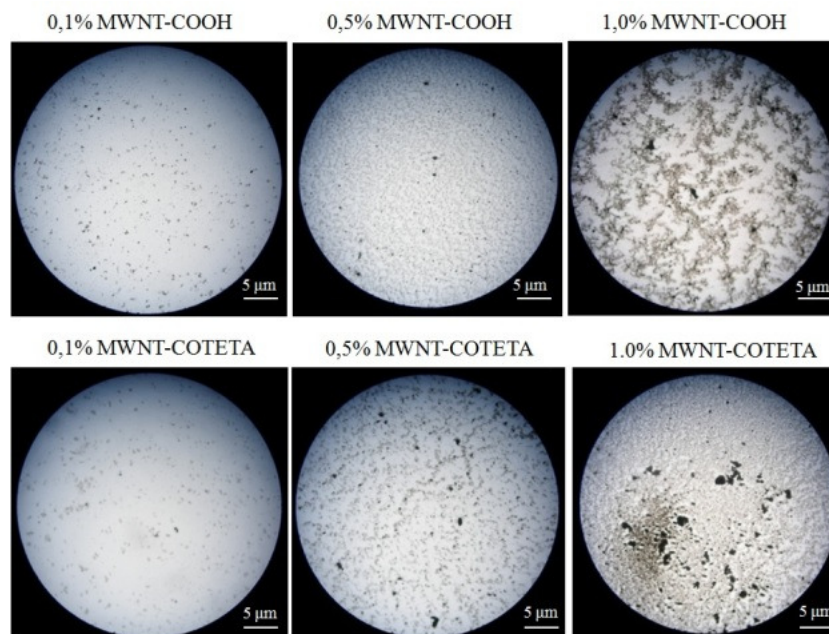
Compressão – 5 % DER 736

## Nanocompósitos



## Apêndice E – Imagens de microscopia óptica para os nanocompósitos

### E.1 – Nanocompósitos produzidos com 0% de diluente



### E.2 – Nanocompósitos produzidos com 5% de diluente

