

## EFEITO DE MWCNT E DE NANOFIBRAS DE PA6 EM PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ EPOXÍDICA

João P. F. Santos\*, Aline B. Silva, Rosario E. S. Bretas

*Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar – SP (joaopaulofsbrasil@hotmail.com)*

**Resumo**– O objetivo deste trabalho foi o de avaliar e comparar o efeito de dois tipos de nanoreforços em propriedades mecânicas de uma matriz epoxídica. Os nanoreforços foram: nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e nanofibras eletrofiadas de PA6 (NFE). Os valores de módulo de elasticidade dos nanocompósitos obtidos foram comparados aos valores preditos pelos modelos de Halpin-Tsai (para os MWCNT) e da Regra da Mistura (para as NFE). Os resultados mostraram que, para os nanocompósitos carregados com NFE, os valores de módulo obtidos experimentalmente se aproximaram muito mais daqueles preditos pelo modelo teórico. Além disso, a introdução de NFE na matriz epoxídica não ocasionou reduções significativas na deformação na ruptura e na tenacidade (área sob a curva tensão em função da deformação), ao contrário do que foi verificado para os MWCNT. A análise morfológica sugeriu que a pobre dispersão dos MWCNT, à medida que a sua concentração aumentou na matriz de epóxi, foi o fator responsável pelo desvio em relação ao modelo e pela queda de tenacidade, o que não se verificou no caso das NFE.

**Palavras-chave:** *Nanocompósitos poliméricos, MWCNT, eletrofição, modelo de Halpin-Tsai, Regra da mistura.*

### Introdução

Nanocompósitos poliméricos pertencem a uma nova classe de materiais compósitos reforçados com fibras ou partículas que possuem pelo menos uma das dimensões na ordem de nanômetros. As dimensões nanométricas dos reforços fazem com que a interação interfacial entre as fases seja mais acentuada, o que pode resultar em uma melhoria geral das propriedades em relação aos materiais convencionais [1].

Nanocompósitos de matriz epoxídica modificados com MWCNT podem exibir extraordinárias propriedades mecânicas devido à elevada resistência e rigidez desta forma alotrópica do carbono [2]. A mesma área superficial elevada exibida pelos MWCNT, que pode tornar mais acentuadas as interações com as matrizes poliméricas, também é responsável por uma forte tendência de aglomeração provocada pelas interações de Van der Waals entre as superfícies. O resultado é o de que as propriedades reais são, na maioria das vezes, bastante inferiores às potenciais, preditas por modelos teóricos [3]. Para a previsão do módulo de elasticidade de nanocompósitos de epóxi/MWCNT diversos autores têm utilizado o modelo de Halpin-Tsai modificado. O modelo assume uma dispersão uniforme e uma adesão interfacial perfeita entre a matriz epoxídica e os MWCNT. Desta maneira, para um melhor desempenho mecânico, a dispersão uniforme e a adesão interfacial aparecem como fatores chave, o que tem sido um dos grandes desafios de engenharia de nanomateriais ao longo dos últimos anos [4].

Nanofibras fabricadas por eletrofição são consideradas como promissores candidatos para reforçamento em nanocompósitos de matriz epoxídica. Elas são contínuas, fibras longas e mostram uma excelente razão de aspecto, já que apresentam comprimentos da ordem de centímetros e diâmetros da ordem de nanômetros. Apresentam um número significativamente menor de bordas que atuariam como pontos concentradores de tensão. A alta razão de estiramento (estimada da ordem de  $10^5 s^{-1}$ ) e a elevada alongação do jato, durante o processo de obtenção (a eletrofição), conferem uma espontânea orientação das cadeias macromoleculares ao longo da direção das fibras, o que pode levar a um grande aumento de módulo e de tensão de ruptura de cada fibra formada. Nanofibras apresentam elevada razão entre área e volume, que é o fator chave para melhoria da adesão interfacial que resulta em uma eficiente transferência de tensão da matriz para as fibras. Além disso, através do processo de eletrofição, as nanofibras já são obtidas na forma de mantas não tecidas, com uma estrutura entrelaçada e com elevada fração de vazios, o que as tornam propícias à impregnação com resina epoxídica, de baixa viscosidade na pré-cura, para formar nanocompósitos com boas propriedades mecânicas após a cura. Neste caso, a partir de uma simples moldagem por compressão, a resina epoxídica apenas preenche os vazios da estrutura das mantas de nanofibras. Não há a necessidade de quebra de aglomerados e de dispersão, como ocorre para os MWCNT. Além disso, não há riscos de reaglomeração. Por serem fibras contínuas na matriz epoxídica e com todas as características citadas anteriormente, o módulo de nanocompósitos de epóxi com nanofibras eletrofiadas (na direção paralela às nanofibras) pode ser predito teoricamente pelo modelo da Regra da Mistura [5,6]. Nanofibras eletrofiadas da poliamida 6 (NFE) podem ser facilmente obtidas. As condições para eletrofição já foram bem

conhecidas e estabelecidas em trabalhos anteriores. Além disso, a PA6 é um termoplástico de engenharia com elevada cristalinidade, alta resistência mecânica, elevada tenacidade e compatível com epóxi [7].

## Parte Experimental

### Materiais

Ácidos Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), nítrico (HNO<sub>3</sub>) e fórmico (H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), adquiridos da Synth Lab; MWCNT de L/D entre 5 e 15µm, adquiridos da Nanocyl Co. Ltd; Poliamida 6 Technyl 402C na forma de grãos, fornecida pela Solvay Plastics; Resina epóxi diglicidil éter do Bisfenol A (DGEBA) e trietileno tetramina (TETA).

### Métodos

- *Funcionalização dos MWCNT para inserção de grupamentos carboxílicos*: Uma mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>, na proporção (3:1 v/v) foi preparada, os MWCNT foram a ela adicionados e a solução resultante foi submetida à agitação por ultrassom por 5 horas [8]. Posteriormente, os MWCNT foram lavados com água, filtrados e secos em estufa.

- *Eletrofiação*: Foram preparadas soluções de PA6 em ácido fórmico a 80° C sob agitação magnética. A concentração final de PA6 na solução foi de 0.19 g/ml. O sistema de eletrofiação utilizado foi descrito em detalhes em um trabalho anterior [9]. A distância entre a agulha e o coletor foi de 7 cm, a voltagem aplicada 30 kV, a velocidade de bombeamento da solução 0,01ml/min e a velocidade de rotação do coletor 2000 rpm.

- *Nanocompósitos Epóxi/MWCNT*: Os MWCNT foram dispersos na resina epóxi DGEBA através de agitação ultrassônica por um tempo de 30 minutos. Posteriormente, foi adicionado o agente de cura TETA. A mistura resultante foi submetida à agitação ultrassônica e mecânica por mais 10 minutos e então vertida em moldes de silicone com as dimensões dos corpos de prova para ensaio mecânico. Os moldes foram colocados em estufa à vácuo a 60°C por 6 horas para a cura das amostras. Foram produzidos nanocompósitos com 0%, 0.25%, 0.5%, 1.0% e 2.5 % (v/v) de MWCNT em epóxi.

- *Nanocompósitos Epóxi/NFE*: A resina epoxídica foi impregnada de forma alternada com as mantas tratadas para formar os nanocompósitos. Foram produzidos nanocompósitos com 0%, 3%, 7% e 15% (v/v) de NFE em epóxi. A cura foi realizada a 60°C por 6 horas sob vácuo e pressão de 5kPa.

- *Caracterização*: Os ensaios mecânicos de tração foram realizados utilizando uma máquina de ensaios Instron, modelo 5569, com célula de carga de 500N, à temperatura ambiente, segundo a norma ASTM D-882. Foram caracterizadas as propriedades de tensão de ruptura, módulo elástico (calculado na região de 0,05 a 0,5% de deformação), deformação na ruptura e tenacidade. A taxa de carregamento foi de 0,5N/mim. A morfologia dos MWCNT, das NFE e dos nanocompósitos obtidos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) utilizando os microscópios MEV-FEG FEI Magellan 400L e CM120, da Philips operando em 120 kV, respectivamente.

## Resultados e Discussão

A figura 1 mostra as curvas de tensão em função da deformação obtidas através dos ensaios de tração uniaxial. A tabela 1 mostra os valores de módulo elástico (E), de tensão na ruptura ( $\sigma_r$ ), de deformação na ruptura ( $\epsilon_r$ ) e de tenacidade dos nanocompósitos (área sob as curvas), todos obtidos e calculados a partir das curvas apresentadas. Analisando-se os dados pôde-se identificar que, no caso dos MWCNT, uma fração de 2,5% (v/v) resultou em um aumento de 26% no módulo e de 19% na resistência na ruptura. Contudo, verificou-se uma acentuada queda na deformação na ruptura (71%) e na tenacidade (69%). Para os nanocompósitos de epóxi com NFE, a adição de uma fração de 15% (v/v) resultou em um aumento de 6% no módulo e de 7% na resistência à ruptura. Contudo, neste caso, diferentemente do que ocorreu para os MWCNT, a deformação na ruptura e a tenacidade ficaram praticamente constantes e não caíram com o aumento da fração de nanocarga.

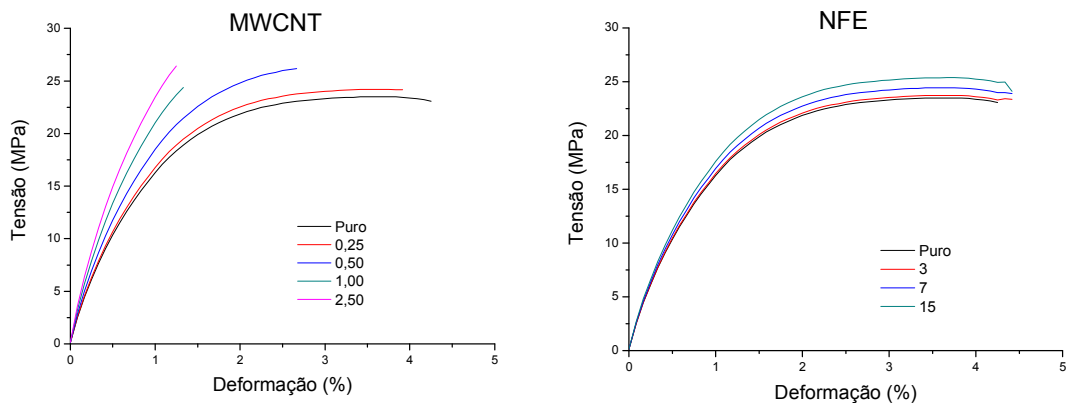


Fig. 1 - Curvas de tensão em função da deformação obtidas para os nanocompósitos.

Tabela 1 – Módulo elástico (E), tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ), deformação de ruptura ( $\epsilon_r$ ) e tenacidade dos nanocompósitos.

Amostra	E (GPa)	$\sigma_r$ (MPa)	$\epsilon_r$ (%)	Tenacidade (MJ/m <sup>3</sup> )
Puro	1,9 ± 0,0	22,1 ± 1,8	4,2 ± 0,7	0,81 ± 0,02
0,25MWCNT	2,0 ± 0,1	24,2 ± 2,5	3,9 ± 0,5	0,75 ± 0,04
0,5 MWCNT	2,2 ± 0,2	26,2 ± 1,7	2,7 ± 0,5	0,58 ± 0,02
1,0 MWCNT	2,3 ± 0,2	24,4 ± 2,2	1,3 ± 0,3	0,47 ± 0,01
2,5 MWCNT	2,4 ± 0,1	26,4 ± 3,1	1,2 ± 0,3	0,25 ± 0,03
3 NFE	1,9 ± 0,0	23,4 ± 3,2	4,4 ± 0,4	0,86 ± 0,01
7 NFE	2,0 ± 0,0	24,0 ± 2,1	4,4 ± 0,3	0,88 ± 0,02
15 NFE	2,1 ± 0,0	25,1 ± 2,7	4,2 ± 0,3	0,87 ± 0,01

A tabela 2 mostra os resultados experimentais obtidos para o módulo em função da fração de nanocargas e os valores teóricos calculados com base nos modelo de Halpin-Tsai (para os nanocompósitos carregados com MWCNT) e da Regra da Mistura (para os nanocompósitos carregados com NFE). As equações para estes modelos e o cálculo de todos os parâmetros para a utilização destas equações estão reportados em trabalhos anteriores [4, 5, 7, 10]. A figura 2 mostra os gráficos obtidos a partir dos dados da tabela 2. Nota-se claramente que o aumento da fração de MWCNT levou a um aumento dos valores experimentais de E muito menor do que aquele previsto pelo modelo de Halpin-Tsai. A tabela mostra que, a medida que a fração de MWCNT aumentou na matriz de epóxi, a porcentagem de desvio (%desvio) do valor teórico em relação ao real aumentou significativamente, chegando num valor de 180% de desvio para 2,5% de MWCNT. Já para os nanocompósitos carregados com NFE os valores experimentais estão muito mais próximos dos valores previstos pela regra da mistura e não houve aumento do desvio com o aumento da fração de NFE.

Tabela 2 - Valores de E em função da fração volumétrica de nanocargas previstos pelos modelos, obtidos experimentalmente e % de desvio entre estes dois valores.

Amostra	E	E	% Desvio
	modelo (GPa)	experimental (GPa)	
Puro	1,92	1,92	0
0,25MWCNT	2,36	1,96	20
0,5 MWCNT	2,84	2,22	28
1,0 MWCNT	3,78	2,28	86
2,5 MWCNT	6,64	2,37	180
3 NFE	1,93	1,92	1
7 NFE	1,97	1,95	1
15 NFE	2,05	2,03	1

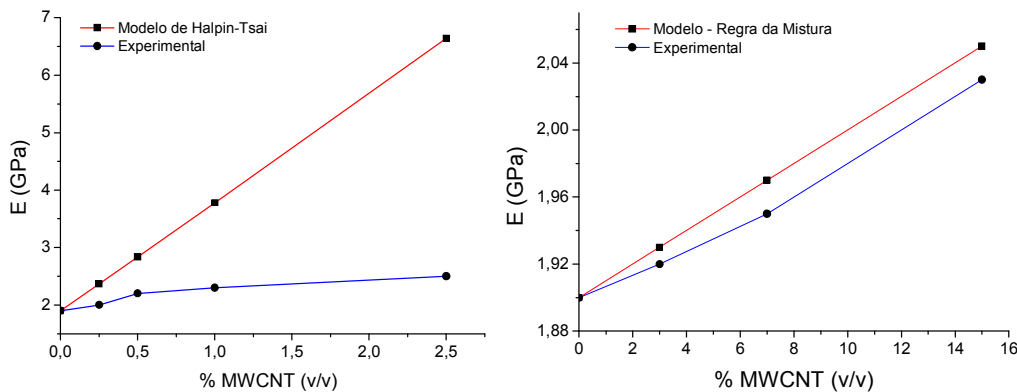


Fig. 2 – Curvas teóricas e experimentais de E em função da fração volumétrica de MWCNT e de NFE.

O modelo de Halpin-Tsai assume uma dispersão uniforme dos MWCNT ao longo da matriz e uma adesão interfacial perfeita entre carga e matriz. Como a interface é praticamente a mesma para todas as amostras, a formação de aglomerados é o possível fator que explica o aumento da %desvio. Com o aumento da concentração de MWCNT torna-se mais difícil dispersar os aglomerados. Além disso, o maior teor de MWCNT na matriz facilita o processo de reaglomeração entre o tempo de fim da sonicação até o ponto de gel da reação de cura. Estes fatores criam um grande desvio em relação ao modelo a medida que a fração de MWCNT aumenta na matriz. As micrografias mostradas na figura 3 corroboram com os ensaios mecânicos e confirmam a presença de grandes aglomerados de MWCNT. Na micrografia (A) são mostrados MWCNT antes de serem incorporados no epóxi. (B) e (C) são micrografias da seção de fratura dos nanocompósitos de epóxi com 2,5%MWCNT (v/v). É possível ver nas micrografias regiões onde os

MWCNT estão bem dispersos, mas também podem ser observadas regiões, como a mostrada pela micrografia (C), na qual aparecem aglomerados de MWCNT. A micrografia (D) mostra as NFE antes de serem impregnadas pela resina epóxi. A micrografia (E) é a micrografia da seção de fratura de uma amostra do nanocompósito de epóxi com 15% (v/v) de NFE. Através da micrografia foi possível observar que as mantas de nanofibras foram adequadamente incorporadas em meio a matriz epoxídica, ou seja, a resina epoxídica, de baixa viscosidade, preencheu os vazios de uma estrutura que não apresenta problemas de aglomeração.

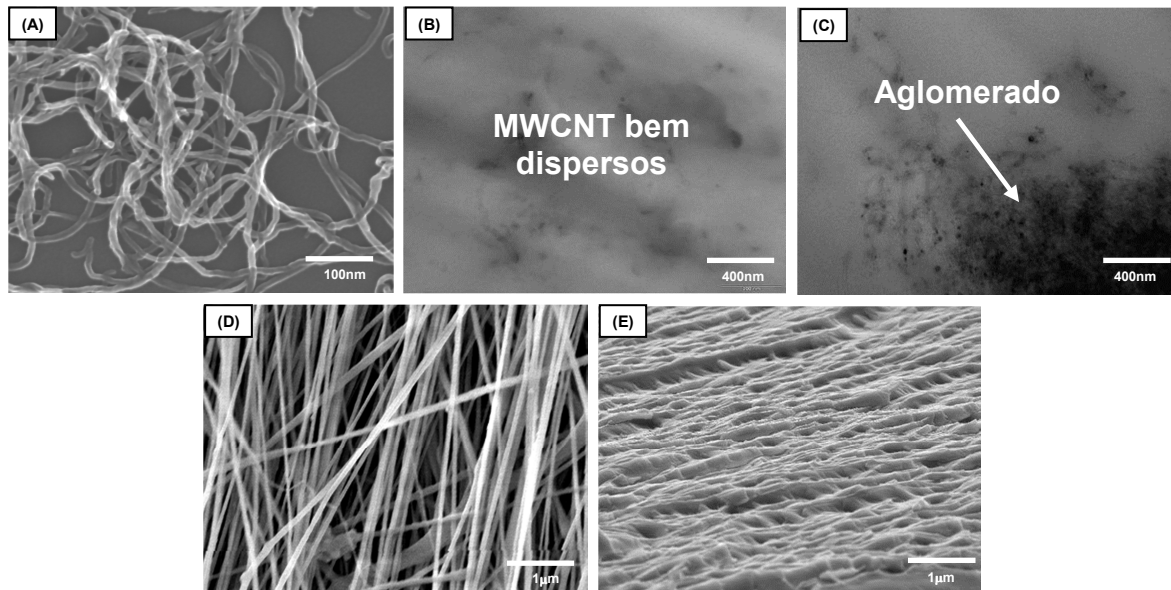


Fig. 3 - Micrografias obtidas por MEV (A, D e E) e por MET (B e C) dos MWCNT (A), dos nanocompósitos epóxi/MWCNT (B e C), das NFE (D) e dos nanocompósitos Epóxi/NFE (E). Aumentos de 200.000x (A) e de 50.000x (B e C e D).

## Conclusão

A utilização de mantas de nanofibras como agentes de reforço de matrizes epoxídicas mostrou-se como uma alternativa bastante promissora, visto que os valores de módulo obtidos experimentalmente se aproximaram bastante daqueles preditos pelo modelo teórico. Para os MWCNT, pelo contrário, observaram-se grandes desvios dos valores experimentais em relação ao modelo de Halpin Tsai com o aumento da fração de MWCNT na matriz de epóxi. Além disso, a introdução de NFE na matriz epoxídica não ocasionou reduções significativas na deformação na ruptura e na tenacidade, ao contrário do que foi verificado para os MWCNT. A análise morfológica sugeriu que a pobre dispersão dos MWCNT, à medida que a sua concentração aumentou na matriz de epóxi, foi o fator responsável pelo desvio em relação ao modelo e pela queda de tenacidade, o que não se verificou no caso das NFE.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, a CAPES e ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

## Referências

1. J. H. Koo, *Polymer Nanocomposites*, New York: McGraw-Hill, 2006.
2. M. S. Dresselhaus; R. Saito *Carbon*, 1995, 33, 883-891.
3. W. Bauhofer; J. Z. Kovacs *Comp. Sc. Tech.* 2009, 69, 1486-1498.
4. J. C. Halpin *Polym. Eng. Sc.*, 1976, 16, 5.
5. A. Zucchellia; M. L. Focareteb; C. Gualandib; S. Ramakrishna *Polym. Adv. Technol.*, 2011, 22, 339-349.
6. A. M. Huang *Composites Science and Technology*, 2003, 63, 2223-2253.
7. A. B. Silva, Tese de Doutorado, UFSCar, São Carlos, 2013.
8. A. G. S. filho; S. B. Fagan *Quim. Nova*, 2007, 30, 1695-1703.
9. L.M.M. Costa; R.E.S. Bretas; R. Gregorio *Mat. Sc. App*, 2010, 1, 246-251.
10. J.P.F. Santos, Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, 2013.