

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais

PPGE3M

**SILANIZAÇÃO DE CARGAS CARBONÁCEAS PARA TENACIFICAÇÃO DE  
RESINAS EPOXÍDICAS EM COMBINAÇÃO A COPOLÍMEROS-BLOCO**

ALESSANDRA LAVORATTI

Tese para Obtenção do Título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre  
2019

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais

PPGE3M

**SILANIZAÇÃO DE CARGAS CARBONÁCEAS PARA TENACIFICAÇÃO DE  
RESINAS EPOXÍDICAS EM COMBINAÇÃO A COPOLÍMEROS-BLOCO**

ALESSANDRA LAVORATTI

Tese realizada no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M – em colaboração com o Laboratório de Materiais Poliméricos da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2019

ALESSANDRA LAVORATTI

**SILANIZAÇÃO DE CARGAS CARBONÁCEAS PARA TENACIFICAÇÃO DE  
RESINAS EPOXÍDICAS EM COMBINAÇÃO A COPOLÍMEROS-BLOCO**

Essa tese foi julgada adequada visando o Título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Co-orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera (UCS)

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Guilhermino José Macêdo Fechine  
(Universidade Presbiteriana Mackenzie)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Daiane Romanzini  
(Instituto Federal do Rio Grande do Sul)

---

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker  
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

---

Prof. Dr. Afonso Reguly  
Coordenador do PPGE3M

## **ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS**

Artigo 1:

LAVORATTI, A.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Mechanical and dynamic-mechanical properties of silane-treated graphite nanoplatelet/epoxy composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, p. 46724, 2018.

Artigo 2:

LAVORATTI, A.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Mechanical and dynamic-mechanical properties of silanized graphene oxide/epoxy composites. **Journal of Polymer Research**, v. 26, p. 140, 2019.

## **TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS**

LAVORATTI, A.; ZATTERA, A. J. ; AMICO, S. C. INFLUENCE OF SILANE TREATMENTS ON THE PROPERTIES OF GRAPHITE NANOPATELET/EPOXY NANOCOMPOSITES. In: Brazilian Conference on Composite Materials, 2018, Rio de Janeiro. Proceedings of the 4th Brazilian Conference on Composite Materials, 2018. p. 689.

LAVORATTI, A.; ZATTERA, ADEMIR J. ; AMICO, SANDRO C. Modificação de nanoplaquetas de grafeno com agentes de acoplamento silano para aplicação em nanocompósitos. In: 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017, Águas de Lindóia. 14 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017.

LAVORATTI, A.; ZATTERA, ADEMIR J. ; AMICO, SANDRO C. Efeitos da dispersão nas propriedades dinâmico-mecânicas de nanocompósitos epóxi/nanoplaquetas de grafeno.. In: 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017, Águas de Lindóia. 14 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017.

## AGRADECIMENTOS

Ao orientador, professor Dr. Sandro Campos Amico, pela orientação, apoio e auxílio indispensável na realização deste trabalho. Ao co-orientador, professor Dr. Ademir José Zattera, pela co-orientação e acompanhamento na construção deste trabalho.

Aos técnicos do Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies – UFRGS pela realização das análises de XPS. À colega e amiga Bruna Fenner pelo auxílio na realização das análises de Espectroscopia Raman.

Aos colegas do LPOL e do PGEPROTEC da UCS pelos momentos de descontração e amizade. Aos colegas do GCOMP pelas valiosas contribuições nos seminários que possibilitaram o crescimento desse trabalho, e por todo auxílio que me foi dado sempre que precisei de algo, sejam análises ou amostras.

Aos técnicos do LPOL, Jorge Gomes, Baltasar Dutra, Damiani Budke e Aline Gehlen por todo auxílio na realização das análises e nas etapas de processamento quando cabível, e, principalmente, por dispor de seu tempo, espaço e paciência para o auxílio no desenvolvimento técnicas de caracterização diferentes daquelas realizadas no LPOL.

Aos amigos de almoço e de sala, Lílian Rossa Beltrami, Mateus Beltrami, Rosiana Boniatti Casagrande e Marielen Longhi, pela amizade, pelos momentos de descontração, e pelo auxílio e conselhos que me foram dados durante a realização deste trabalho, seja na parte escrita ou auxiliando as dúvidas nas análises. Construímos nossa amizade durante o doutorado, e espero que durem muitos anos mais.

Aos amigos que sempre caminharam junto comigo desde a graduação, há onze anos: Fabrício Ferrarini, Perci Homrich e Camila Baldin. Mesmo distantes, os momentos de descontração, os encontros quando possível, as longas conversas e a amizade incondicional fizeram dessa caminhada, principalmente no doutorado, um caminho mais tranquilo.

À minha família, em especial à minha mãe, Márcia, que me incentivou, me apoiou e sempre ficou do meu lado não só durante o doutorado, mas durante toda a minha jornada acadêmica.

À CAPES pela concessão da bolsa e fomento à minha pesquisa.

A todos que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Compósitos de resinas epoxídicas são utilizados para aplicações estruturais, porém a fragilidade dessas resinas é uma desvantagem devido à sua alta densidade de ligações cruzadas. A tenacificação dessas resinas pode ser feita com o uso de aditivos tais como borrachas líquidas ou copolímeros-bloco. Entretanto, esses aditivos podem reduzir a temperatura de transição vítrea dessas resinas. Nesse contexto, nanocargas carbonáceas tais como as nanoplaquetas de grafite (NPG<sub>r</sub>) e óxido de grafeno (OG) podem aumentar a resistência mecânica e tenacidade das resinas epoxídicas sem comprometer as propriedades térmicas. Além disso, a funcionalização dessas nanocargas com silanos facilita a dispersão e promove a adesão das cargas à matriz, melhorando as propriedades mecânicas. Assim, o objetivo deste estudo é modificar NPG<sub>r</sub> e OG com silanos 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS), e avaliar a influência do tipo, da quantidade de nanocarga, do tratamento superficial, e do efeito sinérgico com copolímeros-bloco do tipo poli(etileno óxido)-b-poli(propileno óxido)-b-poli(etileno óxido) (EPE) no comportamento de cura, e nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos. As nanocargas foram dispersas em resina epoxídica em concentrações variando de 0,1% a 1% (%m) por sonificação, O EPE foi adicionado na concentração de 5% (%m), e os compósitos foram moldados por *casting*. Ensaios de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, espectroscopia Raman e difração de raios X (DRX) foram utilizados para caracterizar as nanocargas. Os compósitos foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial, DRX, análise dinâmico-mecânica, ensaios de tração e de impacto Izod e tenacidade à fratura, e microscopia eletrônica de varredura. As NPG<sub>r</sub> e o OG foram funcionalizados mais efetivamente com o silano APTES. Para as NPG<sub>r</sub>, as melhores propriedades mecânicas foram atingidas com um percentual de 0,25% de carga em resina. A incorporação de 0,1% de OG tratado com APTES aumentou a tenacidade à fratura em relação à resina pura. Os efeitos sinérgicos do EPE com as NPG<sub>r</sub> e com o OG, com e sem APTES, foram avaliados, e a melhor combinação foi encontrada para o compósito com EPE e 0,1% de OG, aumentando a tenacidade à fratura em 33% em relação à resina pura, e evidenciando que o copolímero-bloco utilizado pode ser um agente de acoplamento.

**Palavras-chave:** resinas epoxídicas, nanoplaquetas de grafite, óxido de grafeno, copolímeros-bloco, silanos, compósitos.

## ABSTRACT

Epoxy resin composites are used for structural applications, but the fragility of these resins due to a highly cross-linked network is a disadvantage. The toughening of these resins can be achieved with additives such as liquid rubbers or block copolymers. However, these additives reduce the glass transition temperature of epoxy resins. In this context, carbonaceous fillers such as graphite nanoplatelets (GrNP) and graphene oxide (GO) can be used to increase the mechanical resistance and the toughness of epoxy resins without compromising their excellent thermal properties. Moreover, the functionalization of these fillers with silanes increases the dispersion and promotes better adhesion at the interface. The aim of this study is to modify GrNP and GO with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GPTMS), and to evaluate the influence of the carbonaceous filler type, the amount of filler, the surface treatment, and the synergistic effect of the combination of these fillers with poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide) (EPE) block-copolymer on the curing behavior, and on the mechanical and dynamic-mechanical properties of the composites. The nanofillers were added to the resin in concentrations of 0.1% - 1% (%wt) by sonication. 5 wt% EPE was subsequently added, and the composite were molded by casting. Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the carbonaceous fillers. The composites were evaluated by differential scanning calorimetry, XRD, dynamic-mechanical analysis, tensile, impact and fracture toughness testing, and scanning electron microscopy. APTES functionalization was more effective for GrNP and GO. For GrNP, the best mechanical properties were obtained at 0.25 wt% filler content. The incorporation of 0.1 wt% APTES-GO increased the fracture toughness in comparison to the neat resin. The synergistic effects of EPE with GrNP and GO, with and without APTES treatment, were evaluated. The best combination was found for EPE with 0.1 wt% GO, increasing the fracture toughness by 33% in comparison to the neat resin, also showing that the block copolymer can be used as a coupling agent.

**Keywords:** epoxy resins, graphite nanoplatelets, graphene oxide, block-copolymers, silanes, composites.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS</b> .....	16
2.1 Objetivos específicos.....	16
2.2 Estrutura da tese.....	16
<b>CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
3.1 Resinas epoxídicas .....	18
3.2. Copolímeros-bloco .....	24
3.3 Hibridização de cargas com tenacificantes em resinas epoxídicas.....	28
3.4 Grafeno .....	30
3.5 Óxido de grafeno.....	32
3.5.1 Mecanismo de formação do óxido de grafeno .....	32
3.5.2 Estrutura do óxido de grafeno .....	36
3.6 Nanoplaquetas de grafite .....	38
3.7 Modificação de estruturas de grafeno com silanos.....	41
<b>CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	47
4.1 Materiais.....	47
4.2 Métodos .....	48
4.2.1. Modificação das NPGr e do OG com silanos.....	50
4.2.2 Incorporação das cargas à resina epoxídica.....	52
4.2.3 Incorporação do copolímero-bloco em resina epoxídica.....	53
4.2.4 Moldagem dos compósitos .....	53
4.3 Caracterização das NPGr, do OG e dos compósitos .....	54
<b>CAPÍTULO 5 - PROPRIEDADES MECÂNICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE NANOPLAQUETAS DE GRAFITE SILANIZADAS E RESINA EPOXÍDICA</b> .....	59
5. 1 Caracterização da NPGr, NPGr-G e NPGr-A.....	59
5. 2 Influência das NPGr na viscosidade, comportamento de cura e dispersão das amostras .....	65
5.3 Análise dinâmico-mecânica dos compósitos.....	70
5.4 Propriedades mecânicas dos compósitos NPGr/resina epoxídica .....	73
5.5 Conclusões parciais .....	77
<b>CAPÍTULO 6 - PROPRIEDADES MECÂNICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO SILANIZADO E RESINA EPOXÍDICA</b> .....	78
6.1 Caracterização do OG e OG-A.....	78

<b>6.2</b>	<b>Influência do OG na viscosidade, comportamento de cura e dispersão das amostras .....</b>	<b>83</b>
<b>6.3</b>	<b>Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos OG/resina epoxídica.....</b>	<b>87</b>
<b>6.4</b>	<b>Propriedades mecânicas dos compósitos OG/resina epoxídica .....</b>	<b>89</b>
<b>6.5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>93</b>
	<b>CAPÍTULO 7 - EFEITOS SINERGÍSTICOS DA ADIÇÃO DE UM COPOLÍMERO TRIBLOCO E DE CARGAS CARBONÁCEAS EM RESINAS EPOXÍDICAS.....</b>	<b>95</b>
<b>7.1</b>	<b>Viscosidade, comportamento de cura e dispersão das amostras com EPE.....</b>	<b>95</b>
<b>7.2</b>	<b>Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos EPE/NPGr e EPE/OG.....</b>	<b>100</b>
<b>7.3</b>	<b>Propriedades mecânicas dos compósitos EPE/NPGr e EPE/OG .....</b>	<b>102</b>
<b>7.4</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>107</b>
	<b>CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES GERAIS.....</b>	<b>108</b>
	<b>CAPÍTULO 9 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>110</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>111</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> - Estrutura da resina epoxídica diglicidil-éter de bisfenol-A (DGEBA).....	18
<b>Figura 3.2</b> - Reações de cura propostas para resinas epoxídicas DGEBA com endurecedores amina. ....	19
<b>Figura 3.3</b> - Mecanismo de cura proposto para resinas epoxídicas DGEBA na presença de aminas. ....	20
<b>Figura 3.4</b> - Modificação de Fedtke & Domaratus para o mecanismo de cura das resinas epoxídicas. ....	21
<b>Figura 3.5</b> – Reação de abertura do anel epoxídico proposta para resinas epoxídicas DGEBA na presença de grupos hidroxila. ....	22
<b>Figura 3.6</b> - Estrutura do copolímero-bloco EPE, onde x, y e z representam a quantidade de unidades repetidas de cada bloco. ....	24
<b>Figura 3.7</b> - Mecanismo de formação de microestruturas em resina poliéster (RP) com EPE: (a) sistema não-reativo antes e após a adição de EPE; (b) morfologia dos compósitos RP/EPE após a cura e aumento do teor de EPE.. ....	25
<b>Figura 3.8</b> - Mecanismo proposto para o efeito sinérgico do EPE com celulose microfibrilada em resina poliéster (RP). ....	27
<b>Figura 3.9</b> - Mecanismo proposto para a adsorção de diferentes tipos de EPE na superfície de óxido de grafeno em solução aquosa: em azul estão representados os blocos epoxifílicos PEO; em vermelho, os blocos epoxifóbicos PPO. ....	28
<b>Figura 3.10</b> - Representação esquemática dos mecanismos de tenacificação em resina epoxídica reforçadas por óxido de grafeno e partículas de borracha: (a) apenas grafeno; (b) apenas nanopartículas de borracha; (c) nanocompósito híbrido grafeno/borracha. ....	29
<b>Figura 3.11</b> - Representação esquemática da estrutura da folha monoatômica de grafeno, 2-D (a), e seus alótropos: fulerenos, 0-D (b); nanotubos de carbono, 1-D (c); e grafite ou grafeno 3-D, com camadas empilhadas (d). ....	31
<b>Figura 3.12</b> - Primeiro estágio de formação de CIG: micrografia do grafite (detalhe) e início da intercalação do $H_2SO_4/HSO_4^-$ nas galerias do grafite; e flocos de CIG resultantes do estágio 1 (detalhe) e final da intercalação do $H_2SO_4/HSO_4^-$ (em azul) nas galerias do grafite. ....	33
<b>Figura 3.13</b> - Segundo estágio de formação do OG: micrografia do CIG (detalhe) e início da intercalação do agente oxidante (em vermelho) nas galerias do grafite, substituindo o $H_2SO_4/HSO_4^-$ . ....	34
<b>Figura 3.14</b> - Delaminação e esfoliação do OG em meio aquoso. ....	35
<b>Figura 3.15</b> - Modelos propostos para o óxido de grafeno. ....	37
<b>Figura 3.16</b> - Mecanismo de funcionalização dos silanos: (a) hidrólise; (b) autocondensação; (c) adsorção e (d) funcionalização. ....	42
<b>Figura 3.17</b> - Silanização proposta para o óxido de grafeno com APTES e GPTMS. ....	46
<b>Figura 4.1</b> - Montagem do experimento para obtenção do óxido de grafeno (OG) a partir do método de Hummers. ....	48
<b>Figura 4.2</b> – Etapa de formação do óxido de grafeno: (a) adição da suspensão em água destilada; (b) após a adição de peróxido de hidrogênio; e (c) e (d) detalhe da transição de coloração de marrom para amarelo-ouro em placa de Petri. ....	49
<b>Figura 4.3</b> - Lavagem do OG obtido: (a) detalhe do sobrenadante após centrifugação e (b) sobrenadante após teste com cloreto de bário, detalhando o precipitado branco. ....	50
<b>Figura 4.4</b> - Processamento dos compósitos NPG <sub>r</sub> /resina e OG/resina. ....	52

<b>Figura 4.5</b> - Moldagem dos compósitos. ....	54
<b>Figura 4.6</b> - Ensaio de tenacidade à fratura: (a) equipamento; (b) corpo de prova; (c) dimensões. ....	58
<b>Figura 5.1</b> - Espectro FTIR das amostras de NPGr, NPGr-G e NPGr-A. ....	60
<b>Figura 5.2</b> - Termogramas de TGA das amostras de NPGr, NPGr-G e NPGr-A. ....	60
<b>Figura 5.3</b> - Espectro Raman das amostras NPGr, NPGr-G e NPGr-A. ....	61
<b>Figura 5.4</b> - Espectro XPS geral das amostras de NPGr, NPGr-G e NPGr-A. ....	63
<b>Figura 5.5</b> - Difratoograma das amostras de NPGr, NPGr-G e NPGr-A. ....	64
<b>Figura 5.6</b> - Micrografias das amostras de (a) NPGr, (b) NPGr-G e (c) NPGr-A (70.000×). ....	65
<b>Figura 5.7</b> - Viscosidade complexa das misturas NPGr/resina epoxídica. ....	66
<b>Figura 5.8</b> - Termogramas de DSC para as amostras NPGr/resina epoxídica. ....	67
<b>Figura 5.9</b> - DRX dos compósitos pós-curados NPGr/resina epoxídica. ....	69
<b>Figura 5.10</b> - Módulo de armazenamento dos compósitos NPGr/resina epoxídica. ....	70
<b>Figura 5.11</b> - Fator de amortecimento (tan delta) dos compósitos NPGr/resina epoxídica. ....	71
<b>Figura 5.12</b> - Curvas tensão vs. deformação dos compósitos NPGr/resina epoxídica. ....	73
<b>Figura 5.13</b> - Resistência ao impacto (a) e tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) (b) dos compósitos NPGr/resina epoxídica. ....	75
<b>Figura 5.14</b> - Micrografias dos compósitos: (a) NPGr_0,10; (b) NPGr_0,25; (c) NPGr_0,50; (d) NPGr_1,0; (e) NPGr_0,25-G e (f) NPGr_0,25-A (50.000×). ....	76
<b>Figura 6.1</b> - Espectros FTIR das amostras de OG e OG-A. ....	79
<b>Figura 6.2</b> - Termogramas de TGA das amostras de OG e OG-A. ....	80
<b>Figura 6.3</b> - Espectros Raman das amostras de OG e OG-A. ....	81
<b>Figura 6.4</b> - Espectro XPS do OG e OG-A. ....	81
<b>Figura 6.5</b> - Espectro DRX das amostras de OG e OG-A. ....	82
<b>Figura 6.6</b> - Micrografias das amostras em pó de (a) OG e (b) OG-A (70.000×). ....	83
<b>Figura 6.7</b> - Viscosidade complexa das misturas OG/resina epoxídica antes da adição do endurecedor. ....	84
<b>Figura 6.8</b> - Termogramas de DSC das amostras OG/resina epoxídica. ....	84
<b>Figura 6.9</b> - Espectro DRX dos compósitos OG/resina epoxídica pós-curados. ....	87
<b>Figura 6.10</b> - Módulo de armazenamento dos compósitos OG/resina epoxídica. ....	88
<b>Figura 6.11</b> - Fator de amortecimento (tan delta) dos compósitos OG/resina epoxídica. ....	88
<b>Figura 6.12</b> - Curvas representativas tensão vs. deformação dos compósitos OG/resina epoxídica. ....	90
<b>Figura 6.13</b> - Resistência ao impacto (a) e tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) (b) dos compósitos OG/resina epoxídica. ....	91
<b>Figura 6.14</b> - Micrografias dos compósitos: OG-A_0,25 (a); OG_0,50 (b); OG-A_0,50 (5.000×) (c); e OG_0,25 (20.000×) (d). ....	93
<b>Figura 7.1</b> - Viscosidade complexa das misturas EPE/OG e EPE/NPGr com resina epoxídica. ....	96
<b>Figura 7.2</b> - Termogramas de DSC das EPE/NPGr e EPE/OG em resina epoxídica após adição do endurecedor. ....	97
<b>Figura 7.3</b> - Espectro DRX dos compósitos EPE/NPGr e EPE/OG pós-curados. ....	99
<b>Figura 7.4</b> - Módulo de armazenamento dos compósitos EPE/NPGr e EPE/OG. ....	100
<b>Figura 7.5</b> - Fator de amortecimento (tan delta) dos compósitos EPE/NPGr e EPE/OG. ....	101
<b>Figura 7.6</b> - Curvas representativas tensão vs. deformação dos compósitos EPE/NPGr e EPE/OG. ....	103

<b>Figura 7.7</b> – Resistência ao impacto (a) e tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) (b) dos compósitos EPE/NPGr e EPE/OG.....	104
<b>Figura 7.8</b> - Micrografias dos compósitos EP/EPE (5000×) (a), EP/EPE/OG (5000×) (b), EP/EPE/OG-A (5000×) (c), EP/EPE/NPGr (2000×) (d), EP/EPE/NPGr-A (2000×) (e).....	106

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Estruturas, funcionalidade e aplicação de silanos em matrizes poliméricas. ....	44
<b>Tabela 4.1</b> - Propriedades da resina epoxídica LY 1564. ....	47
<b>Tabela 5.1</b> - Temperatura de onset da cura ( $T_{onset}$ ); temperatura de pico ( $T_{pico}$ ), calor de reação, e densidade de ligação cruzada (CD) das amostras NPG <sub>r</sub> /resina epoxídica. ....	67
<b>Tabela 5.2</b> - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e altura de pico (a partir de tan delta) dos compósitos NPG <sub>r</sub> /resina epoxídica. ....	72
<b>Tabela 5.3</b> - Resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young dos compósitos NPG <sub>r</sub> /resina epoxídica. ....	73
<b>Tabela 6.1</b> - Temperatura de onset da cura ( $T_{onset}$ ), temperatura de pico ( $T_{pico}$ ), calor de reação e densidade de ligação cruzada (CD) das misturas OG/resina epoxídica. ....	85
<b>Tabela 6.2</b> - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e altura de pico de tan delta dos compósitos OG/resina epoxídica. ....	89
<b>Tabela 6.3</b> - Resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young dos compósitos OG/resina epoxídica. ....	91
<b>Tabela 7.1</b> - Temperatura de <i>onset</i> da cura ( $T_{onset}$ ), temperatura de pico ( $T_{pico}$ ), calor de reação e densidade de ligação cruzada (CD) das amostras EPE/NPG <sub>r</sub> e EPE/OG com resina epoxídica. ....	98
<b>Tabela 7.2</b> - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e altura de pico de tan delta dos compósitos EPE/NPG <sub>r</sub> e EPE/OG. ....	102
<b>Tabela 7.3</b> - Resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young dos compósitos EPE/NPG <sub>r</sub> e EPE/OG. ....	103

## CAPÍTULO 1

### 1 INTRODUÇÃO

Materiais compósitos já são amplamente utilizados em estruturas onde o peso aliado à resistência mecânica são fatores críticos, tais como aeronaves, artefatos espaciais, carros de corrida, dentre outros (KUPPUSAMY & TOMLINSON, 2016). Resinas termorrígidas, tais como as epoxídicas, são amplamente aplicadas em tintas, adesivos estruturais, microeletrônicos e como matriz em materiais compósitos para aplicações estruturais (KANG et al., 2017; KUPPUSAMY & TOMLINSON, 2016). No entanto, embora as resinas epoxídicas possuam boa resistência mecânica e rigidez, a alta densidade de ligações cruzadas faz com que esses materiais sejam frágeis, impactando negativamente em propriedades como tenacidade e absorção de impacto (PROLONGO et al., 2014; TIAN et al., 2016).

A tenacificação de resinas epoxídicas é uma tendência recente no processamento de compósitos. As propriedades de absorção de impacto dessas resinas podem ser melhoradas com a incorporação de polímeros termoplásticos, copolímeros-bloco, elastômeros (líquidos ou partículas), dentre outros (TIAN et al., 2016). Copolímeros líquidos, principalmente copolímeros tribloco como o poli(etileno óxido)-b-poli(propileno óxido)-b-poli(etileno óxido), chamado também de PEO-PPO-PEO ou EPE, quando misturados com resinas epoxídicas atuam por um mecanismo de separação de microfase, dando origem a microestruturas que podem tenacificar resinas epoxídicas (BUILES et al., 2012; BUILES et al., 2013b; PARAMESWARANPILLAI et al., 2017).

Com a modificação das resinas epoxídicas com copolímeros tribloco, por exemplo, a ductilidade e a tenacidade podem ser melhoradas. Porém, isso é geralmente acompanhado da redução significativa do módulo de elasticidade e da resistência mecânica, além da perda de propriedades termomecânicas (TIAN et al., 2016; AHMED et al., 2015; CAROLAN et al., 2016; QUAN & IVANKOVIC, 2015).

Nos últimos anos, as pesquisas vêm se concentrando na melhoria da tenacidade à fratura das resinas epoxídicas pela incorporação de cargas rígidas *e.g.* sílica, alumina, argilas, e cargas carbonáceas tais como óxido de grafeno e nanoplaquetas de grafite (WANG et al., 2016) em combinação com aditivos plastificantes. Assim, a hibridização de nanocargas carbonáceas com tenacificantes tais como copolímeros-bloco é uma alternativa inovadora na modificação de resinas epoxídicas, sendo ainda recentes os estudos relacionados aos efeitos sinérgicos dessas cargas.

Além disso, agentes de acoplamento silânicos tais como 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) e 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES) têm sido utilizados para tratar a superfície de nanocargas rígidas tais como óxido de grafeno e argilas, aumentando a adesão na interface com a matriz e aumentando a absorção de energia no impacto das resinas epoxídicas (LI et al., 2013).

Com base na literatura estudada, é possível observar que os trabalhos realizados sobre a incorporação de cargas elastoméricas, aditivos plastificantes, borrachas líquidas ou copolímeros são bem estabelecidos na tenacificação de resinas epoxídicas. Porém, a incorporação de nanoplaquetas de grafite ou óxido de grafeno para aumentar a tenacidade de resinas epoxídicas é recente, bem como os trabalhos que abordam soluções para facilitar a dispersão dessas nanocargas utilizando alguma forma de modificação superficial.

Assim, combinando-se essas opções de reforço aos copolímeros-bloco, pode-se alcançar um efeito sinérgico entre as cargas carbonáceas e o copolímero, aumentando a resistência ao impacto e a tenacidade, e comprometendo minimamente a rigidez e a resistência mecânica características das resinas epoxídicas.

Dessa forma, vê-se como alternativa viável a utilização de nanoplaquetas de grafite, devido às suas boas propriedades de tenacificação, facilidade de obtenção e alta razão de aspecto e área superficial, e de óxido de grafeno, devido ao número de grupos hidroxila presentes em sua superfície que pode possibilitar um maior grau de funcionalização com agentes de acoplamento silânicos, auxiliando na tenacificação e, possivelmente, na dispersão das cargas carbonáceas em resinas epoxídicas, sendo esse um dos diferenciais desse estudo.

Ao final, pretende-se utilizar uma determinada concentração de cargas carbonáceas, com e sem funcionalização, com copolímero-bloco EPE, e avaliar os efeitos sinérgicos da combinação dos componentes na tenacificação e nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos obtidos. As resinas epoxídicas modificadas poderão ser aplicadas futuramente em compósitos poliméricos estruturais fabricados por processos de moldagem líquida.

## **CAPÍTULO 2**

### **2 OBJETIVOS**

Tenacificar resinas epoxídicas sem comprometer suas propriedades térmicas e mecânicas, a partir da incorporação de cargas carbonáceas tais como nanoplaquetas de grafite e óxido de grafeno silanizadas em combinação a copolímeros-bloco, para aplicação em compósitos poliméricos.

#### **2.1 Objetivos específicos**

- Avaliar a morfologia e a funcionalização das nanoplaquetas de grafite e do óxido de grafeno com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) e 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES);
- Avaliar a influência da morfologia, do tratamento e da concentração de cargas carbonáceas na viscosidade, comportamento de cura, e propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos obtidos;
- Relacionar os resultados encontrados para os nanocompósitos NPG<sub>r</sub>/resina epoxídica e OG/resina epoxídica e, a partir da escolha da melhor concentração e melhor tratamento, incorporar as cargas carbonáceas à resina epoxídica com o copolímero tribloco, relacionando efeito sinérgico das cargas carbonáceas com e sem tratamento e do copolímero-bloco na viscosidade, no comportamento de cura da resina, e nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos obtidos.

#### **2.2 Estrutura da tese**

Os Capítulos 1 e 2 abordam a introdução e os objetivos da tese, respectivamente. O Capítulo 3 apresenta uma revisão bibliográfica referente à tenacificação de resinas epoxídicas, destacando-se como ocorrem as ligações cruzadas nessas resinas e os tipos de carga e aditivos utilizados para sua tenacificação. No mesmo capítulo, são apresentados exemplos de efeitos sinérgicos entre aditivos plastificantes e cargas rígidas na tenacificação dessas resinas. Em seguida, aborda-se o efeito de cargas carbonáceas – nanoplaquetas de grafite e óxido de grafeno

– e sua modificação com agentes de acoplamento silânicos para aumentar sua compatibilidade com resinas epoxídicas.

O Capítulo 4 apresenta a metodologia utilizada para obtenção e modificação do óxido de grafeno, e a modificação das nanoplaquetas de grafite para posterior incorporação, junto ao copolímero-bloco utilizado, em resina epoxídica.

O Capítulo 5 apresenta a primeira etapa do presente estudo, que aborda a utilização de nanoplaquetas de grafite modificadas com agentes de acoplamento silanos 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTES) e 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), incluindo a caracterização das nanocargas e a avaliação da viscosidade, cura, dispersão e propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos. Esse capítulo foi baseado no Artigo 1 publicado em 2018.

A partir dos melhores resultados e formulações encontrados no Capítulo 5, o Capítulo 6 aborda a modificação de resinas epoxídicas com óxido de grafeno, utilizando o silano de melhor desempenho e funcionalização encontrado no Capítulo 5, e variando o percentual mássico de nanocargas com e sem tratamento incorporado às resinas, avaliando a influência das cargas na viscosidade, cura, dispersão e propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos obtidos. O capítulo 6 baseia-se no Artigo 2 publicado em 2019.

O Capítulo 7 apresenta a terceira etapa do presente estudo, que compreende a utilização das nanocargas dos Capítulos 5 e 6 em conjunto com copolímero-bloco EPE, avaliando-se os efeitos sinérgicos das cargas carbonáceas com e sem tratamento, na viscosidade, cura, dispersão e propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos obtidos, atingindo-se assim uma formulação final ideal para a aplicação dessas resinas modificadas em compósitos por moldagem líquida.

As conclusões gerais são apresentadas no Capítulo 8. O Capítulo 9 traz sugestões para trabalhos futuros baseados nos resultados encontrados nesse trabalho e, por fim, a lista de referências utilizadas nesse trabalho.

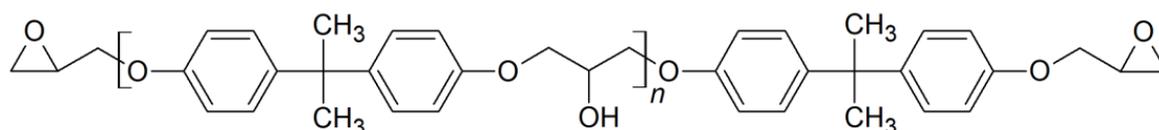
## CAPÍTULO 3

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Resinas epoxídicas

Resinas epoxídicas são muito utilizadas isoladamente, tais como para tintas e adesivos. Outra parte do mercado, correspondente a 25% do total, abrange a aplicação dessas resinas em laminados principalmente para placas de circuitos eletrônicos, devido a sua baixa condutividade, alta estabilidade dimensional e térmica, e alta resistência dielétrica (STRONG, 2008).

Os monômeros epoxídicos mais comumente utilizados são derivados da reação entre o bis(4-hidroxifenileno)-2,2-propano, chamado bisfenol A, e 1-cloropreno 2-óxido, a epicloridrina, na presença de hidróxido de sódio. A estrutura do produto principal, o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (Figura 3.1), depende da estequiometria dos reagentes. Monômeros típicos (as chamadas “resinas”) são comercializados com valores de  $n$  próximos a 0,03 – 10 (PASCAULT & WILLIAMS, 2010). Resinas epoxídicas líquidas para aplicações em compósitos tipicamente possuem valores de  $n$  de até 1 (DUFTON, 2000).

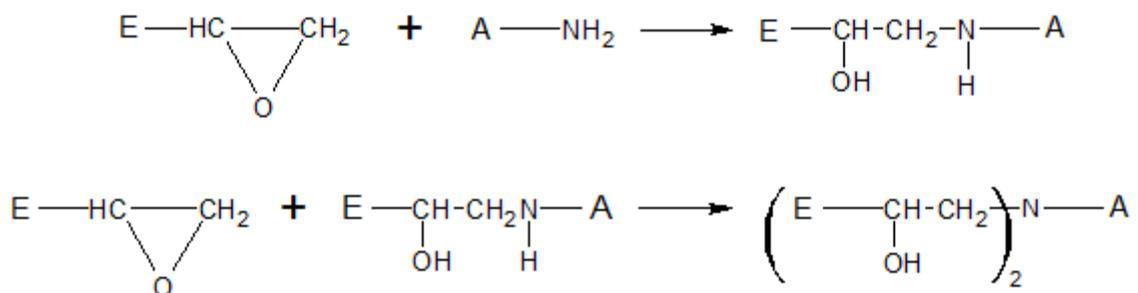


**Figura 3.1** - Estrutura da resina epoxídica diglicidil-éter de bisfenol-A (DGEBA) (adaptado de VIDIL et al., 2016; MCCOY et al., 2019).

A estrutura base das resinas epoxídicas do tipo DGEBA é caracterizada pela presença do grupo epoxídico, também chamado oxirano, que é onde ocorrem as ligações cruzadas. Existem diversos tipos de resinas epoxídicas com diferentes funcionalidades, dependendo do número e tipo de grupos orgânicos presentes na estrutura. Por exemplo: um dos tipos mais comuns de resina epoxídica, a diglicidil éter de bisfenol-A, conhecida como DGEBA, recebe esse nome por ser formada por dois grupos glicidil, cada um ligado ao segmento de cadeia polimérica com um átomo de oxigênio, formando o grupo conhecido como éter. Então, o segmento de cadeia é nomeado – nesse caso, o bisfenol A (STRONG, 2008; PASCAULT & WILLIAMS, 2010).

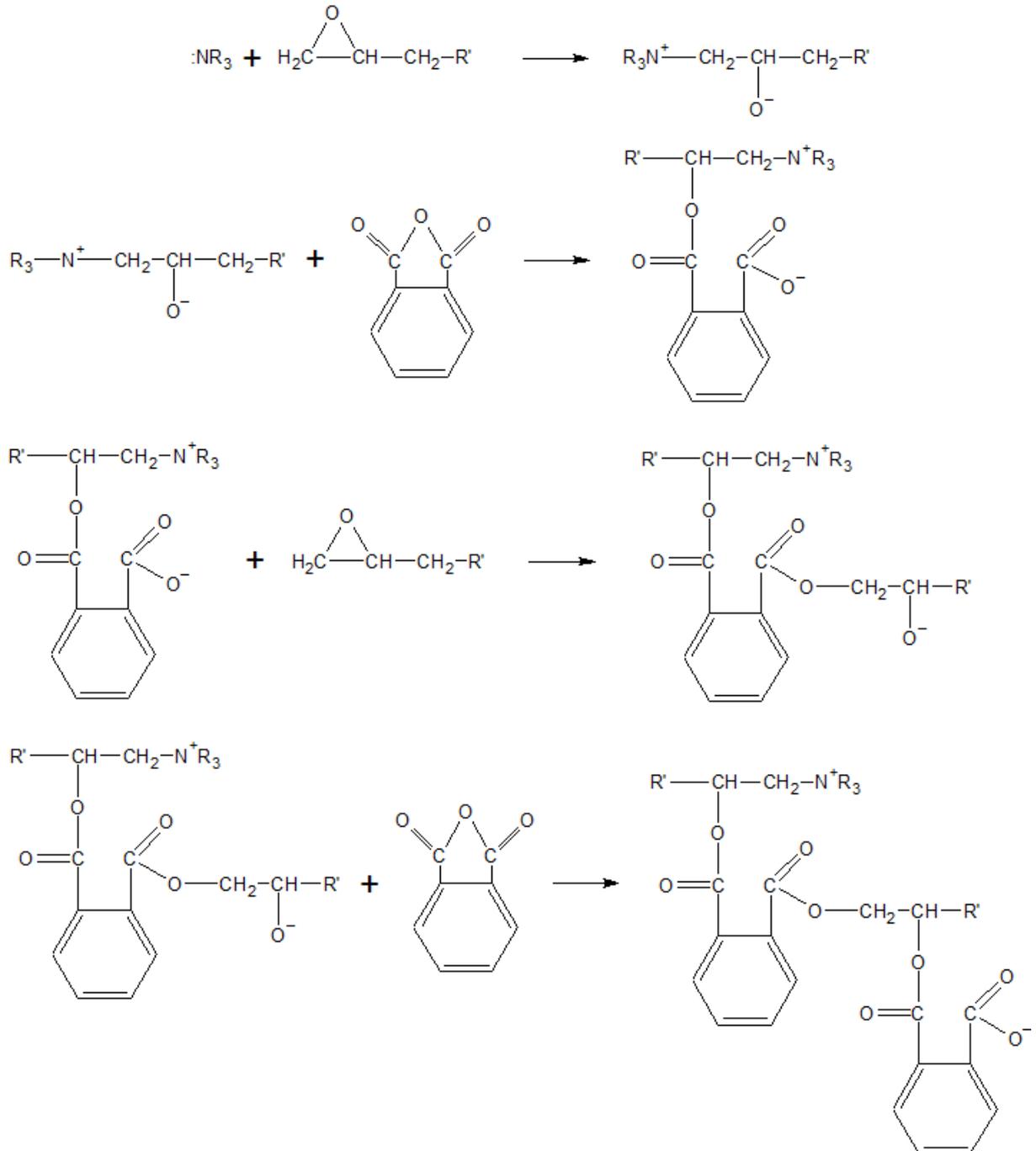
Polímeros epoxídicos lineares ou com ligações cruzadas são obtidos pela reação dos monômeros epoxídicos com co-monômeros, também chamados endurecedores ou iniciadores. Podem ser formados por polimerização por etapas, polimerização por cadeia, ou uma combinação de ambos. A polimerização por etapas procede por meio de reações entre sítios ativos. Cada etapa causa o desaparecimento de dois sítios reacionais e dá origem a uma nova ligação covalente entre grupos funcionais. O número de sítios reativos por monômero e a razão molar entre sítios co-reativos são os principais parâmetros que controlam a estrutura do polímero final. Os anéis epoxídicos são os sítios onde ocorrem as ligações cruzadas. Esses anéis estão nas extremidades das cadeias poliméricas ou nas extremidades dos segmentos da cadeia principal. A reação de reticulação é dada por meio da abertura do anel por um grupo reativo no final de outra cadeia polimérica, esta pertencente ao endurecedor. Endurecedores típicos para resinas epoxídicas possuem grupos amina ( $\text{NH}_2$ ) em ambas as terminações de cadeia (STRONG, 2008; PASCAULT & WILLIAMS, 2010).

Grupos epoxídicos podem reagir com aminas, fenóis, mercaptanos, isocianatos ou ácidos. A presença desses grupos reativos nas duas terminações de cadeia permite ao endurecedor reagir com dois grupos epoxídicos em duas diferentes moléculas, ligando-as (STRONG, 2008). Aminas são os endurecedores mais utilizados para resinas epoxídicas. A principal reação de abertura do anel epoxídico está representada na Figura 3.2.



**Figura 3.2** - Reações de cura propostas para resinas epoxídicas DGEBA com endurecedores amina (adaptado de PASCAULT & WILLIAMS, 2010; YAMASAKI & MORITA, 2016).

Um dos primeiros mecanismos de cura das resinas epoxídicas com endurecedores do tipo amina data de 1956, onde é descrita uma reação entre o anidrido e o grupo hidroxila da resina epoxídica para formar um monoéster e um grupo contendo ácido carboxílico. Esse mecanismo é apresentado na Figura 3.3.



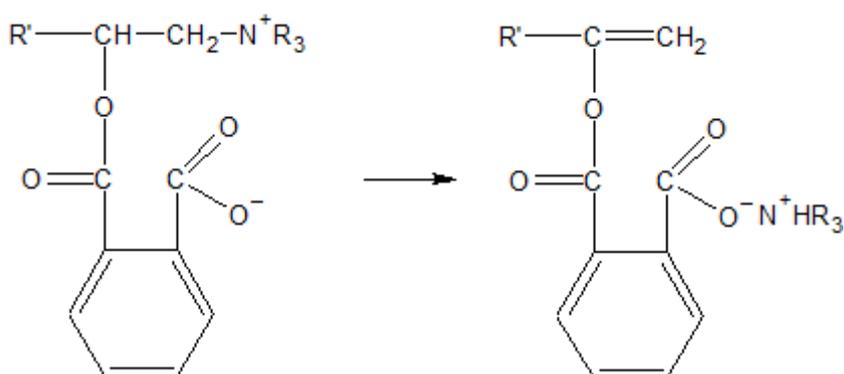
**Figura 3.3** - Mecanismo de cura proposto para resinas epoxídicas DGEBA na presença de aminas (adaptado de RODRIGUES, 1992).

O ácido carboxílico reage com um grupo epoxídico para formar um diéster e um novo grupo hidroxila, que reage com outro anidrido. Reações de esterificação dos grupos hidroxila com grupos epoxídicos também podem ocorrer. Fischer (1960, apud RODRIGUES, 1992) descreve um mecanismo para a cura da resina epoxídica com aminas terciárias. As etapas desse mecanismo descrevem a ativação do anidrido pela amina, a reação do ânion carboxílico com o

grupo epoxídico, a reação do ânion alcóxido com o anidrido e, finalmente, o deslocamento da amina pelo ânion alcóxido.

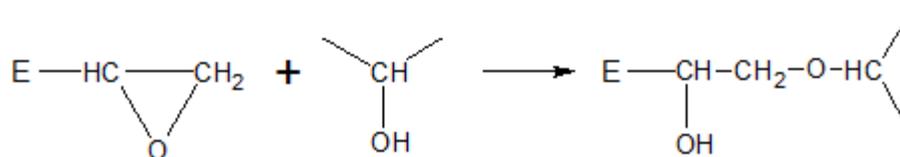
Esses mecanismos sofreram alterações ao longo dos anos até chegar no mecanismo proposto por Matejka (1983, apud RODRIGUES, 1992), no qual a etapa de iniciação envolve um ataque da amina ao grupo epoxídico, originando um íon que contém um nitrogênio quaternário e um ânion alcóxido, que reage com o anidrido formando o sal quaternário. Segundo Rodrigues (1992), a amina terciária pode estar irreversivelmente ligada ao composto contendo o grupo epoxídico. Assim, nenhuma reação de transferência ou terminação poderia ocorrer, e somente a concentração de endurecedor determinaria o peso molecular do polímero. Uma das cadeias, portanto, conteria o íon amônio quaternário em sua extremidade (RODRIGUES, 1992).

Fedtke & Domaratius (1986, apud RODRIGUES, 1992) propuseram uma modificação para o mecanismo de Matejka (1983, apud RODRIGUES, 1992) onde uma ligação dupla forma-se no final da cadeia polimérica (Figura 3.4).



**Figura 3.4** - Modificação de Fedtke & Domaratius para o mecanismo de cura das resinas epoxídicas (RODRIGUES, 1992).

A reatividade das aminas aumenta de acordo com seu caráter nucleofílico: aminas alifáticas > aminas cicloalifáticas > aminas aromáticas. Aminas alifáticas são, portanto, utilizadas para sistemas de cura a baixa temperatura (adesivos, tintas etc.), e diaminas aromáticas são apropriadas para sistemas de moldagem de compósitos (PASCAULT & WILLIAMS, 2010). Grupos hidroxila também podem catalisar a reação (Figura 3.5), formando estruturas moleculares que facilitam o ataque nucleofílico do grupo amina. À medida que álcoois secundários são formados, as reações epóxi-amina são autocatalisadas. Quando há um excesso de grupos epoxídicos ou quando os grupos amina secundários possuem baixa reatividade, uma terceira reação pode competir com as duas anteriores (PASCAULT & WILLIAMS, 2010; YAMASAKI & MORITA, 2016).



**Figura 3.5** – Reação de abertura do anel epoxídico proposta para resinas epoxídicas DGEBA na presença de grupos hidroxila (adaptado de PASCAULT & WILLIAMS, 2010; YAMASAKI & MORITA, 2016).

Se a razão estequiométrica for seguida, uma quantidade máxima de ligações cruzadas é alcançada. Algumas resinas epoxídicas e endurecedores possuem um grande número de sítios ativos e, assim, possibilitam um grande número de ligações cruzadas por unidade de comprimento de cadeia do polímero, ou seja, uma elevada densidade de ligação cruzada. Isto confere à resina resistência mecânica, rigidez, resistência a ataques químicos e elevada temperatura de uso. Em contrapartida, a resina é fragilizada e menores valores de tenacidade são verificados (STRONG, 2008). Assim, para aplicações onde é preciso maior resistência ao impacto, é necessário modificar a resina epoxídica para aumentar a tenacidade sem comprometer suas propriedades térmicas e mecânicas.

### 3.1.1 Tenacificação de resinas epoxídicas

Resinas epoxídicas são polímeros termorrígidos amplamente utilizados como matriz em compósitos estruturais devido as suas boas propriedades, tais como alto módulo, rigidez, baixa fluência e alta estabilidade térmica. Entretanto, a alta densidade de ligações cruzadas confere às resinas fragilidade (SALEH et al., 2014; QUAN & IVANKOVIC, 2015).

Dentre os muitos defeitos e falhas que podem ocorrer em resinas devido ao impacto, a delaminação iniciada pela extensão e o descolamento das fibras da matriz é predominante. Em compósitos, a delaminação é fortemente relacionada à natureza frágil da matriz. Portanto, é interessante modificar a resina para diminuir a fragilidade sem comprometer a rigidez (SALEH et al., 2014; QUAN & IVANKOVIC, 2015). Nesse contexto, a adição de partículas de borracha, partículas inorgânicas rígidas, copolímeros-bloco, óxido de grafeno, e nanoargilas vêm sendo estudada recentemente (CAROLAN et al., 2016).

Copolímeros de acrilonitrila e butadieno com grupos terminais carboxila, por exemplo, podem reagir com os grupos epoxídicos da resina, promovendo aumento da adesão interfacial e das propriedades mecânicas (QUAN & IVANKOVIC, 2015; THOMAS et al., 2008). Vários

estudos abordaram a incorporação de borrachas líquidas butadieno-acrinonitrila carboxil, amino ou epóxi-terminais (CTBN, ATBN e ETBN, respectivamente) como agentes tenacificantes. As borrachas líquidas são, inicialmente, miscíveis em resina epoxídica, porém no momento da cura há a separação das fases, que origina uma morfologia semelhante à de partículas esféricas de borracha distribuídas pela resina. Essa morfologia promove a tenacificação por cavitação e descolamento das partículas de borracha, seguido de formação e crescimento de vazios e consequente cisalhamento da matriz (AUAD et al., 2001). Esse fenômeno também pode contribuir para a diminuição da densidade de ligações cruzadas nas resinas termorrígidas. Outro mecanismo importante apontado por alguns autores é a possibilidade de ocorrer a deflexão das falhas e fissuras na matriz induzidas pelas partículas elastoméricas (ROBINETTE et al., 2004). Também pode ocorrer o surgimento de pequenas fissuras (*crazing*), bandas de cisalhamento (*shear banding*) e deformação elástica da fase elastomérica (SALEH et al., 2014). Recentemente foi relatado o efeito de *bridging* e o rompimento das partículas de borracha (WANG et al., 2016).

Os principais parâmetros a serem considerados na tenacificação de resinas com borrachas líquidas são a ductilidade da matriz de interesse, que tem relação com a densidade de ligações cruzadas, o módulo da fase dispersa e as propriedades da interface entre o modificador e a resina. O tamanho final das partículas é definido pela concentração inicial de modificador, o tipo de borracha, a temperatura e o tipo agente de cura (JANSEN et al., 1999). A literatura aborda extensivamente a tenacificação de resinas epoxídicas por borrachas líquidas CTBN, ATBN e ETBN. Atualmente, já existem produtos comercializados com um percentual de tenacificante, em DGEBA (CAROLAN et al., 2016). A natureza desse tipo de tenacificante, porém, é desconhecida.

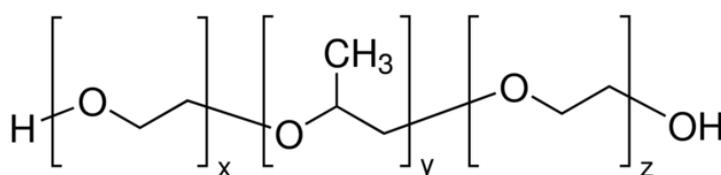
Uma alternativa ao uso de borrachas líquidas nanoestruturadas envolve o uso de aditivos copolímeros-bloco. Ao contrário de elastômeros, copolímeros-bloco são de fácil e efetiva dispersão em baixas concentrações – menos de 5% em peso (REDLINE et al., 2014). Os copolímeros-bloco também possuem a capacidade de se separar em microfase quando misturados a resinas termorrígidas. O estado da separação das fases antes da cura pode ser controlado por diversos parâmetros tais como massa molar, dispersão, razão molar dos blocos e tensão superficial entre os blocos (BUILES et al., 2012; NAGUIB et al., 2015). Contudo, a tenacificação de resinas com borrachas líquidas ou copolímeros tem como principais desvantagens a redução do módulo de elasticidade, da resistência mecânica e das propriedades térmicas (WANG et al., 2016). Assim, é interessante buscar alternativas para conseguir um balanço entre resistência e tenacidade de resinas termorrígidas.

### 3.2. Copolímeros-bloco

Copolímeros-bloco são macromoléculas compostas de arranjos lineares ou não-lineares de diferentes blocos poliméricos. Na maioria dos casos, esses blocos são incompatíveis quimicamente, dando origem a uma variedade de estruturas por um mecanismo de automontagem. Essas estruturas são a base para aplicações que vão desde materiais fotônicos, até tenacificantes para polímeros termorrígidos. Esses copolímeros-bloco podem ser do tipo AB, com dois blocos diferentes; ABA, com um bloco diferente intercalado entre dois blocos de mesma estrutura química; ABC, com três blocos quimicamente diferentes, dentre outros, com estruturas lineares. Dentre as classes de copolímeros-bloco que vem ganhando destaque na tenacificação de resinas termorrígidas, *e.g.* epoxídica e poliéster, estão os copolímeros-bloco do tipo ABA. Um passo crucial para a síntese de copolímeros-bloco bem definidos é a utilização de um método de polimerização de crescimento de cadeia, seguido de um passo de purificação para todos os reagentes escolhidos (monômeros, solventes, agentes de acoplamento, aditivos, etc.), e técnicas para remover impurezas do meio reacional. Sob essas condições, garante-se que não haverá terminação de polimerização não desejada (ABETZ & SIMON, 2005).

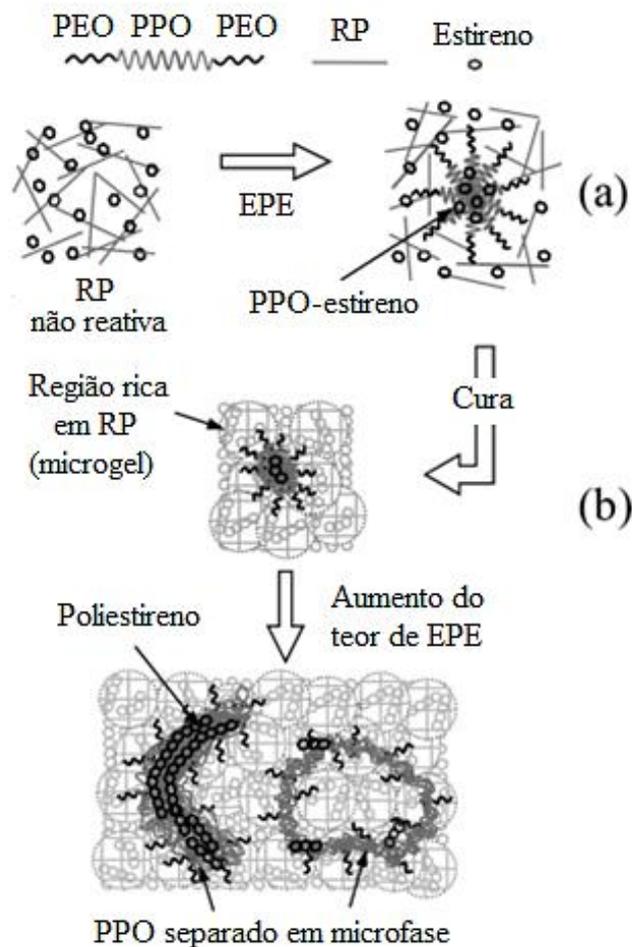
#### 3.2.1 Copolímeros-bloco PEO-PPO-PEO

Copolímeros-bloco do tipo poli(etileno óxido)-b-poli(propileno óxido)-b-poli(etileno-óxido), abreviados na literatura como PEO-PPO-PEO ou simplesmente EPE (Figura 3.6), são copolímeros-bloco do tipo ABA amplamente utilizados na literatura como aditivos em resinas epoxídicas e resinas poliéster. Em solução aquosa, os copolímeros-bloco EPE formam microestruturas: em temperaturas menores do que 15 °C, os blocos são miscíveis em água, e em aproximadamente 25 °C, a água torna-se um solvente seletivo, e os blocos PPO, imiscíveis em água, formam micelas estabilizadas pelos blocos PEO, estes miscíveis em água. Em temperaturas mais altas, os blocos PEO perdem a miscibilidade em água, levando ao que é conhecido como separação em macrofase (BUILES et al., 2013a).



**Figura 3.6** - Estrutura do copolímero-bloco EPE, onde x, y e z representam a quantidade de unidades repetidas de cada bloco (DEHVARI et al., 2017).

Um fenômeno análogo foi observado para misturas de copolímero-bloco e resinas poliéster: a miscibilidade é controlada em grande parte por ligações de hidrogênio, e a temperatura de separação de fase dos blocos PPO da resina poliéster é menor do que a temperatura de separação de fase dos blocos PEO, originando microestruturas quando a resina é curada, conforme mecanismo descrito para a resina poliéster, ilustrado na Figura 3.7 (BUILES et al., 2013a).



**Figura 3.7** - Mecanismo de formação de microestruturas em resina poliéster (RP) com EPE: (a) sistema não-reativo antes e após a adição de EPE; (b) morfologia dos compósitos RP/EPE após a cura e aumento do teor de EPE (adaptado de BUILES et al., 2013a).

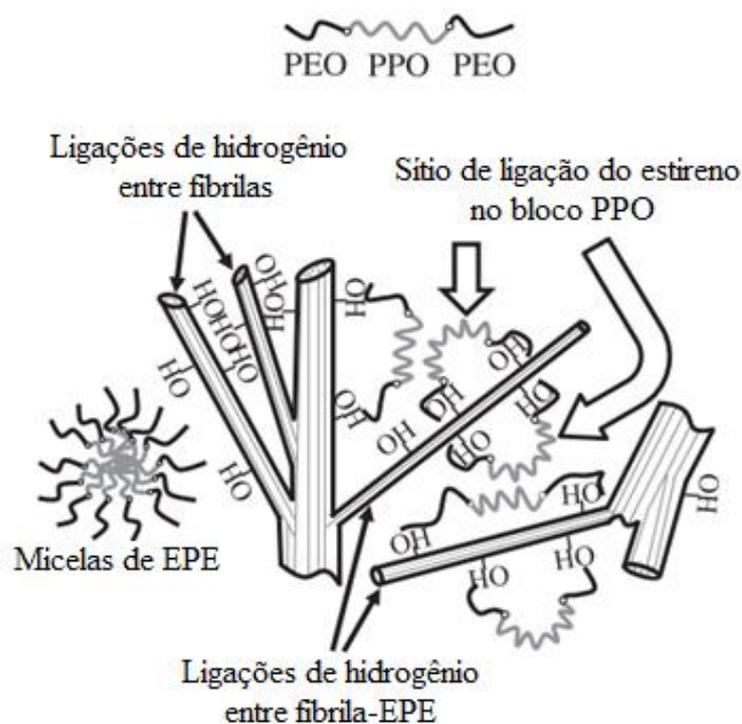
De fato, o comportamento de separação de fase, a morfologia e as estruturas presentes em resinas termorrígidas modificadas com copolímeros-bloco são determinadas pela cinética de cura, pelo comportamento de auto-montagem das estruturas em resina, ou pela separação de fase induzida por uma reação. Misturas com resinas epoxídicas e copolímeros-bloco EPE são as mais estudadas na literatura, e são ditas resinas epoxídicas nanoestruturadas. Nesse caso, é reconhecido que os blocos PEO são os principais responsáveis pelas interações físicas com

resinas epoxídicas curadas com aminas aromáticas. Pascault e Williams (2010) explicam que para a formação de nanoestruturas tenacificantes em resinas epoxídicas via mecanismo de auto-montagem, é necessário que um dos blocos seja imiscível com essas resinas antes e depois da cura e outro bloco que seja inicialmente miscível com os precursores das resinas epoxídicas, e que não separe em outra fase durante a formação das ligações cruzadas. Já para o mecanismo de formação de nanoestruturas induzidas por separação de fase, é necessário um copolímero com dois ou mais blocos inicialmente miscíveis em resina epoxídica. Então, a separação em microfase de um dos blocos induzida pela polimerização dessa resina pode ocorrer enquanto os outros blocos permanecem miscíveis, o que leva à formação de nanoestruturas nas resinas. Em relação à separação de fase e formação de microestruturas em resina epoxídica, alguns autores levam em consideração a competição entre efeitos cinéticos e termodinâmicos. É proposto que uma temperatura de cura alta influencia a termodinâmica das resinas epoxídicas com copolímeros-bloco, enquanto que em baixas temperaturas de cura, o fator cinético é dominante. De qualquer forma, para diversos sistemas PEO-PPO-PEO/resinas, resinas epoxídicas nanoestruturadas foram obtidas em todos os casos (PASCAULT & WILLIAMS, 2010).

Mijovic et al. (2000) utilizaram EPE em resina epoxídica, e observaram estruturas em escala macroscópica sob uma condição de temperatura de cura de 120 °C. Em contrapartida, Guo et al. (2002) obtiveram misturas nanoestruturadas com a mesma composição e utilizando um EPE semelhante àquele utilizado por Mijovic et al. (2000), mas com cura realizada a 80 °C por 8 h e duas etapas de pós-cura: 150 °C por 2 h e 175 °C por 1 h. Essa diferença parece estar relacionada com as condições de cura utilizadas para a resina, bem como a características inerentes ao EPE utilizado.

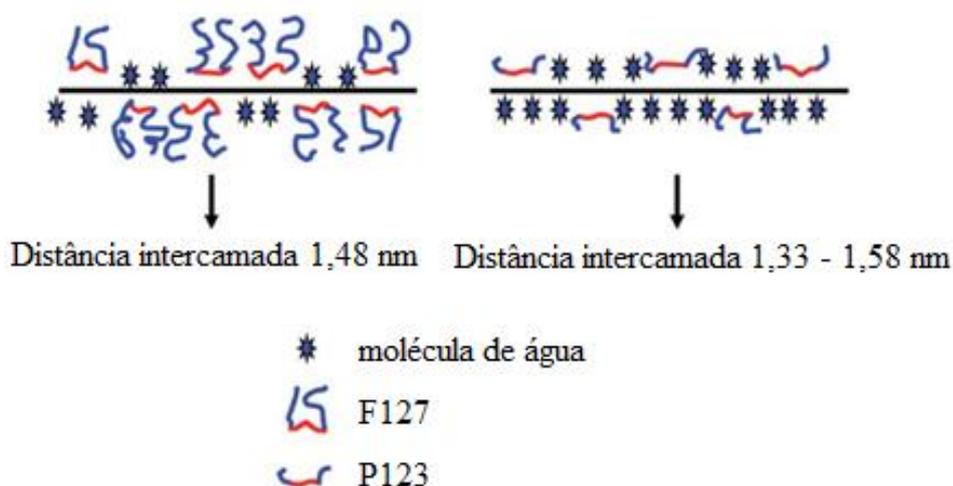
Embora a utilização de EPE como aditivo em resinas poliéster ou epoxídicas seja bastante abordada na literatura, sua aplicação em combinação com reforços rígidos ainda é recente. Em diversos estudos, a utilização de EPE em resinas termorrígidas está relacionada com a inalteração ou com a redução de propriedades térmicas e mecânicas, principalmente relacionadas ao módulo e à resistência à tração, que são o grande atrativo de resinas epoxídicas de alto desempenho, por exemplo. Dessa forma, aditivação de resinas termorrígidas com EPE seguida da adição de um reforço rígido pode mitigar os efeitos plastificantes e introduzir um efeito sinérgico entre os dois compostos. Builes et al. (2013b) utilizaram 5% (%m) de EPE com e 1% (%m) de celulose microfibrilada em resina poliéster, e observaram a recuperação parcial do módulo de Young das resinas poliéster quando EPE e celulose foram utilizados. Os autores atribuíram esse comportamento a um possível efeito compatibilizante entre EPE e celulose. Nesse caso, o EPE atuou tanto como agente nanoestruturante como agente dispersante.

Os autores propõem um mecanismo de adsorção do EPE na superfície da celulose microfibrilada que envolve a compatibilidade e adesão dos blocos PEO com as hidroxilas presentes na superfície da celulose microfibrilada, deixando os blocos PPO livres para adesão com o estireno e oligômeros da resina poliéster (Figura 3.8).



**Figura 3.8** - Mecanismo proposto para o efeito sinérgico do EPE com celulose microfibrilada em resina poliéster (RP) (adaptado de BUILES et al., 2013b).

Yan et al. (2015) estudaram o efeito do EPE em dispersões aquosas de óxido de grafeno. Os autores observaram que, em meio aquoso, os blocos PPO tendem a ser adsorvidos na superfície do óxido de grafeno, e os blocos PEO estendem-se à solução aquosa e promovem a estabilização das partículas. Além disso, os autores reportam o aumento da distância intercamadas com a intercalação do EPE nas galerias do óxido de grafeno. Apesar de o sistema ser fundamentalmente diferente de dispersões em resinas termorrígidas, o entendimento desse comportamento pode ser útil para estender as aplicações do EPE com óxido de grafeno em outros materiais. O mecanismo proposto pelos autores está apresentado na Figura 3.9. Pascault e Williams (2010) concordam parcialmente com o mecanismo, visto que trazem os blocos PEO como compatíveis com a resina epoxídica, enquanto os blocos PPO são epoxifóbicos para sistemas DGEBA curados com endurecedores de base amina.



**Figura 3.9** - Mecanismo proposto para a adsorção de diferentes tipos de EPE na superfície de óxido de grafeno em solução aquosa: em azul estão representados os blocos epoxifílicos PEO; em vermelho, os blocos epoxifóbicos PPO (adaptado de YAN et al., 2015).

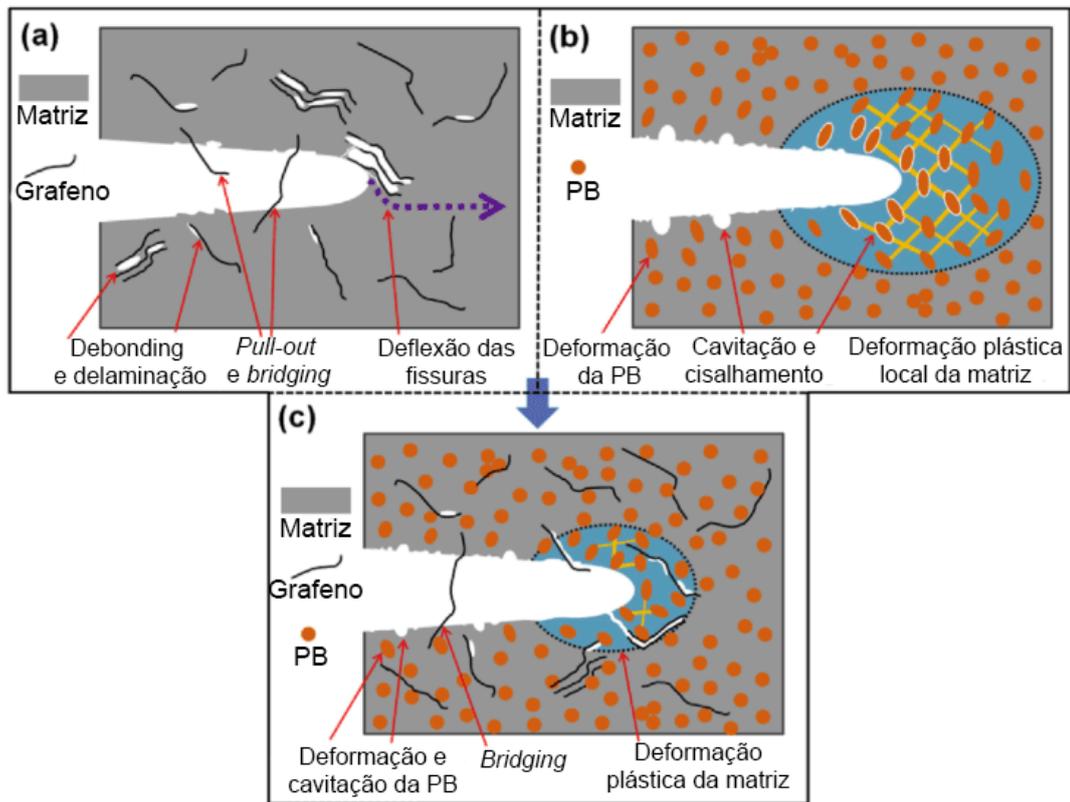
O aumento do espaçamento basal induzido por copolímeros-bloco EPE também é reportado por Yu et al. (2015) ao processar compósitos EPE/nanoargila com resina epoxídica/éster-cianato. Nesse estudo, os autores não trazem mecanismos de adsorção do EPE na superfície das argilas utilizadas, porém reportam o aumento do espaçamento basal de 1,55 nm para 1,8 nm com a adição de EPE, evidenciando a possível intercalação do copolímero-bloco nas galerias das argilas, e promovendo a esfoliação das mesmas na resina.

Portanto, para entender os efeitos sinérgicos entre a adição de EPE com cargas rígidas, é necessário levar em consideração as interações do EPE com as resinas ou soluções de interesse, e somente então estender o mecanismo para a adição de nanocargas rígidas.

### 3.3 Hibridização de cargas com tenacificantes em resinas epoxídicas

A tenacificação das resinas pode, em muitos casos, estar associada à perda de rigidez. Isso ocorre, pois modificadores tais como borrachas líquidas têm módulo de elasticidade inferior àquele da resina. Dessa forma, a hibridização com nanorreforços rígidos pode ser uma alternativa para devolver a rigidez às resinas, sem sacrificar o aumento de tenacidade alcançado (AHMED, 2015).

Gong et al. (2015) utilizaram óxido de grafeno e nanopartículas de borracha em resina epoxídica. Os autores observaram que a combinação dos dois reforços promove um bom balanço em estabilidade térmica, rigidez e tenacidade à fratura. O mecanismo de tenacificação proposto pelos autores está apresentado na Figura 3.10.



**Figura 3.10** - Representação esquemática dos mecanismos de tenacificação em resina epoxídica reforçada por óxido de grafeno e partículas de borracha: (a) apenas grafeno; (b) apenas nanopartículas de borracha; (c) nanocompósito híbrido grafeno/borracha (adaptado de GONG et al., 2015).

Os autores destacam mecanismos de debonding, que é o descolamento da partícula da matriz; delaminação das camadas de grafeno; pull-out, que é o arrancamento da partícula da matriz; bridging, no qual a partícula fica aderida à matriz por suas extremidades, inibindo a propagação da trinca; e deflexão de fissuras induzida pela presença das cargas na matriz. Além dos mecanismos já citados de *debonding* e *bridging*, os autores também reportam a habilidade de deformação das partículas de borracha e deformação da matriz próxima ao local da trinca. Segundo os autores, esses podem ser efeitos sinérgicos pelos quais são mantidas as boas propriedades mecânicas pelas quais as resinas epoxídicas são conhecidas, ao mesmo tempo em que a tenacidade é melhorada.

Modificadores elastoméricos de segunda geração, tais como partículas de borracha com estrutura casca-núcleo (*core-shell rubber particles* - CSR), vêm sendo utilizados com a vantagem de proporcionarem melhores propriedades termomecânicas em comparação aos modificadores líquidos. Quan e Ivankovic (2015) utilizaram agentes tenacificantes com 33% (%m) de CSR em DGEBA. Partículas elastoméricas do tipo *core-shell* também podem ser utilizadas em conjunto com outros nanorreforços. Carvelli et al. (2016) estudaram o

comportamento em fadiga e a resistência ao impacto Izod de compósitos de tecidos de fibras de carbono em matriz de resina epoxídica modificada com celulose microfibrilada (CMF) e nanopartículas de borracha (XNBR). Segundo os autores, a resistência à tração aumentou aproximadamente 10% com um teor de 0,1-0,5% (%m) de CMF e 3% (%m) de XNBR.

Lim et al. (2016) avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos híbridos grafeno/CTBN em resina epoxídica. A tenacidade à fratura mostrou pouco aumento em relação ao polímero puro com a utilização apenas de grafeno como reforço. Em contrapartida, com a adição de 9% (%m) de CTBN e 0,1% (%m) de grafeno, a tenacidade à fratura aumentou de  $0,67 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para  $1,39 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , enquanto que a  $T_g$  permaneceu inalterada, evidenciando um possível efeito sinérgico entre as cargas.

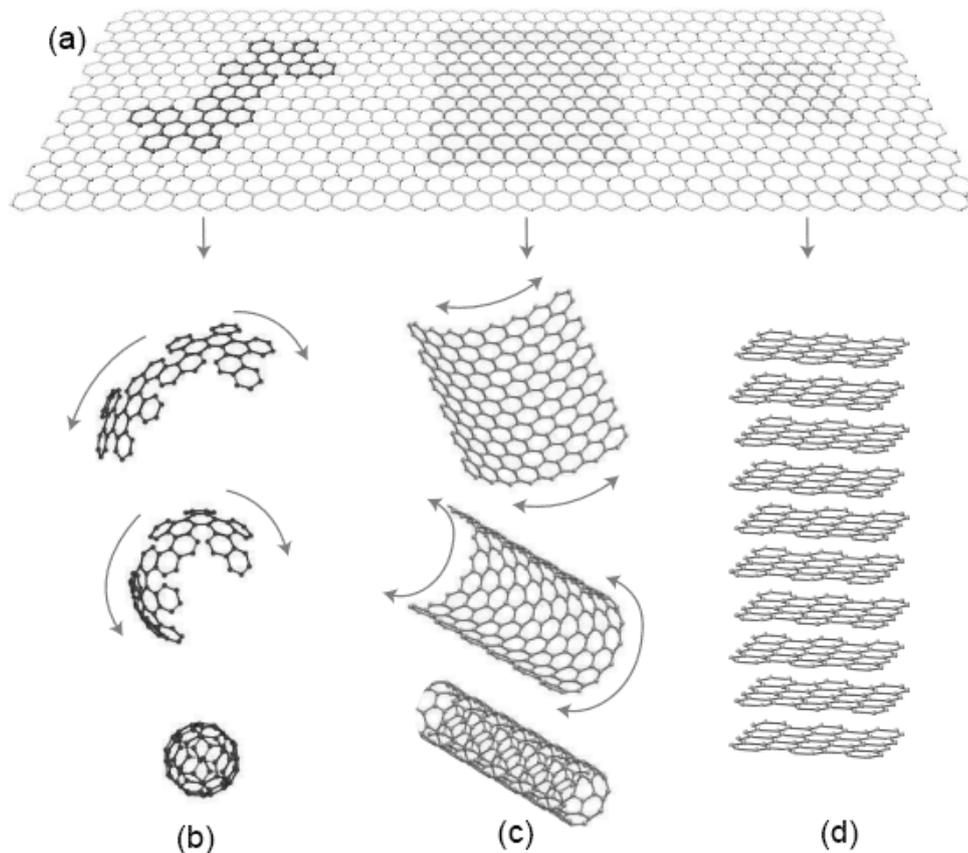
Wang et al. (2018) descreveram um aumento na tenacidade à fratura de resinas epoxídicas após adição de borracha líquida, e recuperação parcial da resistência à tração com a adição de nanoplaquetas de grafite. A literatura aborda a utilização de diversos alótropos de grafeno na tenacificação de resinas. Porém, poucos artigos propõem a hibridização de copolímeros-bloco com cargas carbonáceas. Portanto, vê-se como alternativa promissora a utilização de materiais derivados do grafeno como reforço em resinas epoxídicas. Além disso, os mecanismos de tenacificação e absorção de impacto nesse tipo de hibridização ainda são pouco conhecidos, contribuindo para o caráter de inovação do estudo.

### 3.4 Grafeno

A folha única de grafeno foi obtida pela primeira vez por meio de esfoliação mecânica de um bloco de grafite por Novoselov, Geim, e colaboradores em 2004 – descoberta essa que rendeu aos autores o prêmio Nobel de Física em 2010 (HOLKNER, 2010; WANG et al., 2019). Desde então, o grafeno tem ganhado atenção devido a sua mobilidade eletrônica e condutividade térmica, além de ótimas propriedades mecânicas (NOVOSELOV et al., 2004; BORTZ et al., 2012). É importante compreender a estrutura e a síntese do grafeno e seus derivados para maior entendimento da nomenclatura, da estrutura química, do potencial de reforço e de modificação superficial, e dos desafios no processamento deste tipo de nanocarga (EIGLER & HIRSCH, 2014).

Dá-se o nome de grafeno à forma mais simples da estrutura, que consiste em uma estrutura bidimensional (2-D) de espessura atômica, com carbonos de hibridização  $sp^2$  em arranjo hexagonal. A folha única de grafeno forma os principais alótropos, tais como fulerenos, nanotubos de carbono e nanofolhas, *nanoflakes* ou nanoplaquetas de grafite ou grafeno

(KONIOS et al. 2014, EIGLER & HIRSCH, 2014). A Figura 3.11 ilustra as representações esquemáticas propostas para os alótropos do grafeno e suas respectivas estruturas 0-D, 1-D, 2-D e 3-D (em camadas).



**Figura 3.11** - Representação esquemática da estrutura da folha monoatômica de grafeno, 2-D (a), e seus alótropos: fulerenos, 0-D (b); nanotubos de carbono, 1-D (c); e grafite ou grafeno 3-D, com camadas empilhadas (d) (GEIM & NOVOSELOV, 2007).

As condutividades elétrica e térmica são 1000 vezes maiores na direção no plano do que fora do plano. De maneira análoga, a resistência e o módulo no plano e fora do plano também são distintos devido aos tipos de ligações existentes nestas direções. Os orbitais  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  em cada carbono do grafite hibridizam para formar fortes ligações covalentes  $sp^2$ , com angulação  $120^\circ$ , formando a estrutura *honeycomb*. O orbital  $p_z$  remanescente em cada carbono forma uma banda de orbitais  $\pi$  (banda de valência) e uma banda de orbitais  $\pi^*$  (banda condutora). Assim, enquanto três dos quatro elétrons de valência formam as ligações sigma, o quarto elétron forma uma ligação  $\pi$  com cada um dos elétrons vizinhos. Dessa forma, as ligações fora do plano são extremamente fracas se comparadas às ligações no plano (ALLEN et al., 2010; KE & WANG, 2016). Novoselov et al. (2004) obtiveram a folha única de grafeno por esfoliação mecânica do

grafite. Porém, a obtenção do grafeno por rotas químicas já vinha sendo feita a partir da oxidação do grafite para formar o óxido de grafeno.

### 3.5 Óxido de grafeno

As primeiras pesquisas nas quais foi obtido o óxido de grafite datam de até 160 anos atrás. Quando sintetizado pela primeira vez através do tratamento químico do grafite natural com clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ) e ácido nítrico fumegante ( $\text{HNO}_3$ ), o químico britânico Brodie chamou o composto obtido de óxido de grafite. Atualmente, uma camada única de carbono de óxido de grafite é chamada de óxido de grafeno, já que as estruturas dos dois compostos são parecidas devido às fracas ligações intercamadas. Já que muitos experimentos - seja de obtenção ou de dispersão em polímeros - são feitos em alguma solução, acredita-se que quando o óxido de grafeno é disperso em alguns solventes (*e.g.* água), ele é parcialmente esfoliado, e então pode ser chamado de óxido de grafeno. De outra forma, pós ou filmes de óxido de grafeno são essencialmente óxido de grafite. Em termos de estrutura eletrônica e propriedades, no entanto, fundamentalmente são poucas as diferenças entre os dois (DIMIEV & EIGLER, 2017; GAO, 2015).

#### 3.5.1 Mecanismo de formação do óxido de grafeno

O óxido de grafeno pode ser obtido a partir de rotas químicas de oxidação do seu precursor, o grafite. O tratamento oxidativo age de forma a aumentar o espaçamento entre camadas e facilitar a esfoliação. A rota química mais utilizada é o método de Hummers, que data de 1958 e foi proposto por Hummers e Offemann. Esse método consiste na oxidação do grafite com permanganato de potássio na presença de ácido sulfúrico, e adição de nitrato de sódio para formação de ácido nítrico *in situ*, com subsequente formação de compostos intercalados de grafite (CIG). A partir daí, o CIG é convertido para a forma oxidada do grafite. Após a lavagem dos sólidos, resta uma suspensão de óxido de grafite (CHEN et al., 2013; CHUA & PUMERA, 2014; DIMIEV & TOUR, 2014; SMITH et al., 2019).

A primeira etapa da obtenção do óxido de grafeno é a formação do CIG com ácido sulfúrico, referido na literatura como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -CIG. Essa etapa começa imediatamente após a exposição do grafite a um meio ácido, e completa-se em alguns minutos. A formação do CIG caracteriza-se por uma coloração azul escura adquirida pelos flocos de grafite (Figura 3.12). Nessa etapa, cada camada do grafite é alternada com uma camada do intercalante. As

características do intermediário CIG formado na obtenção do óxido de grafeno são iguais às daquelas dos intercalantes  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CIG}$  produzidos por outros métodos, tais como Staudenmeier, Brodie ou Hummers e suas modificações.



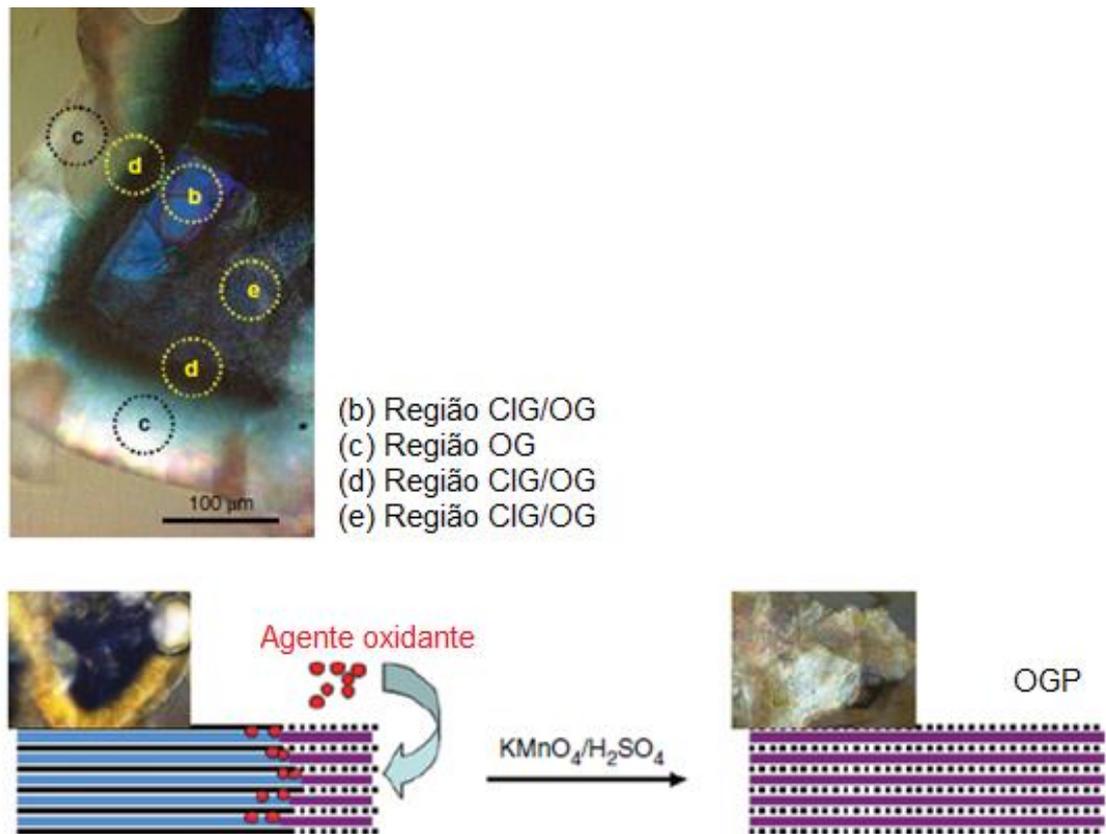
**Figura 3.12** - Primeiro estágio de formação de CIG: micrografia do grafite (detalhe) e início da intercalação do  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$  nas galerias do grafite; e flocos de CIG resultantes do estágio 1 (detalhe) e final da intercalação do  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$  (em azul) nas galerias do grafite (adaptado de DIMIEV & EIGLER, 2017).

As galerias do  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CIG}$  nesse estágio ficam muito próximas e repletas de moléculas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e íons  $\text{HSO}_4^-$ , não formando uma estrutura ordenada. Essa etapa de intercalação do meio ácido oxidante é crucial para a oxidação do grafite, pois o aumento da distância entre as camadas gráficas nesse estágio permite que as galerias intercamadas estejam acessíveis ao agente oxidante. Todas as combinações  $\text{KClO}_3/\text{HNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ , e  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  geram a formação dos CIG do estágio 1 de formação do óxido de grafeno (DIMIEV & EIGLER, 2017).

O segundo estágio é a conversão do  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CIG}$  para óxido de grafite pristino (OGP). Ao passo que o estágio 1 demora apenas alguns minutos, o segundo estágio pode demorar horas ou alguns dias, dependendo da fonte do grafite. Esse estágio envolve a inserção do agente oxidante nas galerias do grafite pré-preenchidas com  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ . A Figura 3.13 mostra uma folha de grafite parcialmente oxidada durante a transformação do CIG para OGP, e uma representação do mecanismo de transformação nessa etapa. A transformação de CIG para OGP acontece das bordas para o centro, onde as regiões B e D apontadas na figura ainda possuem CIG e uma mistura de CIG e OGP, respectivamente, enquanto a região C confirma a presença de OG. Assim, o OGP é formado diretamente a partir do estágio 1 sem nenhuma alteração ou rearranjo adicional na estrutura do grafite (DIMIEV & TOUR, 2014; DIMIEV & EIGLER, 2017).

A natureza real do agente oxidante no método de Hummers, assim como em outros métodos modificados a partir deste, é imprecisa. A literatura ainda carece de estudos que definam sistematicamente qual é o agente oxidante específico que ataca as camadas de grafite. Alguns pesquisadores sugerem que o agente é o heptóxido de manganês ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ). De fato, a

coloração verde-escuro que a suspensão de grafite e  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  pode adquirir no início da oxidação é devida a esse composto. Em contrapartida, também foi demonstrado que, em ácido sulfúrico concentrado, o  $\text{Mn}_{(\text{VII})}$  existe na forma do cátion  $\text{MnO}_3^+$ , que pode ser associado com  $\text{HSO}_4^-$  na forma de  $\text{MnO}_3\text{HSO}_4$ . Para Dimiev e Eigler (2017), o mais provável é que o  $\text{MnO}_3^+$  é o agente oxidante real (DIMIEV & EIGLER, 2017).



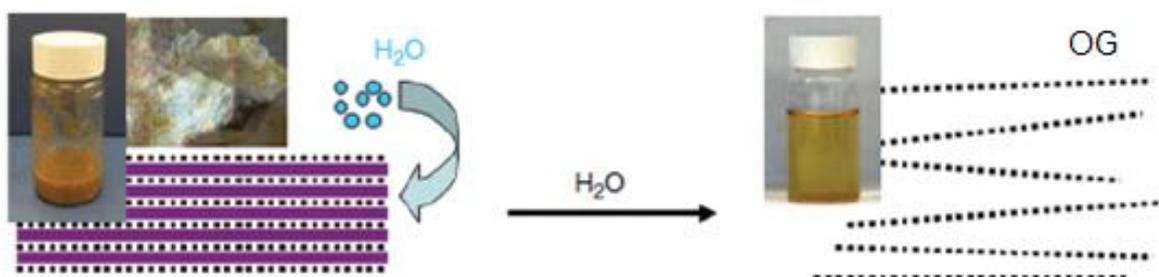
**Figura 3.13** - Segundo estágio de formação do OG: micrografia do CIG (detalhe) e início da intercalação do agente oxidante (em vermelho) nas galerias do grafite, substituindo o  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$  (adaptado de DIMIEV & EIGLER, 2017).

O agente oxidante precisa deslocar o agente intercalante ainda existente nas galerias ou ainda ser inserido entre essas moléculas. Assim, a propagação aparente da reação de oxidação das bordas ao centro é um indicativo de que a taxa de difusão do agente oxidante nas galerias do grafite deve ser menor do que a taxa da reação química em si. Assim que os agentes oxidantes difundem entre as camadas do grafite devem reagir rapidamente com os átomos de carbono, caso contrário, a fase OG pode ser formada gradualmente ao longo do floco. Assim, o segundo estágio é controlado por difusão, e é determinante para a formação do OG. Isso explica também porque partículas pequenas de grafite, *e.g.* grafite em pó, reagem mais rapidamente do que

grafite em flocos ou partículas mais grosseiras. Explica também porque muitas vezes pode ocorrer apenas oxidação parcial do OG quando partículas ou flocos maiores de grafite são utilizados utilizando o protocolo clássico de Hummers com um tempo limite de reação de duas horas: não há tempo suficiente para o agente oxidante penetrar entre as camadas do grafite. Não é incomum, porém, encontrar domínios grafíticos não-oxidados mesmo nessas condições. É possível, portanto, que alguns fatores adicionais ainda desconhecidos ainda controlem esse processo. Após a adição e consumo do  $\text{KMnO}_4$ , é esperado um aumento no espaçamento basal entre camadas partindo do grafite. A difração de raios X (DRX) nesse caso proporciona informações sobre grandes quantidades de amostra, e sobre os ângulos de difração associados a uma distância entre planos cristalinos chamada distância  $d$ . O deslocamento desse ângulo de  $2\theta \sim 22,4^\circ$  para ângulos entre  $12^\circ$  e  $9^\circ$ , associados com uma distância  $d=0,335$  nm e  $d=0,798$  nm, respectivamente, confirmam a presença do agente oxidante entre as galerias do grafite (DIMIEV & TOUR, 2014; DIMIEV & EIGLER, 2017).

A estrutura formada nessa etapa é relativamente estável e pode ser conservada por meses sem mudanças visíveis na sua consistência e coloração desde que não exposta à água. Assim, o OGP é considerado oficialmente o segundo intermediário na produção de óxido de grafeno (DIMIEV & EIGLER, 2017).

O terceiro estágio de formação do OG, que é a conversão do OGP em OG, é feita com a exposição do OGP em meio aquoso por meio de arrefecimento e lavagem com água. Essa etapa envolve a esfoliação do OGP em camadas monoatômicas de OG (Figura 3.14).



**Figura 3.14** - Delaminação e esfoliação do OGP em meio aquoso (adaptado de DIMIEV & EIGLER, 2017).

Diversos protocolos especificam que a sonificação pode ser necessária para a dispersão do OGP em meio aquoso e subsequente formação de OG. Entretanto, a sonificação somente é necessária caso haja muitos domínios grafíticos não-oxidados no OG preparado a partir de flocos grandes e grosseiros de grafite utilizando o método original de Brodie e o protocolo de Hummers, devido ao fato de que o tempo de oxidação necessário não é suficiente para a difusão

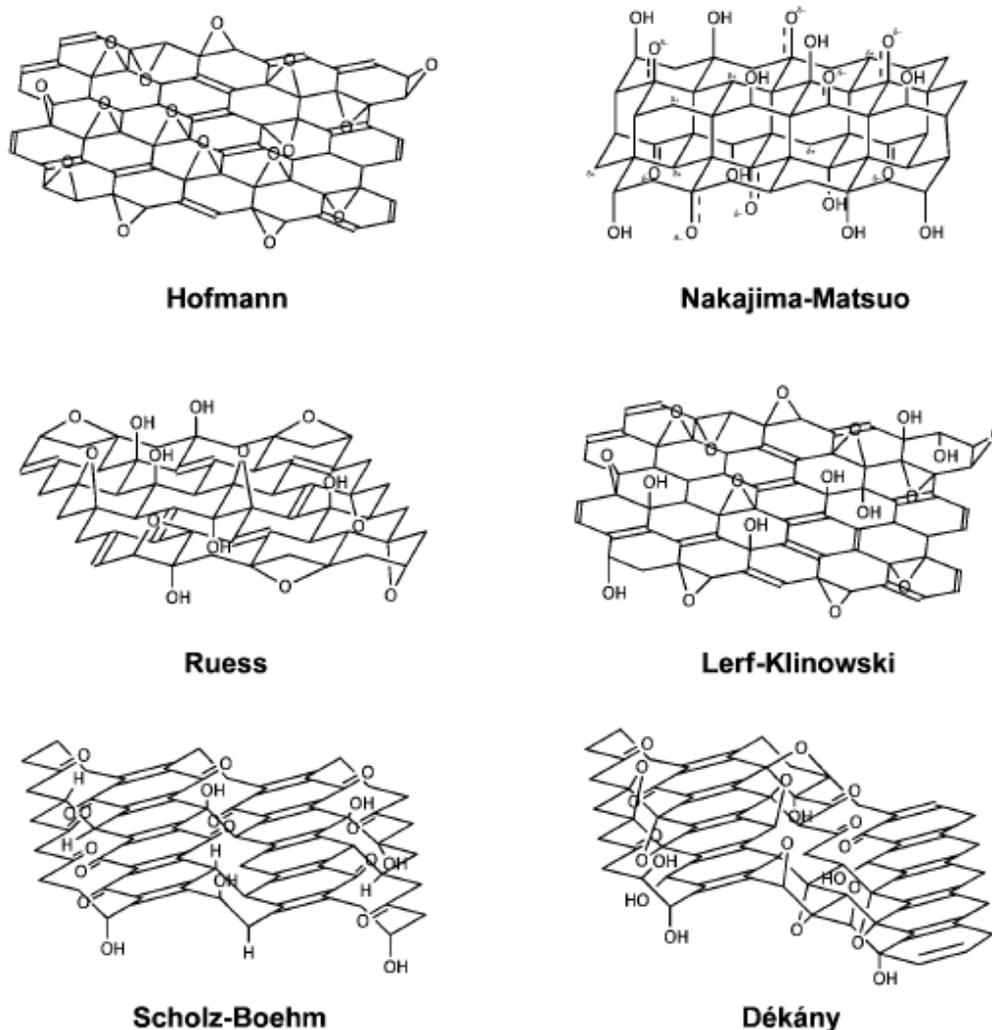
do agente oxidante entre as camadas do CIG. Quando o OG é preparado com tempo suficiente para oxidação, ele delamina espontaneamente em camadas individuais somente com agitação em meio aquoso. Nessa etapa (Figura 3.14), o OG adquire uma cor que varia de amarelo-escuro a amarelo-ouro.

Após a etapa de arrefecimento em água, e submetido a processos de lavagem seguidos dependendo do protocolo ou método utilizado, a solução escurece gradualmente e passa de amarelo-ouro para marrom. Diferente dos outros dois estágios de formação do OG, o terceiro estágio não possui indicação visual clara de quando deve ser interrompido: a cor da dispersão muda gradualmente, assim como o pH da água utilizada para lavagem do OG. Para certificar-se da lavagem quase completa do OG, alguns autores sugerem o teste da água remanescente de cada etapa de lavagem com cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): a formação de um precipitado branco indica a presença de íons sulfato remanescentes do processo (KONIOS et al., 2014). Faz-se, então, a lavagem até que o teste resulte negativo para esses íons.

### 3.5.2 Estrutura do óxido de grafeno

Existem na literatura até sete modelos estruturais propostos para o OG, porém a estrutura precisa ainda é desconhecida. A Figura 3.15 apresenta os modelos propostos para o óxido de grafeno. Os modelos mais antigos, de Hofmann e Holst, foram apresentados em 1939, e trazem a proposta de unidades 1,2-epoxídicas por toda a extensão do plano basal das folhas do OG, com uma razão C/O de 2. Esse modelo foi modificado mais tarde em 1946 por Ruess com a introdução de grupos hidroxila na rede, e com a ondulação do plano basal. Ruess propõe unidades 1,3-epoxídicas e hidroxilas no plano basal para levar em consideração os átomos de hidrogênio encontrados através da caracterização do OG algum tempo antes, sendo o primeiro a considerar essas estruturas.

Vinte anos depois, Scholz e Boehm propuseram um novo modelo considerando apenas hidroxila e cetonas, e reconsideraram a estereoquímica desse modelo, modificando-o de modo a eliminar completamente a possibilidade de haver grupos epoxídicos, e realocando os grupos hidroxila nas posições 1,2-oxidadas dos anéis cicloexano. Apesar do surgimento desse modelo, o modelo de Ruess ainda foi considerado válido, e em 1988 Nakajima e Matsuo trouxeram um novo modelo estruturalmente parecido com compostos intercalados de grafite. Todos esses modelos partem de estudos realizados a partir de técnicas de análise elementar, reatividade química e difração de raios X (CHUA & PUMERA, 2014; GAO, 2015).



**Figura 3.15** - Modelos propostos para o óxido de grafeno (adaptado de CHUA & PUMERA, 2014; GAO, 2015).

A partir de estudos derivados das análises de ressonância magnética nuclear com rotação de amostra em torno do ângulo mágico (*magic-angle spinning nuclear magnetic resonance – MAS NMR*) para  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , Lerf e Klinowski descobriram duas regiões contrastantes no óxido de grafeno: uma região aromática com anéis benzênicos não-oxidados, e outra região com anéis alifáticos. Funcionalidades contendo oxigênio tais como grupos 1,2-epoxídicos e hidroxilas foram localizadas no plano basal, enquanto as bordas podem conter grupos carbonila e alguns grupos hidroxila. Dimiev e Eigler (2017) citam essas regiões como: (i) regiões com grafeno puro, de carbono hibridizado  $\text{sp}^2$ , que de alguma forma não foram oxidados, e (ii) áreas de carbono hibridizado  $\text{sp}^3$ , oxidado. Nesses domínios oxidados é que se encontram os grupos epoxídicos e as hidroxilas.

Há ainda outro modelo proposto por Dekàny que baseia-se nos modelos de Ruess e Scholz-Boehm, no qual o óxido de grafeno possui grupos 1,3-epoxídicos e hidroxilas terciárias, além de grupos fenólicos, cetonas e quinonas. Entretanto, estudos de NMR levaram em consideração quatro dos modelos acima mencionados, e de acordo com as conclusões dos autores, apenas o modelo de Lerf-Klinowski concordou com os dados experimentais. Esse foi um passo importante para a determinação da possível estrutura do OG. Além disso, o modelo de Lerf-Klinowski é o mais aceito na literatura.

Dessa forma, o presente estudo levará em consideração, para todas as análises, as observações encontradas por Dimiev e Eigler (2017) para a síntese do óxido de grafeno, e o modelo de Lerf-Klinowski para a caracterização de grupos funcionais do OG.

A elevada quantidade de grupos reativos na superfície do OG, tais como grupos epoxídicos, carbonílicos, carboxílicos e hidroxilas permite que se possa modificar sua superfície e laterais com grupos compatíveis com polímeros – e, em alguns casos, até mesmo os grupos reativos do próprio óxido podem interagir com alguns polímeros, como é o caso de resinas epoxídicas e seus endurecedores, e tornar-se parte da rede de ligações cruzadas (DIMIEV & EIGLER, 2017).

### 3.6 Nanoplaquetas de grafite

Além do óxido de grafeno, *nanoplatelets*, *nanoflakes* ou nanoplaquetas de grafite vêm ganhando atenção como potencial carga para reforço em matrizes poliméricas, com bom balanço entre propriedades mecânicas e de condutividade e custo menor do que o do óxido de grafeno ou dos nanotubos de carbono (WANG et al., 2015). Nanoplaquetas de grafite possuem estrutura em camadas similar às nanoargilas, com alta razão de aspecto (>1000). São constituídos de camadas de espessura total que alcança até algumas dezenas de nanômetros, e dimensão lateral na ordem de micrometros (PLYUSHCH et al., 2016). As nanoplaquetas de grafite também são chamadas na literatura de nanoplaquetas de grafeno por alguns autores. Entretanto, é importante manter a distinção do que se considera grafeno em poucas camadas: segundo a ISO 80004-13, o grafeno em poucas camadas possui até 10 camadas.

Atualmente, existem dois métodos para a fabricação de nanoplaquetas de grafite, um deles envolve a utilização de óxido de grafite como precursor. A presença das funcionalidades de oxidação no óxido de grafite permite sua boa dispersão em água ou solventes orgânicos. A partir de sua funcionalização ou redução, o grafeno funcionalizado pode ser obtido. Entretanto,

esse processo é dispendioso, e o grafeno resultante difere do grafeno puro, e assim seu uso potencial é reduzido. O segundo método consiste na utilização de grafite comercial, a partir do qual nanoplaquetas com espessura de apenas algumas dezenas de nanômetros são obtidas. Tempos longos de sonificação podem separar ainda mais as camadas, fazendo com que nanoplaquetas de apenas alguns nanômetros sejam obtidas. Essa rota tem bom custo-benefício e não requer produtos químicos tóxicos. Além disso, as nanoplaquetas obtidas preservam algumas propriedades do grafeno puro devido à ausência de um processo oxidativo severo, possibilitando a produção dessas nanocargas em larga escala (KING et al., 2013; ZHANG et al., 2014). Uma das desvantagens, no entanto, é a não funcionalização da superfície, o que pode promover aglomeração de camadas, além da falta de compatibilidade com vários polímeros (VECA et al., 2009; ZHANG et al., 2014).

Em comparação a outras estruturas derivadas do grafeno, as nanoplaquetas de grafite possuem algumas vantagens. Nanotubos de carbono, por exemplo, não são ideais para a tenacificação de polímeros, pois são mais caros, produzem suspensões viscosas e possuem funcionalidade altamente anisotrópica (WANG et al., 2015). Compósitos com nanoplaquetas de grafite possuem boa resistência mecânica, alto módulo e propriedades de barreira. Além disso, exibem boas propriedades elétricas e térmicas (WANG et al., 2015; AHMADI-MOGHADAM & TAHERI, 2015).

Estruturas tais como o grafeno, óxido de grafeno e nanotubos de carbono continuam sendo, ao longo dos anos, o foco da pesquisa em nanocompósitos. Nanoplaquetas de grafite, no entanto, surgem como uma alternativa por serem comercialmente disponíveis a baixo custo. As propriedades finais dos compósitos dependem de vários fatores, dentre eles a dispersão homogênea do grafeno nas resinas, de modo a ter *um* bom aproveitamento da alta razão de aspecto do grafeno (WANG et al., 2015; WEI et al., 2015).

Prolongo et al. (2014) realizaram um estudo com nanoplaquetas de grafite, avaliando também técnicas de dispersão tais como mistura de alto cisalhamento (6000 rpm por 15 min.) e misturadores de rolos. Combinando as duas técnicas, os autores obtiveram quase completa exfoliação das nanoplaquetas, com espessura média de 5-10 nm, porém sem a formação de camadas únicas de grafeno, provavelmente devido às ligações  $\pi$ - $\pi$  entre camadas presentes na estrutura das nanoplaquetas. A temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos encontrada pelos autores foi maior para os compósitos produzidos por misturadores de rolos. Ainda, os autores destacam que mistura de alto cisalhamento causa a quebra de sua estrutura, o que pode ocasionar defeitos nas plaquetas. Dessa forma, os autores argumentam que o misturador de rolos é a melhor técnica para dispersar nanoplaquetas de grafite.

Susin (2010), por outro lado, estudou a dispersão de nanotubos de carbono de paredes simples/múltiplas por sonificação e misturador de rolos. Segundo o autor, não houve diferença significativa nas propriedades mecânicas. Embora sejam nanocargas de morfologias distintas das nanoplaquetas de grafite, o autor faz colocações importantes pertinentes ao desperdício de material e dificuldades ao utilizar misturadores de rolos para mistura de resinas líquidas, preferindo a utilização de sonificação e misturador tipo DRAIS. Ainda, de acordo com o autor, não há mudança significativa nas propriedades mecânicas dos compósitos.

Yang et al. (2011) realizaram estudos sobre a agregação induzida por agitação mecânica de nanoplaquetas de grafite. Os autores dispersaram grafeno em tolueno em rotações de até 1200 rpm. Segundo os autores, é de suma importância entender o comportamento do grafeno em solução para buscar a melhor rota de processamento de nanocompósitos. Nesse estudo, os autores reportam um comportamento atípico do grafeno em suspensão sob agitação mecânica, com agregação e formação de dobramentos e estrutura tubulares das plaquetas individuais. Baseado neste estudo, Wei et al. (2015) sugerem somente a sonificação para conseguir uma dispersão do grafeno em resinas epoxídicas. Os autores observaram um aumento na temperatura de transição vítrea de 93,4 °C para 99,1 °C nos compósitos reforçados por 0,3% (m/m) de grafeno comparados à resina pura. Além disso, a resistência à tração também encontra um valor máximo em 0,3% (m/m), com valor aproximado de 64,4 MPa, 12,6% maior do que a resina pura.

Shokrieh et al. (2014) compararam a incorporação de nanoplaquetas de grafite, nomenclatura assim definida pelos autores com partículas de 20-30 nm de espessura, e nanofolhas de grafeno, definidas como folhas de grafeno empilhadas e com menor espessura. As partículas foram dispersas por agitação mecânica seguida de sonificação. Nesse estudo, as plaquetas demonstraram maior impacto na resistência à tração e na tenacidade à fratura do que as nanofolhas de grafeno.

Wang et al. (2015) avaliaram dois tipos de NPG<sub>r</sub> comercial com diferentes dimensões e áreas superficiais: uma delas com 5 µm e 150 m<sup>2</sup>/g a outra com 1 µm e 750 m<sup>2</sup>/g. As NPG<sub>r</sub> foram adicionadas à resina epoxídica à suspensão utilizando sonicação e posterior processamento em misturador de rolos. Com a utilização apenas da sonificação, os autores notaram uma redução no tamanho das nanoplaquetas, evidenciando melhor dispersão. A T<sub>g</sub> dos compósitos aumentou em 3 °C com 5% (%m), e partículas com maior área superficial mostraram maior aumento nas propriedades mecânicas se comparadas às partículas com menor área superficial.

Chong et al. (2016) dispersaram nanoplaquetas de grafite em resina epoxídica primeiramente em tetrahidrofurano (THF) ou N-metil-2-pirrolidona (NMP), e posteriormente adicionaram à resina epoxídica com sonicação adicional. Os autores observaram boa dispersão e um aumento na tenacidade à fratura. Segundo esse estudo, as nanoplaquetas de grafite possibilitam um balanço entre potencial de reforço e tenacidade que não são usualmente obtidos com outros tipos de nanocargas em concentrações baixas.

### 3.7 Modificação de estruturas de grafeno com silanos

Outros desafios no uso de nanocargas e na fabricação de compósitos poliméricos incluem a tendência de aglomeração e a fraca adesão interfacial entre as nanocargas e as resinas termorrígidas. Para contornar esses desafios, a modificação superficial dessas nanocargas é uma alternativa interessante. A modificação superficial das nanocargas permite melhor dispersão, limitando a aglomeração do reforço, e aumento na temperatura de transição vítrea mesmo em pequenas concentrações (VENNERBERG et al., 2014).

Para a modificação química da superfície de estruturas baseadas em grafeno, líquidos iônicos de sais de imidazol (BAG et al., 2016) e a modificação térmica induzida de óxido de grafeno (KOMOLOV et al., 2017) foram estudados recentemente como alternativas. Para a aplicação de estruturas de grafeno em materiais poliméricos, a literatura aborda mais comumente a modificação dessas nanocargas com silanos, que permitiriam a funcionalização da superfície por similaridade de grupos orgânicos com a matriz de interesse, podendo auxiliar na dispersão (AVILÉS et al., 2013).

Silanos são agentes de acoplamento eficientes e muito utilizados na modificação superficial de reforços em geral, promovendo adesão química na interface reforço/matriz. Silanos possuem uma estrutura genérica, que é apresentada na Equação (3.1), onde R é o radical alcóxi, X representa a organofuncionalidade, e R' é o radical alquila, que faz uma ponte com o átomo de silicone e a organofuncionalidade. A literatura também se refere a esses silanos como organossilanos, quando a funcionalidade for orgânica, ou alcoxissilanos, devido ao radical alcóxi (XIE et al., 2010).



A reação de silanização é ilustrada na Figura 3.16 (XIE et al., 2010).



Xie et al. (2010) explicam as etapas de silanização como:

a) Hidrólise: a etapa na qual os monômeros do silano são hidrolisados na presença de água e catalisador (ácido ou base), liberando álcool e formando grupos silanol reativos.

b) Autocondensação: durante a hidrólise, ocorre a condensação concomitante dos grupos silanol. Deve ser minimizada de modo a deixar grupos silanol livres para serem adsorvidos na superfície do material a ser modificado. A acidificação do meio é preferível nessa etapa a fim de acelerar a taxa de hidrólise dos silanos e retardar a taxa de condensação dos silanóis.

c) Adsorção: os monômeros ou oligômeros reativos silanol são adsorvidos fisicamente na superfície do material por ligações de hidrogênio. Os silanóis livres também são adsorvidos e reagem com outros grupos silanol para formar uma estrutura rígida de polissiloxano com ligações Si-O-Si estáveis.

d) Funcionalização: em muitos casos, sob aquecimento, as ligações de hidrogênio são convertidas em ligações covalentes Si-O-C, liberando água. Os grupos silanol residuais condensam consigo mesmos.

É conhecido que os alcoxi-silanos reagem com grupos OH de diversos materiais, tais como sílica e celulose, em condições pré-estabelecidas de temperatura, quantidade de água e acidificação do meio (XIE et al., 2010). Portanto, levando-se em conta a presença de grupos hidroxila no óxido grafeno sugerida pela configuração de Lerf-Klinowski, espera-se que um mecanismo semelhante ocorra para as estruturas derivadas do óxido de grafeno, mantidas as condições ideais de silanização.

A Tabela 3.1 apresenta os principais silanos abordados na literatura e as matrizes poliméricas com as quais são mais comumente empregados. A organofuncionalidade dos silanos pode interagir com as matrizes poliméricas dependendo da funcionalidade ou da compatibilidade com o polímero. Por exemplo, um grupo alquila não reativo no silano pode aumentar a compatibilidade do reforço funcionalizado com o polímero por polaridades semelhantes; entretanto, a organofuncionalidade reativa também pode formar ligações covalentes ou ser quimicamente compatível com a matriz (XIE et al., 2010; VANNERBERG et al., 2014).

Dessa forma, a funcionalidade adequada do silano pode ser escolhida com base na matriz de interesse a fim de aperfeiçoar a interação entre reforço e polímero, ou simplesmente de modo a introduzir grupos funcionais entre as camadas para aumentar a distância entre as camadas e facilitar a dispersão (AHMADI et al., 2016).

**Tabela 3.1** - Estruturas, funcionalidade e aplicação de silanos em matrizes poliméricas.

<b>Estrutura</b>	<b>Funcionalidade</b>	<b>Abreviação</b>	<b>Matriz de interesse</b>
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2^{\text{a}}$	Amino	APS	Epoxídica, polietileno, poliacrilato, PVC
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	Metacril	MPS	Polietileno, poliéster
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$	Mercapto	MRPS	Borracha natural, PVC
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$	Glicidóxi	GPS	Epoxídica, polisulfida

Fonte: Adaptado de XIE et al., 2010.

<sup>a</sup> R: radical metil ou etil.

A utilização de silanos para funcionalizar fibras, micro ou nanopartículas convencionalmente utilizadas tais como sílica, celulose, fibras naturais e nanotubos de carbono entre outros, é extensivamente abordada na literatura, com mecanismos já estabelecidos (KATHI & RHEE, 2008; XIE et al., 2010). Entretanto, a funcionalização de óxido de grafeno e nanoplaquetas de grafite ainda é recente. É sabido, até o momento, que o óxido de grafeno tem uma variedade de grupos contendo oxigênio nos planos basais e nas extremidades, o que pode proporcionar sítios reativos para a funcionalização covalente dessas nanocargas. Entretanto, os mecanismos de funcionalização ainda são escassos, e a quantidade necessária de silano para modificar tais estruturas de maneira eficiente ainda é desconhecida (AVILÉS et al., 2013, LI et al., 2015). Além disso, pouco ainda é conhecido sobre a estrutura química das nanoplaquetas de grafite e a disponibilidade de sítios ativos na sua estrutura para funcionalização.

Ma et al. (2006) já utilizavam 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) para modificação superficial de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Foram identificadas as ligações Si-C, Si-O-C e Si-O-Si, esta última advinda da hidrólise parcial do silano durante a reação. Kathi e Rhee (2008) também realizaram a modificação de nanotubos de carbono com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), e propuseram um mecanismo similar ao de Ma et al. (2006), com a grafitização do silano na superfície das paredes da estrutura dos nanotubos.

Devido ao fato de que o óxido de grafeno possui diversos grupos funcionais tais como grupos hidroxila, carbonila, carboxila e epoxídicos, isso pode permitir a funcionalização da superfície dessas nanocargas com agentes de acoplamentos (YANG et al., 2009; LEE et al., 2015). Yang et al. (2009) modificaram a superfície de óxido de grafeno com APTES – um dos primeiros estudos na literatura para esse material. Segundo os autores, o óxido de grafeno possui

grupos funcionais epoxídicos e hidroxilas que podem reagir com silanos. A modificação da superfície foi feita com sucesso, evidenciada também pelo surgimento de grupos Si-O-C e Si-O-Si. Lee et al. (2015) funcionalizaram OG com monocamadas de APTES (dentre outros silanos) automontadas em tolueno e obtiveram um aumento de 53% na força da ligação da interface para os compósitos de resina epoxídica amino-funcionalizados.

Avilés et al. (2013) publicaram estudos onde avaliam a influência da concentração de silanos na modificação superficial de nanotubos de carbono. De acordo com os autores, o grau de conversão e funcionalização das cargas com silanos depende da funcionalidade química do silano, das condições de pH, da área superficial das nanocargas, dentre outros.

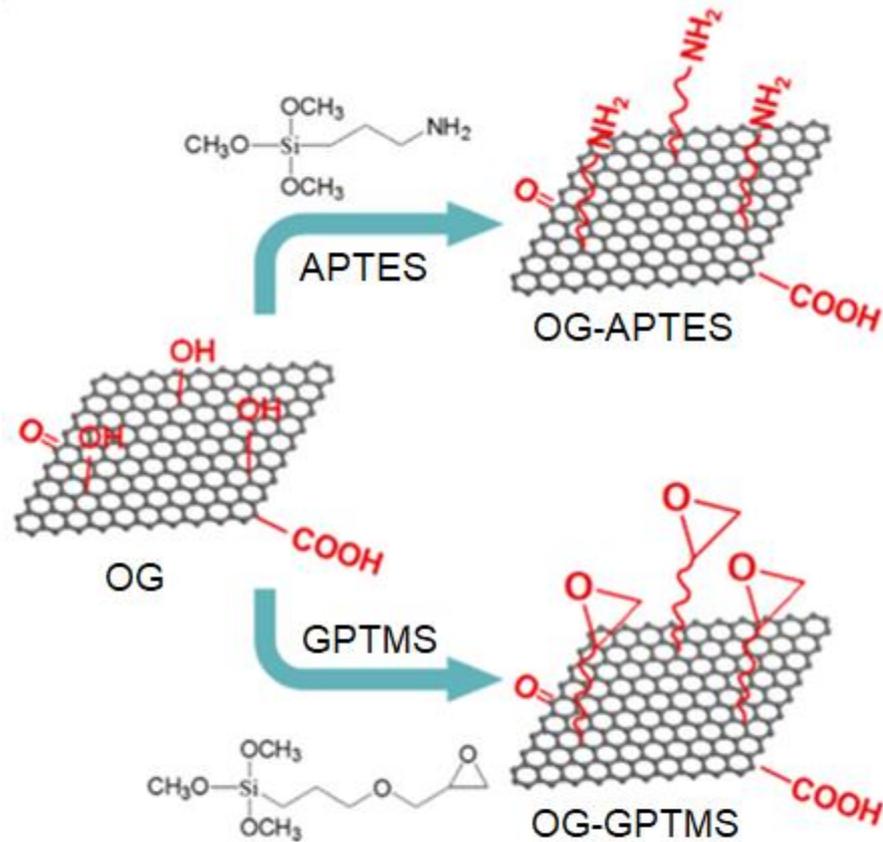
Existe uma concentração ótima que proporciona uma cobertura molecular adequada na superfície do reforço. O excesso de silano pode ter um efeito negativo nas propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos, induzida pela autocondensação do silano e pela formação de camadas de polissiloxano, que não são interessantes para o processo (XIE et al., 2010; AVILÉS et al., 2013). No referido estudo, nanotubos de carbono foram modificados com 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano em concentrações variando até 10 vezes mais em relação à massa de nanotubos. Os autores concluem que concentrações entre uma e duas vezes em relação à massa de nanotubos são ótimas para garantir a funcionalização, e destacam que, embora a concentração possa depender do tipo de silano ou do tipo de reforço, não deve ser necessário aumentar esta quantidade na maior parte dos casos (AVILÉS et al., 2013).

Mo et al. (2016) utilizaram OG modificado com APTES como reforço em papel magnético e observaram um aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos. Jiang et al. (2013) funcionalizaram OG com partículas de sílica-APTES – *i.e.* as partículas de sílica foram tratadas com APTES e posteriormente acopladas à superfície do OG – e reportaram um aumento na resistência ao impacto e na resistência à tração para um conteúdo máximo de 1% (%m) de reforço.

Ahmadi-Moghadam et al. (2015) trataram nanoplaquetas de grafeno com silano GPTMS para aplicação em compósitos grafeno/resina epoxídica. A funcionalização foi realizada com sucesso, e o módulo elástico e a tenacidade à fratura dos compósitos obtidos aumentaram 15% e 82%, respectivamente. Além disso, a ductilidade da resina epoxídica aumentou em relação ao polímero puro, outro indício da tenacificação.

Li et al. (2013) modificaram óxido de grafeno com silanos APTES e GPTMS – amino e glicidóxi funcionalizados, respectivamente. A resistência à tração dos compósitos com grafeno-APTES aumentou 16% em relação à resina pura, com valor de 81,2 MPa. A ductilidade também aumentou em 83% e 89% para o OG-APTES e OG-GPTMS, respectivamente, para

um percentual de 0,2% (m/m) de reforço. A tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) aumentou 43% com a adição de 0,2% (m/m) de OG-GPTMS, sendo este silano mais efetivo no aumento da ductilidade e tenacidade à fratura. A Figura 3.17 ilustra a funcionalização do grafeno proposta pelos autores.



**Figura 3.17** - Silanização proposta para o óxido de grafeno com APTES e GPTMS (adaptado de LI et al., 2013).

## CAPÍTULO 4

### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 Materiais

Para a síntese do óxido de grafeno (OG) foi utilizado grafite comercial da marca Sigma Aldrich, em pó, com tamanho de partícula  $\leq 20 \mu\text{m}$  segundo o fabricante. Ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{conc}}$ ), nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) 99%, permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) em pó 99%, peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 5% (v/v) e cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) foram adquiridos da Dinâmica e Neon Química para a síntese do OG pelo método de Hummers e Offemann e utilizados sem purificação.

As nanoplaquetas de grafite (NPG<sub>r</sub>) foram adquiridas da Strem Chemicals, *grade* 06-0220, com espessura de 6 – 8 nm, diâmetro de 25  $\mu\text{m}$ , densidade bulk de 0,3 – 1  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e área superficial entre 120 e 150  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . A composição fornecida pelo fabricante é de C (>99,5%), O (<1%) e conteúdo acídico residual (< 0,5%). As NPG<sub>r</sub> foram utilizadas como recebidas.

A resina epoxídica e endurecedor *grade* LY 1564/HY 150 foram obtidos da Huntsman. As principais propriedades da resina epoxídica são apresentadas na Tabela 4.1. O tempo de gel foi calculado experimentalmente monitorando a temperatura da mistura. Segundo o fabricante, a resina epoxídica pode ser considerada uma resina DGEBA com peso molecular 700  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , e o endurecedor é em base amina.

**Tabela 4.1** - Propriedades da resina epoxídica LY 1564.

Densidade a 20 °C ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Viscosidade a 25 °C ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	Tempo de gel do fabricante (min)	Tempo de gel experimental (min)
1,15	1.200 – 1.400	45	70

Fonte: Huntsman, 2019.

Para a modificação química das NPG<sub>r</sub> e do OG foram utilizados dois silanos: 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS), adquiridos da Sigma-Aldrich e utilizados sem purificação. Etanol 99,5% (Anidrol), acetona P.A. e ácido acético glacial (Neon Química) foram utilizados no processo de silanização sem purificação.

O copolímero tribloco poli(etileno óxido)-b-poli(propileno óxido)-b-poli(etileno óxido) (EPE) Pluronic<sup>®</sup> P-123 foi adquirido da Sigma Aldrich com um número de blocos EPE de 20:70:20 e peso molecular de 5. 800  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  de acordo com o fabricante.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Obtenção do óxido de grafeno

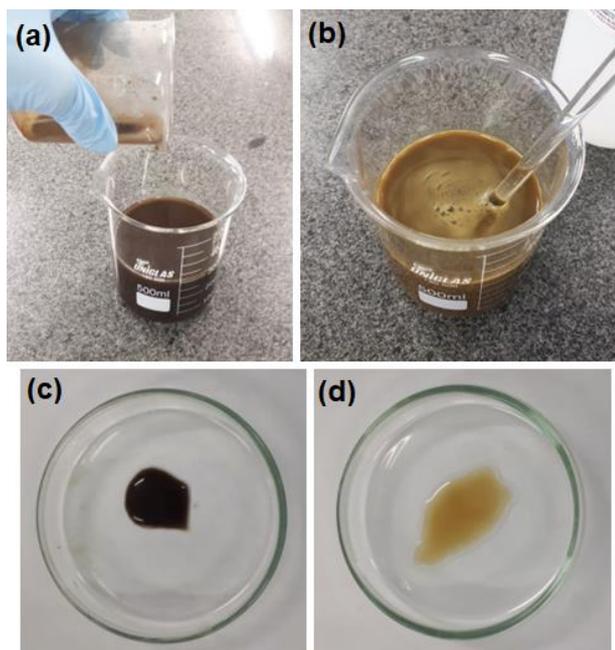
O óxido de grafeno foi obtido segundo modificação do protocolo de Hummers e Offeman (1958) realizada por Konios et al. (2014). 1 g de grafite foi adicionado a 25 mL de ácido sulfúrico, mantido previamente em congelador por 30 min a fim de manter a temperatura do sistema em cerca de 4 °C. Em seguida, 0,5 g de NaNO<sub>3</sub> foram adicionados. Um sistema para manter a suspensão sob agitação, com controle de temperatura, foi montado de acordo com a Figura 4.1.



**Figura 4.1** - Montagem do experimento para obtenção do óxido de grafeno (OG) a partir do método de Hummers.

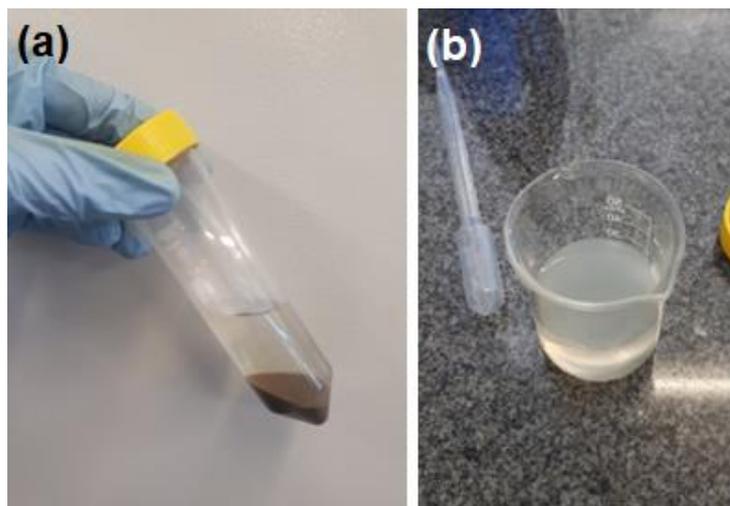
Após manter a suspensão H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaNO<sub>3</sub>/grafite sob agitação por 5 minutos, foi adicionado o agente oxidante KMnO<sub>4</sub> (3 g) lentamente, durante 2 h, a fim de não elevar a temperatura do sistema acima de 20 °C, de acordo com o protocolo original de Hummers e Offeman (1958). A suspensão permaneceu em agitação magnética por 4 h até atingir a temperatura ambiente. O tempo de oxidação foi escolhido com base no tempo mínimo estabelecido pelo protocolo de Hummers e com base nas modificações propostas por Konios et al. (2014) para garantir a intercalação do agente oxidante nas galerias do grafite. Após o tempo de oxidação, a suspensão foi mantida sob agitação magnética fora do banho de gelo, aquecida a 35 °C por 30 min. Em seguida, a mesma suspensão foi adicionada lentamente a 50 mL de

água destilada e subsequentemente aquecida a 70 °C por 15 min, e após adicionada a outros 250 mL de água destilada. A suspensão obtida possuiu cor marrom, característica do grafite oxidado (DIMIEV & EIGLER, 2017) (Figura 4.2). Após, o peróxido de hidrogênio foi adicionado lentamente até a mudança de coloração de marrom para amarelo-ouro. Foi adicionado aproximadamente 50 mL de peróxido até obter a coloração desejada ou até cessar a efervescência da suspensão.



**Figura 4.2** – Etapa de formação do óxido de grafeno: (a) adição da suspensão em água destilada; (b) após a adição de peróxido de hidrogênio; e (c) e (d) detalhe da transição de coloração de marrom para amarelo-ouro em placa de Petri.

A suspensão foi decantada em temperatura ambiente durante a noite (aproximadamente 12 h) e em seguida lavada com água destilada por centrifugação (Novatecnica NT-820, 4000 rpm, 5 min) por 10-12 ciclos. A cada ciclo, a água sobrenadante foi testada com cloreto de bário até obter resultado negativo para a presença de íons sulfato *i.e.* até não observar mais o precipitado branco (Figura 4.3). O óxido de grafite resultante dessa etapa foi então transferido para uma placa de Petri e em seguida levado à estufa a vácuo para realizar a etapa de secagem por 24 h a 50 °C. Foram obtidos 1,504 g de óxido de grafite a partir dessa síntese. Após a secagem, o material adquiriu uma coloração marrom-escuro. O OG foi acondicionado em dessecador até o uso.



**Figura 4.3** - Lavagem do OG obtido: (a) detalhe do sobrenadante após centrifugação e (b) sobrenadante após teste com cloreto de bário, detalhando o precipitado branco.

#### 4.2.1. Modificação das NPGr e do OG com silanos

As NPGr e o OG (0,5 g) foram dispersos em 50 mL de etanol por sonificação em equipamento VibraCell por 1 h, em dois ciclos de 30 min com intervalo de 5 minutos, em banho de gelo, a uma amplitude de 40% com potência nominal do equipamento de 500 W. Concomitantemente, em outro béquer, foi realizada a hidroalcoólise do silano. Foi adicionada ao béquer uma solução de 100 mL de etanol/água destilada na proporção de 75:25 (v/v). A solução foi levada a um agitador magnético à temperatura ambiente. Em seguida foram adicionados os silanos GPTMS ou APTES em uma proporção de 3 mL silano para 1 g de NPGr ou OG gota a gota, de acordo com os melhores resultados encontrados por Avilés et al. (2013). Embora os resultados relatados pelos autores se refira a funcionalização de nanotubos de carbono, essa metodologia foi adotada aqui.

Após, o meio foi acidificado com ácido acético glacial até atingir um pH de aproximadamente 4 – 5. Em média, 1 – 2 mL de ácido acético foram utilizados no processo de silanização nessa etapa. A solução permaneceu sob agitação magnética por 1 h, à temperatura ambiente, para a de hidrólise do silano. Após, a suspensão etanol/NPGr ou etanol/OG foi adicionada lentamente ao silano e mantida sob agitação magnética por 4 h a 70 °C. De acordo com a literatura, essa temperatura é ideal para os silanos APTES e GPTMS e, portanto, foi mantida para todos os processos de silanização nesse estudo (LI et al., 2013).

Após a funcionalização, a suspensão foi lavada por centrifugação com solução 75:25 etanol/água (v/v) em uma centrífuga Novatecnica, modelo NT-820, com velocidade de 4000 rpm e tempo de centrifugação de 5 min. Foram realizadas de três a cinco lavagens a fim de

remover os grupos silanol não-reagidos da suspensão. Em seguida, a suspensão foi secada em estufa a vácuo a 80 °C por 12 h para finalizar a funcionalização.

A fim de facilitar a dispersão do NPG<sub>r</sub> ou OG modificadas antes da incorporação em resina epoxídica, as partículas foram moídas em grau e pistilo de cerâmica. As partículas modificadas são aqui chamadas de NPG<sub>r</sub> ou OG, seguidas do silano com o qual foram modificadas, G ou A para GPTMS ou APTES, respectivamente. O OG foi modificado apenas com APTES, seguindo os melhores resultados encontrados para as NPG<sub>r</sub>.

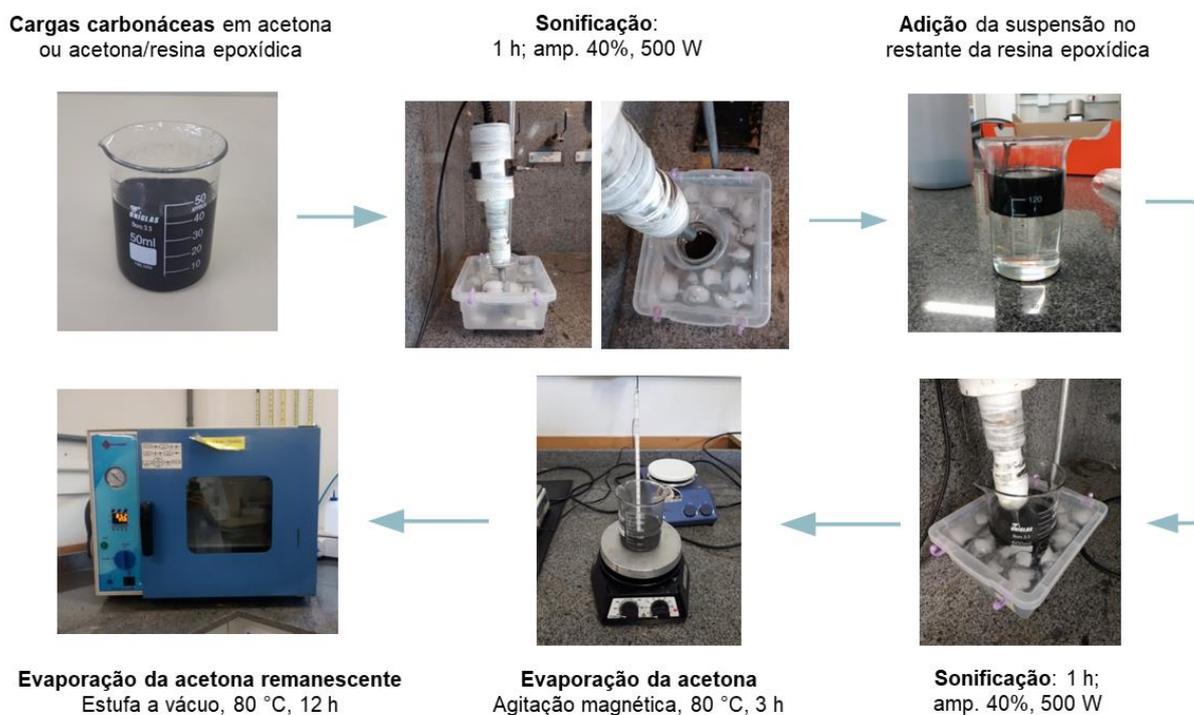
A Tabela 4.2 apresenta a nomenclatura utilizada para as amostras ao longo desse estudo.

**Tabela 4.2** – Nomenclatura utilizada para as amostras do presente estudo.

<b>Nomenclatura</b>	<b>Descrição da amostra</b>
NPG <sub>r</sub>	Nanoplaquetas de grafite em pó
NPG <sub>r</sub> -G	Nanoplaquetas de grafite tratadas com GPTMS
NPG <sub>r</sub> -A	Nanoplaquetas de grafite tratadas com APTES
NPG <sub>r</sub> _0,10	Compósitos de NPG <sub>r</sub> com 0,1% (%m) de nanocarga, onde: 0,10 = 0,1%; 0,25 = 0,25%; 0,50 = 0,50%; e 1,0 = 1% (%m).
NPG <sub>r</sub> _0,25-G	Compósitos de NPG <sub>r</sub> com 0,25% (%m) de nanocarga funcionalizada com GPTMS
NPG <sub>r</sub> _0,25-A	Compósitos de NPG <sub>r</sub> com 0,25% (%m) de nanocarga funcionalizada com APTES
OG	Óxido de grafeno (em pó)
OG-A	Óxido de grafeno funcionalizado com APTES
OG_0,10	Compósitos de OG com 0,1% (%m) de nanocarga, onde 0,10 = 0,1%; 0,25 = 0,25%; e 0,50 = 0,50%.
OG-A_0,10	Compósitos de OG com 0,1% (%m) de nanocarga tratada com APTES, onde 0,10 = 0,1%; 0,25 = 0,25%; e 0,50 = 0,50%.
EP	Resina epoxídica
EPE	Compósitos com 5% (%m) do copolímero-bloco poli(etileno óxido)-b- poli(propileno óxido)-b-poli(etileno óxido)
EP/EPE/NPG <sub>r</sub>	Compósitos com 5% de EPE e 0,1% de NPG <sub>r</sub>
EP/EPE/NPG <sub>r</sub> -A	Compósitos com 5% de EPE e 0,1% de NPG <sub>r</sub> tratada com APTES
EP/EPE/OG	Compósitos com 5% de EPE e 0,1% de OG
EP/EPE/OG-A	Compósitos com 5% de EPE e 0,1% de OG tratado com APTES

## 4.2.2 Incorporação das cargas à resina epoxídica

O fluxograma da Figura 4.4 apresenta o processo de incorporação das NPGr ou OG em resina.



**Figura 4.4** - Processamento dos compósitos NPGr/resina e OG/resina.

As NPGr sem funcionalização foram incorporadas em resina epoxídica nas proporções de 0%, 0,1%, 0,25%, 0,5% e 1% (%m). Para as NPGr funcionalizadas, foi escolhido um percentual mássico de 0,25%, com base nos resultados encontrados para as NPGr não-funcionalizadas. O valor de 1% foi determinado experimentalmente como o limite superior, pois a baixa densidade *bulk* das NPGr não permitiu que concentrações mássicas maiores, *e.g.* 2,5% (%m), fossem incorporadas aos compósitos.

Primeiramente, as NPGr foram adicionadas a 50 mL de acetona e sonificadas por 1 h com amplitude de 40% e potência nominal do equipamento de 500 W, em banho de gelo a fim de não elevar a temperatura do sistema. O tempo de sonificação foi estimado de acordo com informações disponíveis na literatura (PROLONGO et al., 2014). A suspensão foi então adicionada à resina epoxídica, misturada manualmente até completa miscibilidade das fases e em seguida sonificada por 1 h em banho de gelo nas mesmas condições.

A incorporação do OG em resina epoxídica passou por adaptações na metodologia para garantir melhor incorporação das mesmas em resina. Primeiramente, as OG ou OG-A foram

adicionadas à resina epoxídica na concentração de 0,1% a 0,5% (%m), respeitando o limite máximo de OG que pode ser incorporado à resina. A fim de elevar a viscosidade e a tensão superficial do sistema durante a sonificação, as OG foram primeiramente adicionadas a uma mistura de 25 mL de acetona e 25 g de resina epoxídica, sonificadas por 1 h nas mesmas condições anteriores, e em seguida a suspensão foi adicionada à resina epoxídica restante e sonificada por mais 1 h.

A mistura foi mantida sob agitação magnética a 80 °C por 3 h para evaporação do solvente, monitorada pela variação de massa do sistema. Após, a resina foi levada à estufa à vácuo por 12 h a 80 °C, a fim de evaporar o restante do solvente antes da moldagem, e em seguida resfriada e armazenada.

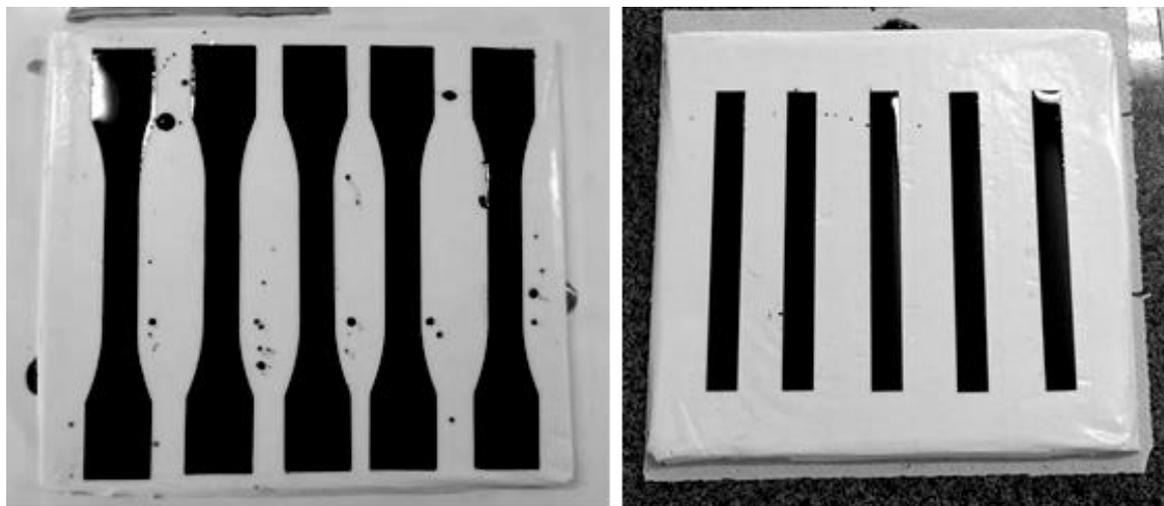
#### **4.2.3 Incorporação do copolímero-bloco em resina epoxídica**

Com os melhores percentuais e tratamentos encontrados com base nos resultados mecânicos e dinâmico-mecânicos, 0,1% de NPG<sub>r</sub>, OG, NPG<sub>r</sub>-A ou OG-A foram incorporados à 25 g de resina epoxídica e 25 mL de acetona, manualmente homogeneizados e sonificados por 1 h a 40% de amplitude em sonificador com potencial nominal de 500 W. O sistema foi mantido em banho de gelo. Em seguida, a quantidade restante de resina epoxídica foi adicionada à suspensão e sonificados por mais 1 h nas mesmas condições. A acetona foi evaporada mantendo a mistura sob agitação magnética a 80 °C por 3 h, e a remoção da acetona remanescente foi feita em estufa a vácuo a 80 °C por 12 h. Após essa etapa, o EPE foi adicionado à resina epoxídica na concentração de 5% (m/m) imediatamente após remover as misturas da estufa, seguido de agitação magnética por 20 min a 70 °C, tempo estimado experimentalmente até a completa dissolução do EPE em resina epoxídica. O EPE foi adicionado após a incorporação das NPG<sub>r</sub> e das OG em resina epoxídica para evitar interações indesejadas do EPE com a acetona utilizada como co-solvente para dispersão, e também a fim de evitar a degradação do EPE durante a sonificação.

#### **4.2.4 Moldagem dos compósitos**

Para a moldagem, 100 g de suspensão de resina com as NPG<sub>r</sub> ou OG incorporados foram utilizadas e, em seguida, foi adicionado o endurecedor E150 na proporção de 100:15 (%m/m). O endurecedor foi misturado lentamente por aproximadamente 5 min. A resina foi levada à estufa a vácuo por 3 ciclos de 10 min a uma pressão de -0,6 a -0,8 bar para eliminar as bolhas

de ar. A moldagem dos compósitos foi feita por vazamento (*casting*) da resina em moldes de borracha de silicone (Figura 4.5) no formato de corpos de prova de flexão segundo a norma ASTM D790 ( $127 \times 12,7 \times 4 \text{ mm}^3$ ) e de tração segundo a norma ASTM D638.



**Figura 4.5** - Moldagem dos compósitos.

A cura dos compósitos foi realizada *in situ* por até 48 h à temperatura ambiente (entre 15 °C e 25 °C). Após, os compósitos foram pós-curados em estufa de acordo com o seguinte ciclo de cura: 2 h a 70 °C, 2 h a 90 °C, 2 h a 120 °C e 15 h a 150 °C. O ciclo de cura foi realizado conforme recomendado pelo fabricante. A temperatura de cura foi mantida igual para todos os compósitos processados nesse estudo, e não foram feitas alterações mesmo com a adição de EPE. Para verificação da cura das resinas epoxídicas, foram realizadas análises de DSC na resina após adição de endurecedor, após 24 h de cura *in-situ*, e após o ciclo de cura recomendado pelo fabricante. Após o ciclo de cura recomendado pelo fabricante, não foram detectados picos exotérmicos na amostra, indicando que a cura foi realizada completamente.

### 4.3 Caracterização das NPG<sub>r</sub>, do OG e dos compósitos

Para avaliar a composição química e a funcionalização das NPG<sub>r</sub> e OG sem e com silanos, foi realizada espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise foi feita pelo método de pastilhas de KBr em equipamento Nicolet, modelo IS10. A faixa de número de onda utilizada foi de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para cada amostra, foram obtidos 32 scans com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

A análise termogravimétrica (TGA) das amostras foi realizada para avaliar a estabilidade térmica e a quantidade de silano grafitezada à amostra. As análises foram feitas em

equipamento Shimadzu, modelo TGA-50. As análises foram feitas em uma faixa de temperatura de 25 a 900 °C, com taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> e fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL.min<sup>-1</sup>. A quantidade de silano grafitizada na amostra foi calculada de acordo com metodologia proposta por Asghari et al. (2017), com base na perda percentual de massa em 200 °C e 600 °C, que corresponde à degradação do silano adsorvido na amostra, de acordo com a Equação 4.1.

$$\text{Quantidade grafitizada} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{g}_{\text{CCarb}}} \right) = \frac{\Delta w_{200-600} \times 1000}{w_{600} \times M} \quad (4.1)$$

onde: mmol/g<sub>CCarb</sub> = quantidade de silano grafitizada por grama de carga carbonácea (NPGr ou OG); w<sub>200-600</sub> = perda de massa percentual no intervalo de 200 °C a 600 °C; w<sub>600</sub> = perda de massa percentual na temperatura de 600 °C; M = massa molar do silano, calculada em 236,34 g.mol<sup>-1</sup> para o GPTMS e 221,37 g.mol<sup>-1</sup> para o APTES.

A análise de difração de raios X foi realizada para as amostras em pó de NPGr e OG, com e sem tratamento, e para todos os compósitos pós-curados, em equipamento marca Shimadzu, modelo XRD-600, com os seguintes parâmetros: CuKα = 0,1542 nm, 30 mA, 40 kV, 2° < 2θ < 40°, 0.05°, 2 s<sup>-1</sup>. O espaçamento basal entre camadas das NPGr e OG foi calculado através da Lei de Bragg (Equação 4.2):

$$2. d. \text{sen}\theta = n. \lambda \quad (4.2)$$

onde: d = espaçamento basal (nm); λ = comprimento de onda dos feixes incidentes de raios-X (nm); n = número inteiro; θ = ângulo de incidência (°).

O tamanho de cristalito (L) para as amostras de NPGr e OG em pó foi calculado a partir da equação de Scherrer (Equação 4.3):

$$L = \frac{K. \lambda}{\beta. \text{cos}\theta} \quad (4.3)$$

onde: L = tamanho do cristalito (nm); K = fator de forma, valor 0,9; λ = comprimento de onda dos feixes incidentes de raios-X (nm); β = largura de pico à meia-altura, calculada através da integração da área sob o pico (°); θ = ângulo de incidência (°).

Para o cálculo do número de camadas das amostras NPG<sub>r</sub> e OG com e sem tratamento, foi utilizada metodologia proposta por Pavoski et al. (2017), onde divide-se o tamanho do cristalito  $L$  pelo espaçamento basal  $d$ , este último acrescido de 0,1 nm - espessura teórica da camada única de grafeno.

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para as amostras de NPG<sub>r</sub> e OG em pó foi realizada em equipamento Omicron CHA (*concentric hemispherical analyser*), modelo EA 125, com fonte de radiação Al/K $\alpha$  1486,6 eV e ânodo operando a 15 kV, 15 mA, 225 W. As amostras foram depositadas em uma fita de cobre com suporte de amostra de molibdênio. O espectro foi obtido com energia de 50 eV e passos de 1 eV. A espectroscopia Raman foi feita para as amostras de NPG<sub>r</sub> e OG em pó em espectrômetro Raman Renishaw inVia utilizando 5% de um laser de 532 nm e lente de 50  $\times$ .

Para avaliar a morfologia das NPG<sub>r</sub>, das OG, e dos compósitos, foi realizada microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG) em equipamento da marca TESCAN, modelo MIRA3. As amostras foram previamente recobertas com ouro.

A viscosidade complexa das amostras antes da adição de endurecedor foi analisada em reômetro oscilatório Anton Paar Physica MCR 301, com suporte cone-placa de diâmetro 25 mm, espaçamento definido em 0,050 mm, e  $T=0.5$  Pa, em uma frequência angular de 0,1 até 100 rad/s a 25 °C. A temperatura foi definida levando-se em conta a temperatura de processamento de compósitos por moldagem líquida.

Para avaliar o efeito da adição de NPG à resina epoxídica na sua cura, foi realizada análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) em equipamento Shimadzu DSC-50, na faixa de temperatura entre 30 °C e 200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL.min<sup>-1</sup>. Os ensaios foram realizados imediatamente após a adição do endurecedor à resina líquida. Foi calculado o calor de reação considerando a área sob a curva dos termogramas. A temperatura de pico ( $T_{\text{pico}}$ ) foi obtida a partir do ponto máximo do evento térmico e a temperatura de *onset* de cura ( $T_{\text{onset}}$ ) foi definida como a intersecção das tangentes do pico com a linha de base extrapolada.

A análise dinâmico-mecânica (DMA) dos compósitos foi feita em equipamento marca TA Instruments, modelo Q800 AT, com garra *single cantilever*, em uma faixa de temperatura de 30 °C a 200 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup>, frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,1%. Foram avaliados o módulo de armazenamento, o módulo de perda e o amortecimento ( $\tan \delta$ ) dos compósitos.

A partir do módulo de armazenamento obtido por DMA foi calculada a densidade de ligação cruzada dos compósitos. A temperatura de referência utilizada foi de  $T_g + 30$  °C, de acordo com metodologia proposta por Sanes et al. (2016), segundo a teoria da elasticidade da borracha descrita na Equação (4.4):

$$E'_r = 3\phi\nu_eRT \quad (4.4)$$

onde:  $E'_r$ : módulo de elasticidade na região elastomérica na temperatura de referência ( $T_g + 30$  °C);  $\phi$ : razão entre o módulo de elasticidade experimental e teórico;  $\nu_e$ : densidade de ligação cruzada ( $\text{mol.m}^{-3}$ );  $R$ : constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ );  $T$ : temperatura de referência em K. Segundo a literatura, a Equação (4.3) geralmente prediz bons valores de  $E'_r$  com  $\phi$  variando entre 0,4 e 1,6. Assim, um valor de  $\phi = 1$  pode ser usado para uma boa predição de valores dentro da ordem de magnitude (PELLICE et al., 2003; ORNAGHI et al., 2010).

O ensaio de tração dos compósitos foi realizado de acordo com a norma ASTM D638-14. Foi utilizada a máquina de ensaios universal EMIC DL-3000, com célula de carga de 200 kgf, a uma velocidade de ensaio de  $1 \text{ mm.min}^{-1}$ . Foram testados 5 corpos de prova de cada amostra, com geometria tipo I, e extensômetro de 50 mm. Ensaio de impacto IZOD (sem entalhe) foram feitos segundo a norma ASTM D256-10 em equipamento CEAST, modelo Resil-25, com energia de martelo de 2 J. Foram utilizados corpos de prova de  $63,5 \text{ mm} \times 12,7 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ . Foram testados entre 7 e 10 corpos de prova de cada amostra.

Ensaio de tenacidade à fratura em deformação plana ( $K_{IC}$ ) foram realizados de acordo com a norma ASTM D5045-14, em ensaio de flexão em três pontos (*single edge notch bend – SENB*). Corpos de prova de dimensões  $60 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  foram produzidos. Um entalhe foi feito nos corpos de prova com uma serra-fita, seguido da inserção de uma pré-trinca no raio desse entalhe utilizando uma lâmina. O comprimento do entalhe e da pré-trinca foi selecionado dentro de um intervalo da razão entre comprimento da trinca e largura da amostra entre 0,45 e 0,55. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios EMIC DL2000, com célula de carga de 100 kgf a uma velocidade de ensaio constante de  $1 \text{ mm.min}^{-1}$ , com *span* de 32 mm, ou seja, quatro vezes o valor da largura do corpo de prova. Foram testados 5 corpos de prova de cada amostra. A Figura 4.6 apresenta o equipamento e o corpo de prova utilizado no ensaio.

A tenacidade à fratura foi calculada de acordo com a norma através da Equação (4.5):

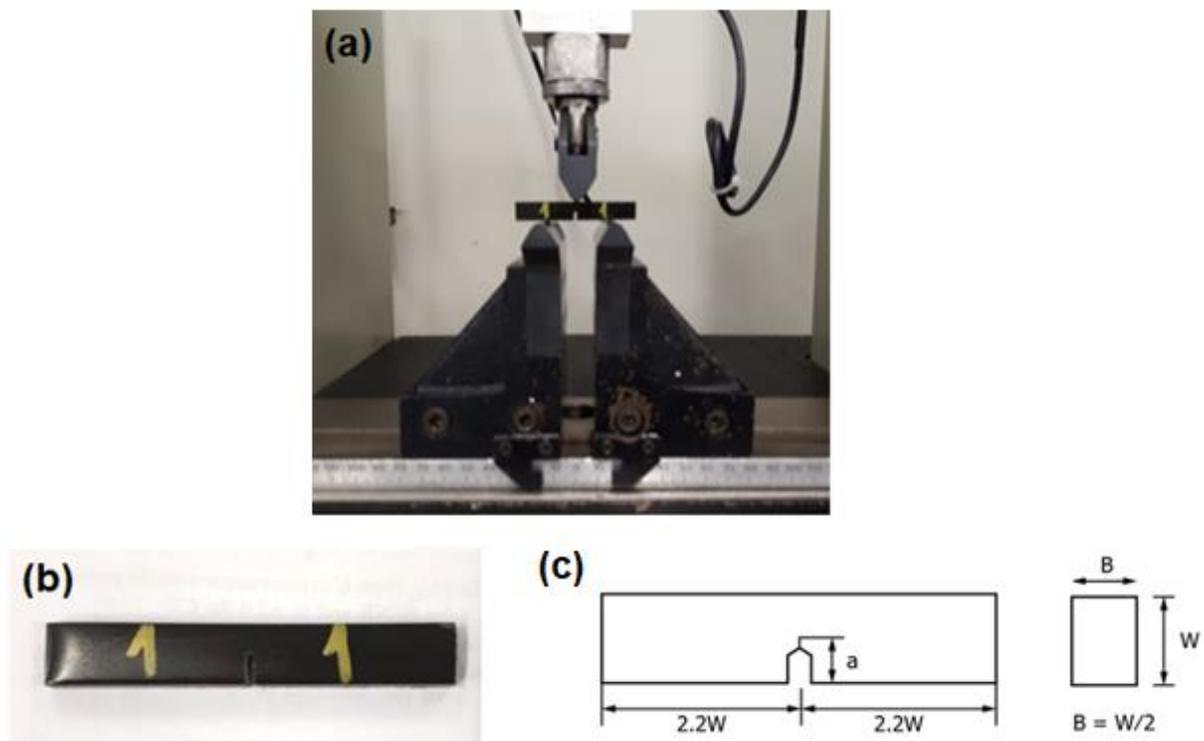
$$K_{IC} = \frac{P}{B \cdot W^{1/2}} f(x) \quad (4.5)$$

onde:  $P$ : carga na ruptura (kN);  $B$ : espessura do corpo de prova (cm);  $W$ : largura do corpo de prova (cm);  $x$ : razão entre o comprimento do entalhe e da trinca e da largura do corpo de prova.

O valor da constante geométrica  $f(x)$  foi calculado de acordo com a Equação (4.6), disponível na referida norma para o cálculo desse fator em ensaios de flexão em três pontos:

$$f(x) = 6x^{1/2} \frac{[1,99 - x(1 - x)(2,15 - 3,93x + 2,7x^2)]}{(1 + 2x)(1 - x)^{3/2}} \quad (4.6)$$

A análise estatística dos resultados de tração, impacto e tenacidade à fratura foi feita por análise de variância com um fator (*one-way ANOVA*) através do *software* Microsoft Excel. Um nível de significância de  $p < 0,05$  foi adotado. Letras iguais representam diferença não-significativa entre amostras dentro do nível de significância.



**Figura 4.6** - Ensaio de tenacidade à fratura: (a) equipamento; (b) corpo de prova; (c) dimensões.

## CAPÍTULO 5

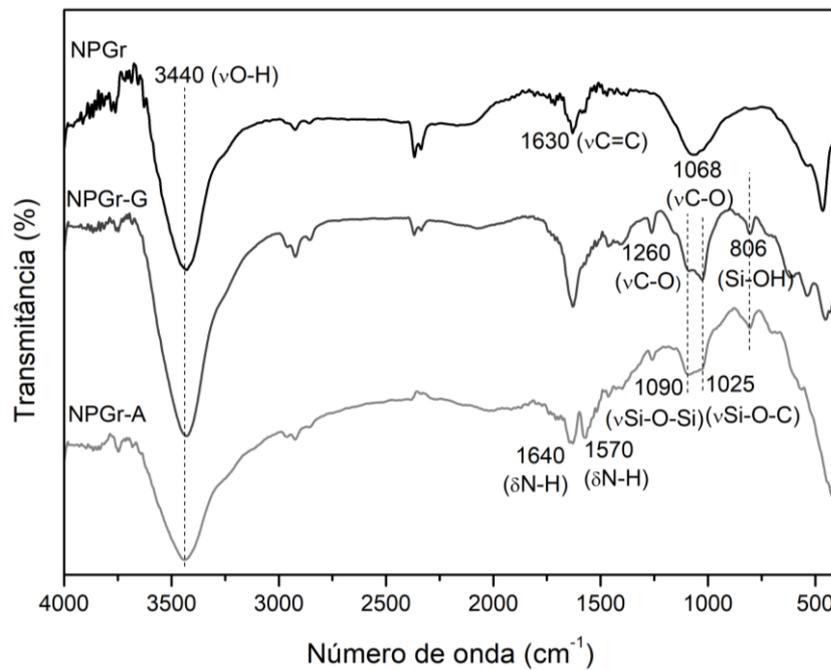
### 5 PROPRIEDADES MECÂNICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE NANOPLAQUETAS DE GRAFITE SILANIZADAS E RESINA EPOXÍDICA

As NPG<sub>r</sub> podem ser possíveis nanocargas tenacificantes em resinas epoxídicas devido a sua alta razão de aspecto e à possibilidade de possuírem grupos funcionais contendo oxigênio tais como hidroxilas em sua superfície, possibilitando sua modificação superficial a fim de melhorar a adesão interfacial e a dispersão. Para tanto, tratamentos com agentes de acoplamento silanos compatíveis com resinas epoxídicas (amino ou glicidil funcionais) podem melhorar a adesão interfacial e facilitar a dispersão durante o processamento desses nanocompósitos, tal qual já é feito na literatura para óxido de grafeno. Dessa forma, esse capítulo tem como objetivo avaliar a influência da morfologia, da concentração e da modificação superficial das NPG<sub>r</sub> com silanos amino ou glicidil-funcionalizados na cura, viscosidade, e propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos.

#### 5.1 Caracterização da NPG<sub>r</sub>, NPG<sub>r</sub>-G e NPG<sub>r</sub>-A

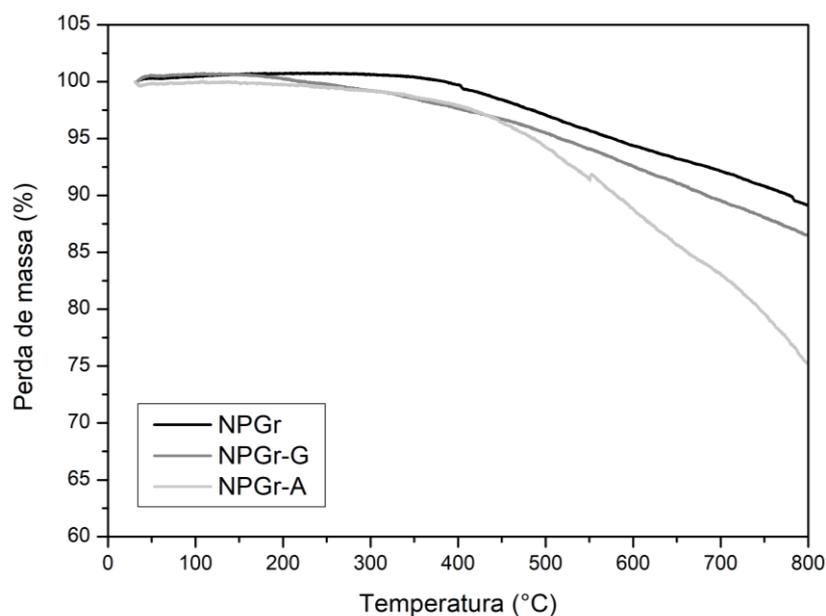
A Figura 5.1 apresenta os espectros FTIR das NPG<sub>r</sub> com e sem tratamento após 1 h de sonificação em acetona, tal como foram incorporadas nos compósitos. As NPG<sub>r</sub> mostraram picos relacionados aos grupos hidroxila na superfície das plaquetas em  $3440\text{ cm}^{-1}$  (ZHANG et al., 2014), vibrações de estiramento relacionadas ao grafite não oxidado em  $1630\text{ cm}^{-1}$  (CHEN et al., 2010; LIU et al., 2013; SHOKRIEH et al., 2014), e estiramento das ligações C-O pertencentes a grupos alcóxi em  $1068\text{ cm}^{-1}$  (LI et al., 2012; ZHANG et al., 2014). Gu et al. (2016) também atribuíram o pico em  $1630\text{ cm}^{-1}$  a ligações C=C.

Para as NPG<sub>r</sub> funcionalizadas, picos em  $1090\text{ cm}^{-1}$  e  $1025\text{ cm}^{-1}$  foram observados e estão relacionados com a vibração de estiramento das ligações Si-O-C e Si-O-Si dos silanos, respectivamente. O pico em  $806\text{ cm}^{-1}$  também foi observado e está relacionado com grupos Si-OH (VENNERBERG et al., 2014). Para as NPG<sub>r</sub>-A, os picos em  $1640\text{ cm}^{-1}$  e  $1570\text{ cm}^{-1}$  foram observados, e estão relacionados com a vibração de deformação do NH<sub>2</sub> dos grupos silano (SONG et al., 2014; WANG et al., 2014; WHITE & TRIPP, 2000). Para o GPTMS, um pico em  $1260\text{ cm}^{-1}$  foi observado, e pode ser relacionado com os grupos epoxídicos do GPTMS (MA et al., 2016). Entretanto, como esse pico também aparece para o APTES, pode também ser uma sobreposição da vibração de estiramento dos grupos Si-CH<sub>3</sub>.



**Figura 5.1** - Espectro FTIR das amostras de NPGr, NPGr-G e NPGr-A.

Os resultados para a análise termogravimétrica das amostras de NPGr com e sem silanos estão apresentados na Figura 5.2. As NPGr foram termicamente estáveis até aproximadamente 350 °C, com perda de massa de 10,8% ao longo de toda a faixa de temperatura. Esse comportamento está de acordo com aquele reportado por Wang et al. (2016), que relaciona esse evento de perda de massa à decomposição térmica de possíveis grupos funcionais contendo oxigênio da estrutura das NPGr (WANG et al., 2016; GUI et al., 2016).



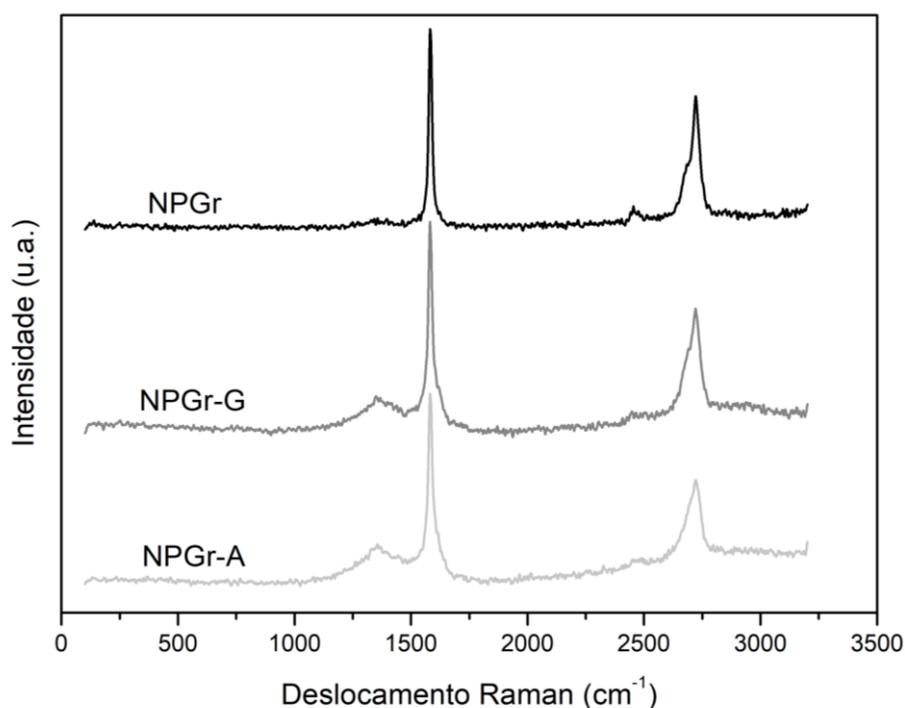
**Figura 5.2** - Termogramas de TGA das amostras de NPGr, NPGr-G e NPGr-A.

No mesmo estudo realizado por Wang et al. (2016), os autores reportam uma perda de massa de 2,6% para as NPGGr com área superficial  $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  em uma faixa de temperatura de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , e de 9,2% para as NPGGr com área superficial  $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  na faixa de temperatura de aproximadamente  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para as NPGGr modificadas com silanos, a estabilidade térmica não foi significativamente alterada. Em contrapartida, a perda de massa foi maior, e corresponde a 13,4% e 24,7% para as NPGGr funcionalizadas com silanos GPTMS e APTES, respectivamente. De acordo com Ahmadi-Moghadan et al. (2015), a perda de massa corresponde ao silano presente nas amostras, confirmando a funcionalização das NPGGr.

O total de silano grafitizado na amostra foi calculado para as amostras NPGGr-G e NPGGr-A, e foram encontrados valores de  $0,34 \text{ mmol/g}_{\text{NPGGr}}$  e  $0,56 \text{ mmol/g}_{\text{NPGGr}}$ , respectivamente. Com base no cálculo e corroborado pela perda de massa observada, é possível que a funcionalização com APTES tenha sido mais efetiva.

Os espectros Raman das amostras de NPGGr com e sem silanos estão apresentados na Figura 5.3.



**Figura 5.3** - Espectro Raman das amostras NPGGr, NPGGr-G e NPGGr-A.

Inicialmente, foi possível observar duas principais bandas para a amostra NPGGr: a banda G, em aproximadamente  $1582 \text{ cm}^{-1}$  relacionada com a vibração  $\text{sp}^2$  no plano dos átomos de C (LI et al., 2013) e a banda 2D, em  $2721 \text{ cm}^{-1}$  (FERRARI et al., 2006). A ausência da banda D

nas NPGr pode sinalizar que não existem muitos grupos funcionais na superfície das NPGr ou defeitos na rede hexagonal de átomos de C (FERRARI et al., 2006).

Entretanto, a análise de Raman completa de estruturas baseadas em grafeno não depende somente da análise das bandas D e G. Ferrari et al. (2006) analisaram o espectro Raman do grafeno com apenas uma camada até o grafeno com 10 camadas, além do grafite. Segundo os autores, a partir de 5 camadas, a banda 2D assume um formato muito parecido para a banda 2D presente no grafite, que consiste de um pico em  $2721\text{ cm}^{-1}$  e um ombro anterior em  $2689\text{ cm}^{-1}$ .

A razão entre a intensidade das bandas G e 2D também fornece informações sobre a quantidade aproximada de camadas do grafeno. Segundo Nguyen et al. (2013), uma razão  $I_{2D}/I_G = 3$  refere-se ao grafeno de camada única;  $2 > I_{2D}/I_G > 1$  refere-se ao grafeno bi-camada; e  $I_{2D}/I_G < 1$  refere-se ao grafeno multi-camadas.

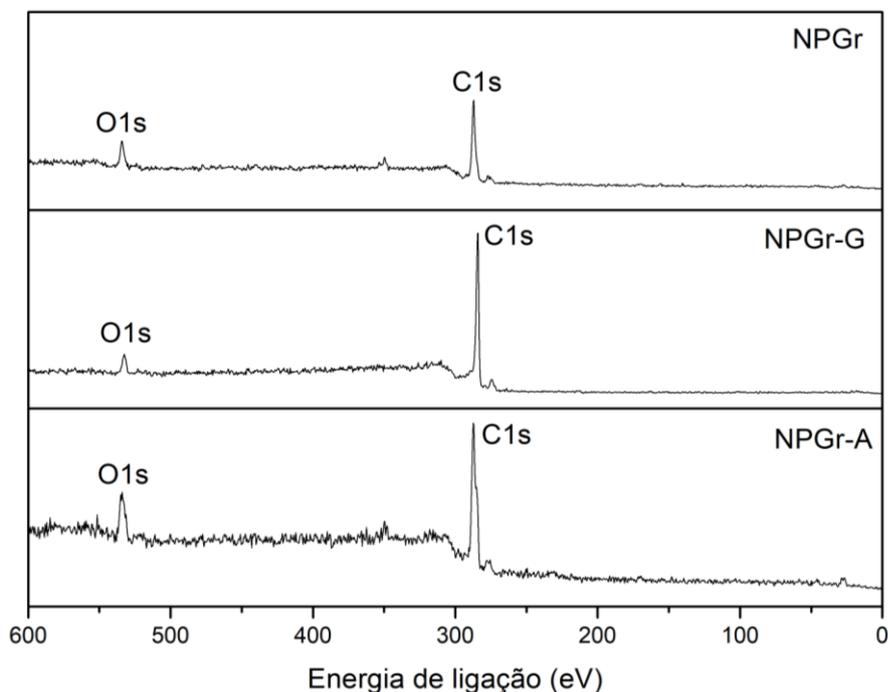
Para a amostra GrNP, a razão  $I_{2D}/I_G$  encontrada foi de 0,65; para GrNP-G, 0,58 ; e para GrNP-A, 0,54, indicando tratar-se de grafeno multi-camadas até então. Segundo a ISO 80004:13-17, o grafeno em poucas camadas refere-se às estruturas com até 10 camadas. Até o momento, é inconclusivo afirmar, com base no formato da banda 2D e com base na razão  $I_{2D}/I_G$  encontrada, se as nanoplaquetas tratam-se de grafeno em poucas camadas. Por esse motivo, o presente estudo refere-se às NPGr como nanoplaquetas de grafite, embora a literatura apresente essas partículas como nanoplaquetas de grafeno.

Nas as amostras funcionalizadas tanto com GPTMS como com APTES, foi observado o surgimento de uma banda D em  $1352\text{ cm}^{-1}$  para esses silanos, confirmando a grafitização do silano à superfície das nanoplaquetas. A partir da intensidade das bandas D e G,  $I_D$  e  $I_G$ , foi calculada a razão  $I_D/I_G$  para as nanoplaquetas funcionalizadas. Para a amostra NPGr, essa razão foi de 0,04. Para as amostras com GPTMS e APTES foram encontrados valores de 0,17 e 0,21, respectivamente, confirmando a funcionalização dos silanos à superfície das NPGr.

Para as NPGr-G e NPGr-A, a banda 2D apresentou uma suavização no ombro anterior, principalmente para NPGr-A. Isso pode ser um indício de que a funcionalização pode ter auxiliado no aumento do espaçamento basal, possivelmente diminuindo o número de camadas dessa amostra. Com a técnica de Raman, apesar de ser possível identificar estruturas de grafeno de até 5 camadas, é inconclusivo afirmar até então que as NPGr-A tratam-se de grafeno em poucas camadas *i.e.*  $< 10$  camadas. De qualquer maneira, os resultados encontrados para as NPGr funcionalizadas são promissores, podendo facilitar a esfoliação e a dispersão das mesmas em resina epoxídica.

A análise de XPS foi realizada para averiguar e confirmar a presença de grupos contendo elementos oxigênio para as NPGr, e possivelmente silício para as amostras tratadas com

GPTMS e APTES (Figura 5.4). Para as NPGr sem tratamento, foi observado um pico em 284,5 eV, referente ao C1s, e em 534,5 eV, referente ao O1s (LI et al., 2015; WAN et al., 2014). A razão O/C encontrada para essa amostra foi de 0,556. Para o objetivo desse estudo, a presença de grupos oxigênio é, na verdade, ideal, pois grupos hidroxila podem não somente interagir com as resinas epoxídicas como também são sítios de grafitação dos silanos.

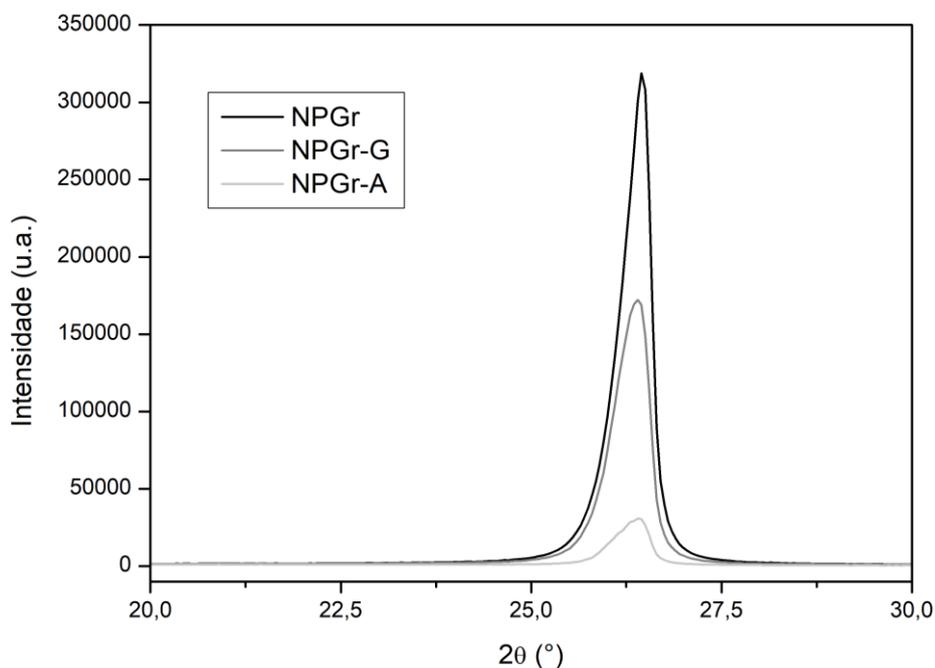


**Figura 5.4** - Espectro XPS geral das amostras de NPGr, NPGr-G e NPGr-A.

Para as amostras NPGr-G e NPGr-A, algumas diferenças foram observadas. Primeiramente, foi calculada a razão O/C para as amostras, com valores de 0,248 e 0,591 para NPGr-G e NPGr-A, respectivamente. Ramezanzadeh et al. (2016) explica o aumento do número de grupos oxigênio devido à funcionalização do silano na superfície das partículas, já que cada molécula de silano possui um número de átomos oxigênio. Os resultados aqui encontrados também podem mostrar que, apesar de os dois silanos estarem presentes nas amostras como demonstrado nas análises de FTIR e Raman, a funcionalização com APTES pode ter sido mais efetiva.

A Figura 5.5 apresenta os resultados de DRX para as amostras de NPGr com e sem tratamento. Todas as amostras apresentam um pico em  $2\theta = 26,4^\circ$ , correspondente ao plano cristalográfico (002) do grafeno (ZHANG et al., 2014), associado às camadas gráficas cristalinas ou ao grafite *bulk*. Já as NPGr funcionalizadas apresentam um pico mais largo e de menor intensidade, o que pode ser relacionado com a intercalação das moléculas de silano entre

as camadas das NPGGr. Esse fenômeno foi observado em estudos anteriores feitos por Li et al. (2014) para óxido de grafeno funcionalizado com GPTMS e APTES, no qual os resultados foram semelhantes e, igualmente, não houve deslocamento do pico para menores ângulos.



**Figura 5.5** – Difratograma das amostras de NPGGr, NPGGr-G e NPGGr-A.

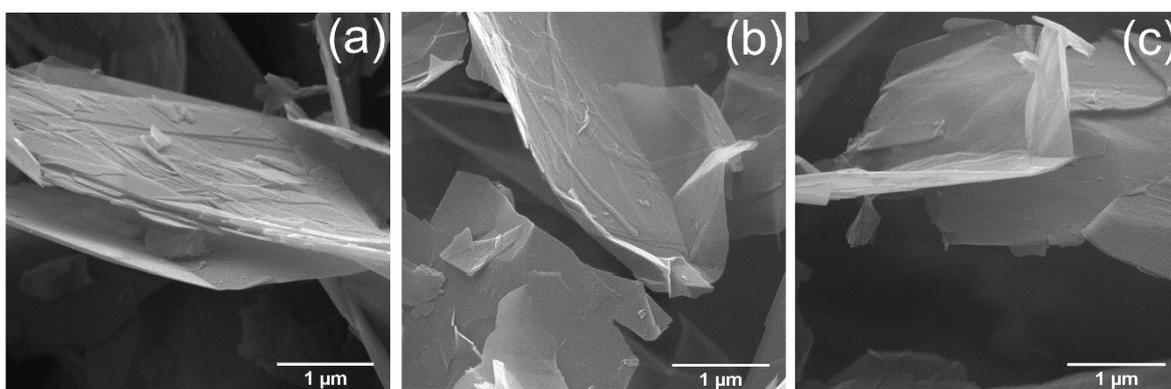
A partir da Lei de Bragg foi calculado um espaçamento intercamadas para  $2\theta = 26,4^\circ$  igual a  $d = 0,3381$  nm, que está associado ao plano gráfitico das nanopartículas de NPGGr. Para as nanoplaquetas sem funcionalização, a equação de Scherrer fornece um tamanho de cristalito calculado em  $L = 18$  nm. De acordo com Pavoski et al. (2017), a partir das duas equações calculou-se um número de camadas de aproximadamente 41 camadas. Para as nanoplaquetas funcionalizadas, foram encontradas 34 camadas, igualmente não se tratando de grafeno em poucas camadas.

Segundo Eda (2008), a espessura da camada única de grafeno pode ser considerada 0,345. Com esse valor, o cálculo atualizado do número de camadas encontradas para as NPGGr é de 26, e para as NPGGr-G e NPGGr-A é de 20. Isso pode confirmar que trata-se de nanoplaquetas de grafite, e não de nanoplaquetas de grafeno ou grafeno em poucas camadas de acordo com a ISO 80004-13. De acordo com a norma, o grafeno em poucas camadas tem no máximo 10 camadas. Esses resultados corroboram aqueles encontrados nas análises de Raman.

Em contrapartida, a literatura frequentemente refere-se a essas estruturas como nanoplaquetas de grafeno, independente do número de camadas. Chong et al. (2016) compararam diversos tipos de nanoplaquetas, e encontraram tamanhos de cristalito variando de

5 nm a 33 nm, com número de camadas variando de 12 a 77. Ainda, os autores reportam tamanho de cristalito maior do que aquele informado pelo fabricante para todas as nanoplaquetas, resultado semelhante ao encontrado nesse estudo, e que indica que as NPG<sub>r</sub> podem possuir menor razão de aspecto do que aquela informada.

As micrografias das NPG<sub>r</sub> com e sem tratamento são mostradas na Figura 5.6. Foi possível observar que as NPG<sub>r</sub> mesmo após a sonificação exibem algumas camadas aglomeradas com medidas de aproximadamente 60 nm de espessura, estando dentro da nanoescala *i.e.* até 100 nm. Após o tratamento com silanos, as nanoplaquetas apresentaram-se mais separadas, resultado da sonificação e da intercalação do silano entre as camadas das NPG<sub>r</sub>, conforme corrobora a análise de DRX.

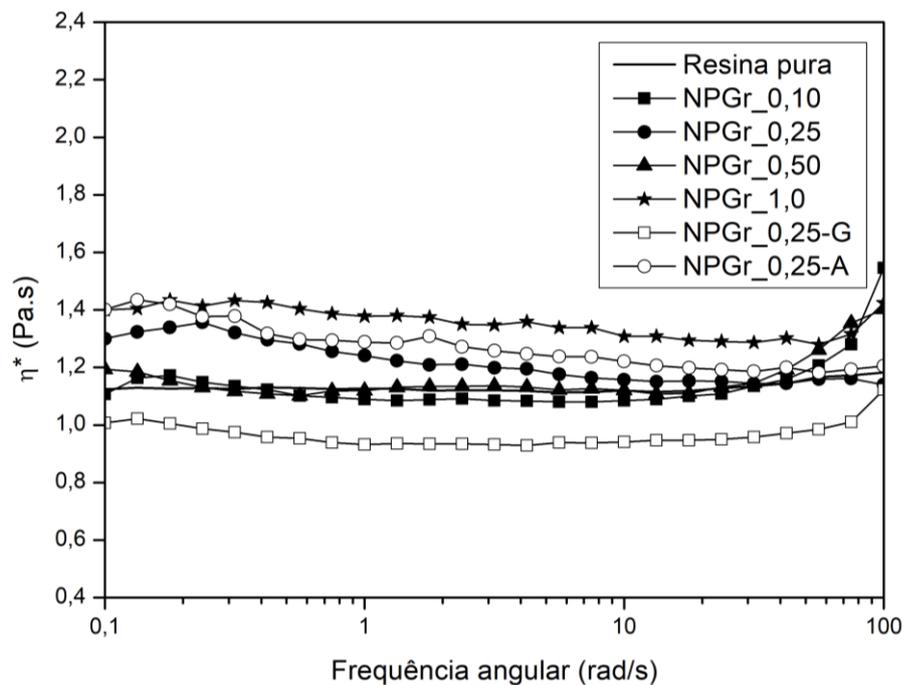


**Figura 5.6** - Micrografias das amostras de (a) NPG<sub>r</sub>, (b) NPG<sub>r</sub>-G e (c) NPG<sub>r</sub>-A (70.000×).

## 5. 2 Influência das NPG<sub>r</sub> na viscosidade, comportamento de cura e dispersão das amostras

Os resultados da análise reológica das misturas NPG<sub>r</sub>/resina epoxídica com diferentes concentrações e tratamentos de nanopartículas está apresentado na Figura 5.7. Para todas as amostras foi avaliada a viscosidade complexa em função da frequência angular. A viscosidade complexa é constante em toda a faixa de frequência – característica de comportamento Newtoniano (YUE et al., 2018). Não houve diferença significativa dentre as misturas com NPG<sub>r</sub>. Entretanto, a viscosidade da amostra NPG<sub>r</sub>\_0,25-G é menor do que aquela do restante das amostras. Esse comportamento também foi observado por Yao et al. (2014) para óxido de grafeno em suspensão de carbamato de celulose para produção de filmes. Os autores atribuem esse fenômeno à orientação preferencial das folhas de OG sob alta tensão.

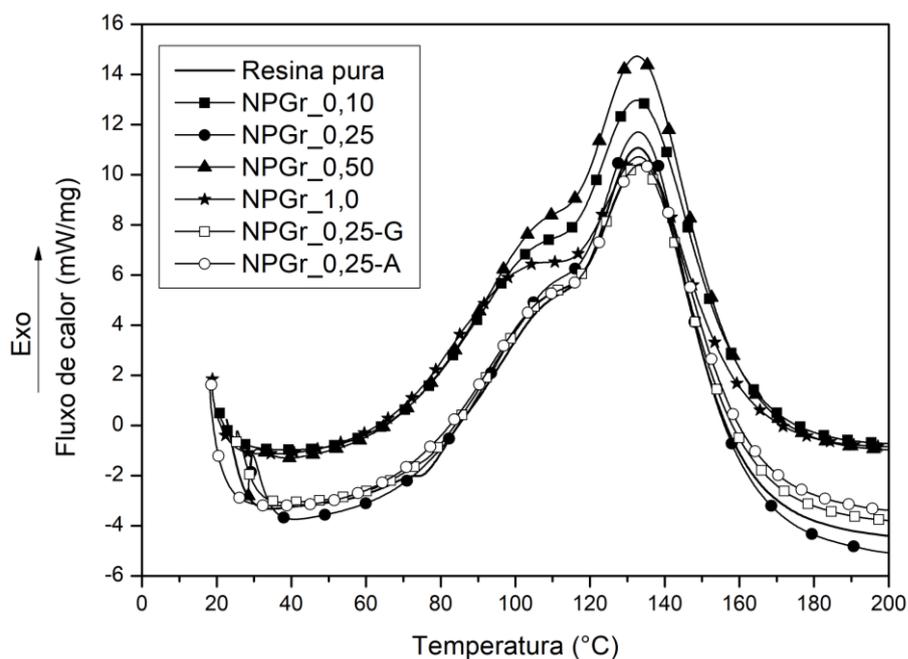
Dessa maneira, a incorporação de qualquer quantidade de NPG<sub>r</sub>, com ou sem tratamento, não altera significativamente a viscosidade da resina epoxídica, o que representa uma vantagem em comparação com nanotubos de carbono, por exemplo, que podem aumentar significativamente a viscosidade do sistema (WANG et al., 2015). Ademais, manter a viscosidade baixa ou próxima da resina pura é vantajoso para processos de moldagem líquida tais como a moldagem por transferência de resina, infusão a vácuo e outros.



**Figura 5.7** - Viscosidade complexa das misturas NPG<sub>r</sub>/resina epoxídica.

A influência da concentração e da silanização das NPG<sub>r</sub> na cura da resina epoxídica foi avaliada por DSC, cujos termogramas são apresentados na Figura 5.8. Foi observado um pico exotérmico presente em todas as amostras, indicando uma reação de ligação cruzada da resina epoxídica.

Além disso, um ombro é observado antes do pico exotérmico principal em 132 °C para todas as amostras. Esse pico é atribuído à uma reação de cura mais complexa das resinas epoxídicas, de acordo com McCoy et al. (2016) e Ren et al. (2016), porém é inconclusivo afirmar se o evento se deve somente à resina ou à participação das nanoplaquetas na cura da mesma, pois houve sobreposição dos eventos.



**Figura 5.8** - Termogramas de DSC para as amostras NPGGr/resina epoxídica.

Os dados obtidos a partir da análise de DSC sobre a  $T_{onset}$ ,  $T_{pico}$  e calor de reação das misturas, e o valor da densidade de ligação cruzada (*cross-link density* –  $CD$ ) calculado a partir do módulo de armazenamento obtido por análise dinâmico-mecânica estão apresentados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1** - Temperatura de onset da cura ( $T_{onset}$ ); temperatura de pico ( $T_{pico}$ ), calor de reação, e densidade de ligação cruzada ( $CD$ ) das amostras NPGGr/resina epoxídica.

Amostra	$T_{onset}$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	Calor de reação ( $J.g^{-1}$ )	$CD$ ( $\times 10^3 mol.m^{-3}$ )
Resina pura	99,9	132,8	488,3	3,7
NPGr_0,10	95,8	132,7	500,6	3,5
NPGr_0,25	96,4	132,9	514,8	4,3
NPGr_0,50	95,6	132,6	567,9	4,9
NPGr_1,0	93,5	133,1	461,4	5,3
NPGr_0,25-G	95,2	133,1	467,7	5,0
NPGr_0,25-A	95,2	133,6	484,3	4,8

A  $T_{onset}$  diminuiu com a adição de NPGGr, o que pode ser justificado pelo aumento no número de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície das nanoplaquetas, que também podem participar na reação de abertura do anel epoxídico. Bortz et al. (2012) e Qiu e Wang (2011) reportaram o mesmo comportamento para resinas epoxídicas reforçadas com óxido de

grafeno. A literatura ainda carece de informações sobre a influência de NPGr na cura de resinas epoxídicas. Entretanto, esses resultados são corroborados pelas análises de FTIR e XPS.

A  $T_{\text{pico}}$  não variou significativamente entre as amostras. Entretanto, o calor de reação aumentou proporcionalmente ao aumento da concentração de NPGr até 0,5%, e diminuiu para a mistura NPGr\_1,0. Esse é mais um indício da participação das NPGr na cura da resina epoxídica. De acordo com Qiu e Wang (2011), a adição de partículas com hidroxilas livres na superfície pode aumentar consideravelmente a interação de resinas epoxídicas com endurecedores amina ou outros agentes nucleofílicos. De fato, o carbono do anel epoxídico é suscetível a esse ataque e, conseqüentemente, as funcionalidades oxigênio podem participar do processo de cura, aumentando o calor de reação (BORTZ et al., 2012; DAMIAN et al., 2016). Para a amostra NPGr\_1,0, é possível que a alta concentração de nanoplaquetas tenha causado aglomeração, diminuindo a entalpia de reação.

Para as nanoplaquetas silanizadas, a  $T_{\text{pico}}$  também permaneceu inalterada. A  $T_{\text{onset}}$  diminuiu quando NPGr-G ou NPGr-A foram incorporadas à resina, o que também pode demonstrar efeito catalítico na reação de abertura do anel epoxídico devido à presença de grupos glicidil ou amina, que também podem participar da reação de cura. O calor de reação diminuiu em relação à resina pura e em relação ao mesmo percentual de NPGr não tratada. Menores valores de entalpia de reação podem ser observados também para nanoargilas silanizadas, e são associados à melhor dispersão devido à intercalação das plaquetas (ROMANZINI et al., 2015). Para a amostra NPGr\_0,25-G, um maior número de grupos epoxídicos na superfície das nanoplaquetas pode reagir com agente de cura amina, promovendo ligações covalentes com a rede epoxídica, já que tanto as nanoplaquetas e a resina possuem esses grupos. Já para a amostra NPGr\_0,25-A, as ligações C-N podem ligar as partículas à matriz devido à presença de grupos amina, que podem agir como agentes de cura da resina epoxídica. Isso pode explicar a diferença nos valores de entalpia de reação encontrados nesse estudo. Damian et al. (2016) reportam o mesmo resultado para óxido de grafeno funcionalizado com silanos GPTMS e APTES.

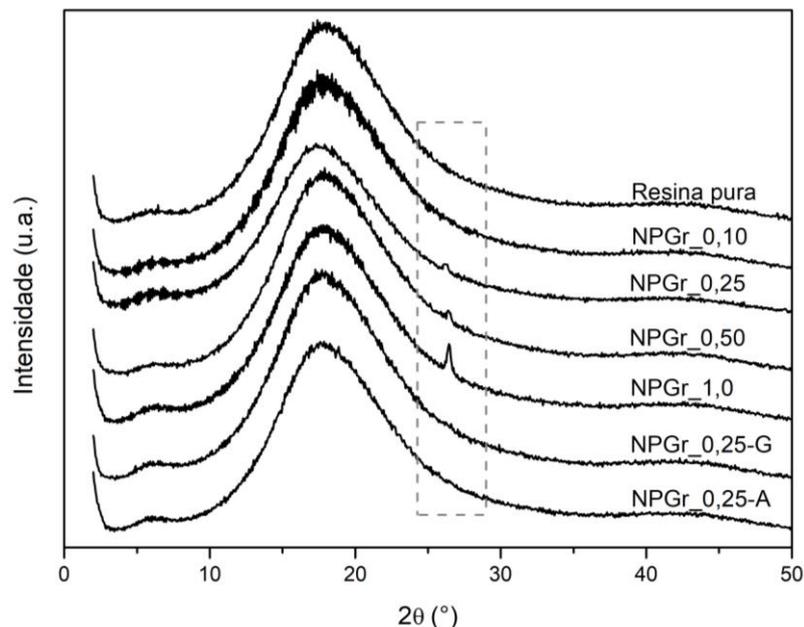
A partir do módulo de armazenamento na região elastomérica, foi calculada a CD dos nanocompósitos. A temperatura de referência foi escolhida como a  $T_g + 30$  °C, de acordo com metodologia proposta por Sanes et al. (2016).

A CD aumentou à medida que as NPGr foram incorporadas na resina epoxídica, corroborando os resultados de DSC encontrados anteriormente. A CD do nanocompósito NPGr\_0,10 encontrada foi menor do que aquela da resina pura, o que pode ser atribuído a um certo grau de intercalação das nanoplaquetas na resina epoxídica, como demonstrado nos ensaios de DRX realizados para os compósitos. Para as amostras NPGr\_0,25-G e NPGr\_0,25-A, a CD

encontrada foi maior do que NPGr\_0,25, indicando que os grupos funcionais glicidil ou amino podem ter participado da reação de cura da resina epoxídica.

Ainda, a maior CD encontrada para os nanocompósitos NPGr\_0,25-G pode ser relacionada à presença de grupos funcionais glicidil/epoxídicos do GPTMS na superfície das nanoplaquetas, que podem reagir com o agente de cura, criando mais sítios onde possam ocorrer as ligações cruzadas – o que está de acordo com os resultados de DSC. É interessante notar que embora a entalpia de reação tenha diminuído com a funcionalização, a CD encontrada para os compósitos silanizados é mais alta do que a encontrada para a resina pura. Uma possível explicação para esse fenômeno é a de que a presença de grupos funcionais na superfície das nanopartículas pode ter formado uma rede de percolação, e então a formação de um caminho mais tortuoso pode agir como uma barreira para o calor de reação, ao mesmo tempo que a melhor exfoliação deixa mais grupos funcionais disponíveis para reagir com a resina epoxídica e com o endurecedor.

Foram realizadas análises de DRX dos compósitos pós-curados para avaliar a dispersão das nanoplaquetas. Os resultados são mostrados na Figura 5.9.



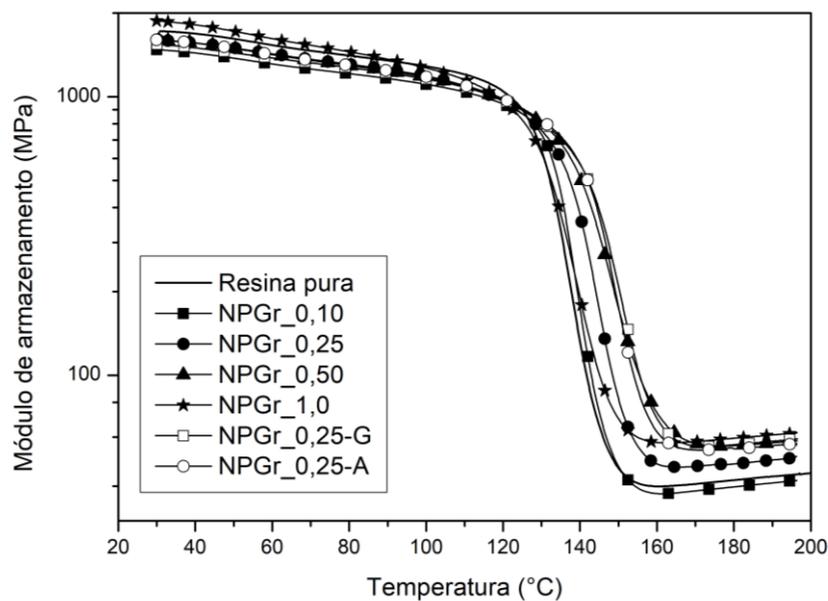
**Figura 5.9** - DRX dos compósitos pós-curados NPGr/resina epoxídica.

Todas as amostras mostraram um largo pico de difração na faixa de  $2\theta = 10^\circ$  a  $2\theta = 30^\circ$ , relacionado à natureza amorfa da resina epoxídica (WAN et al., 2014). Um pico em  $2\theta = 26,4^\circ$  é observado para as amostras não-funcionalizadas de NPGr, sem aparente deslocamento horizontal do pico. Ainda, a intensidade do pico aumentou à medida que a concentração de

NPGr aumenta, o que pode indicar que algumas NPGr ainda existem nos nanocompósitos como plaquetas aglomeradas (LIU et al., 2014). Com a funcionalização com GPTMS ou APTES, o mesmo pico desapareceu, possivelmente evidenciando um melhor estado de exfoliação na resina epoxídica se comparado com o mesmo percentual de reforço não-tratado (ZHANG et al., 2014).

### 5.3 Análise dinâmico-mecânica dos compósitos

A partir da análise dinâmico-mecânica, foram avaliados o módulo de armazenamento ( $E'$ ) e fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) dos nanocompósitos. Os resultados para o módulo de armazenamento estão apresentados na Figura 5.10.



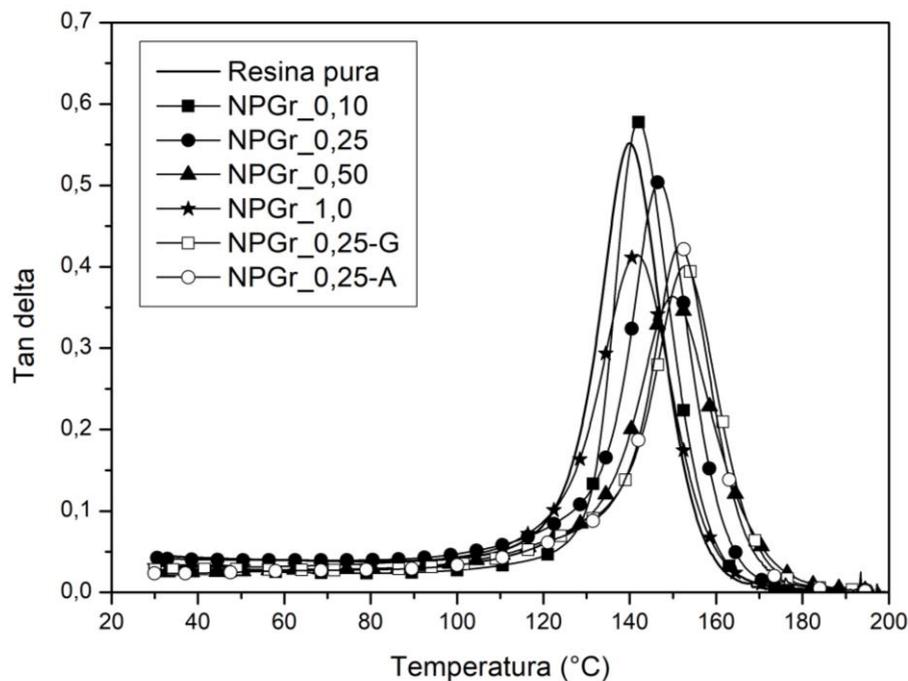
**Figura 5.10** - Módulo de armazenamento dos compósitos NPGr/resina epoxídica.

Não houve diferença significativa em  $E'$  na região vítrea (em aproximadamente 30 °C – 100 °C) para todos os compósitos tratados e não-tratados. Prolongo et al. (2014) encontraram resultados semelhantes para nanocompósitos epoxídicos reforçados por até 3% (%m) de nanoplaquetas de grafeno.

Na região elastomérica (a partir de 150 °C), o efeito da adição de nanocargas rígidas é mais pronunciado, e o módulo nessa região aumenta com o aumento da incorporação de NPGr. Isso ocorre devido à restrição da mobilidade dos segmentos de cadeia imposta pela adição de

um reforço rígido em altas temperaturas, onde o volume livre do polímero aumenta (JABBAR et al., 2017b). Além disso, a funcionalização com GPTMS ou APTES aumentou em 37,4% e 32,7%, respectivamente, o módulo de armazenamento na região quando comparado à mesma fração de reforço sem tratamento, o que pode ser um indicativo da melhor adesão das nanoplaquetas tratadas quando grupos funcionais glicidil ou amino estão presentes na superfície das NPGr.

Os resultados obtidos para o fator de amortecimento (tan delta) dos compósitos é mostrado na Figura 5.11. O deslocamento dos valores de  $T_g$  para maiores temperaturas está relacionado com a restrição da mobilidade molecular imposta pelo reforço (RAMIRES et al., 2010). Tang et al. (2013) utilizaram 0,2% - 5% (%m) de nanoplaquetas de grafeno incorporadas em resina epoxídica por meio de sonificação seguida de mistura em misturador de rolos, e obtiveram um aumento de até 3 °C para um percentual mássico de até 5% de nanocarga.



**Figura 5.11** - Fator de amortecimento (tan delta) dos compósitos NPGr/resina epoxídica.

A partir de tan delta foi obtida a  $T_g$ . Os resultados são mostrados na Tabela 5.2 apresentada anteriormente. A  $T_g$  aumentou em até 10 °C para o nanocompósito NPGr\_0,50 em comparação com a resina pura. Quando o reforço silanizado é utilizado, a  $T_g$  também aumenta em até 6 °C em relação à mesma quantidade de NPGr sem tratamento.

A altura de pico a partir de tan delta foi obtida a partir do ponto máximo no gráfico e é apresentada na Tabela 5.2. Quase todos os nanocompósitos estudados exibiram menor altura de pico do que a resina pura, o que sugere mais forte interação com o polímero na interface inclusive para as partículas não tratadas (RAMIRES et al., 2010). Para o nanocompósito NPG<sub>r</sub>\_1,0, é possível que o aumento da altura de pico em relação ao restante das amostras com NPG<sub>r</sub> sem tratamento esteja relacionado com a aglomeração das partículas, gerando regiões ricas em partículas e pobres em matriz, aumentando assim a altura do pico (RAMIRES et al., 2010; JABBAR et al., 2017b). Em relação à mesma fração mássica sem tratamento, os nanocompósitos NPG<sub>r</sub>\_0,25-G e NPG<sub>r</sub>\_0,25-A exibiram menor altura de pico, indicando ainda maior interação com a resina epoxídica na interface devido à presença de grupos funcionais glicidil e amino compatíveis com a resina epoxídica.

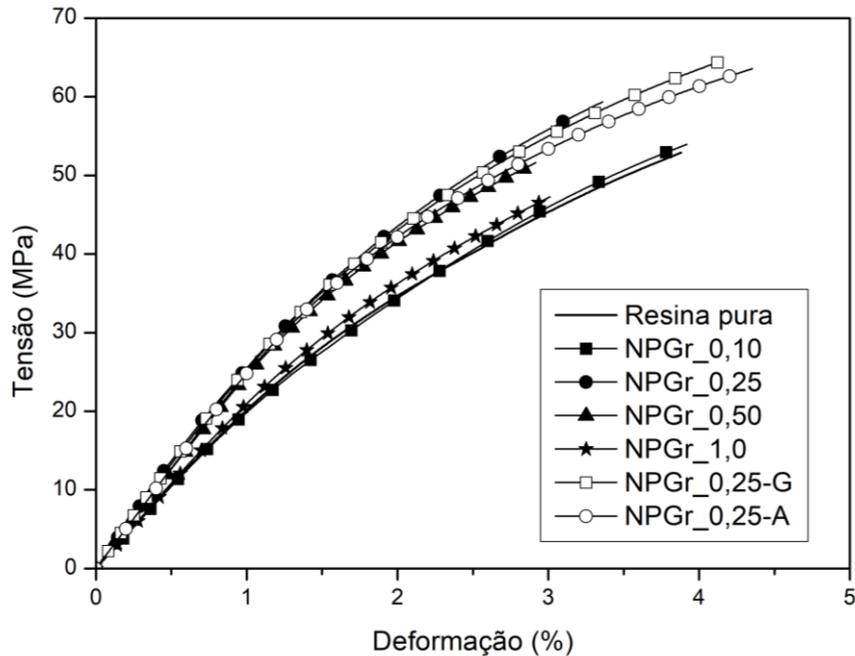
**Tabela 5.2** - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e altura de pico (a partir de tan delta) dos compósitos NPG<sub>r</sub>/resina epoxídica.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b>Altura de pico (a partir de tan delta)</b>
Resina pura	140	0,55
NPG <sub>r</sub> _0,10	142	0,57
NPG <sub>r</sub> _0,25	146	0,50
NPG <sub>r</sub> _0,50	150	0,36
NPG <sub>r</sub> _1,0	141	0,41
NPG <sub>r</sub> _0,25-G	152	0,40
NPG <sub>r</sub> _0,25-A	151	0,42

Esses resultados corroboram aqueles encontrados para as análises de DRX, onde foi observada uma aparente melhor dispersão das NPG<sub>r</sub> silanizadas no compósito devido à funcionalização que, nesse caso, pode também promover maior adesão das partículas à matriz. Dessa forma, os resultados aqui encontrados são promissores visto que com até apenas 0,50% de NPG<sub>r</sub>, com ou sem silanos, a  $T_g$  aumentou significativamente apenas com o uso de sonificação, aumentando a estabilidade térmica da resina utilizada.

### 5.4 Propriedades mecânicas dos compósitos NPGGr/resina epoxídica

Foram realizados ensaios de resistência à tração, resistência ao impacto e tenacidade à fratura dos nanocompósitos obtidos. A Figura 5.12 mostra curvas típicas tensão-deformação para a resina pura e para os respectivos compósitos.



**Figura 5.12** - Curvas tensão vs. deformação dos compósitos NPGGr/resina epoxídica.

Os resultados dos ensaios de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young estão representados na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3** - Resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young dos compósitos NPGGr/resina epoxídica.

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Young (GPa)
Resina pura	52,8 ± 4,8 <sup>a</sup>	3,88 ± 0,15 <sup>a</sup>	2,092 ± 0,19 <sup>a</sup>
NPGr_0,10	54,8 ± 2,6 <sup>a</sup>	4,21 ± 1,11 <sup>a</sup>	2,089 ± 0,16 <sup>a</sup>
NPGr_0,25	59,3 ± 2,3 <sup>b</sup>	3,35 ± 0,39 <sup>b</sup>	2,748 ± 0,21 <sup>b</sup>
NPGr_0,50	51,6 ± 2,3 <sup>a</sup>	2,91 ± 0,35 <sup>b</sup>	2,526 ± 0,26 <sup>b</sup>
NPGr_1,0	47,1 ± 3,9 <sup>c</sup>	3,09 ± 0,45 <sup>b</sup>	2,264 ± 0,25 <sup>ab</sup>
NPGr_0,25-G	64,3 ± 2,5 <sup>d</sup>	4,11 ± 0,42 <sup>a</sup>	2,645 ± 0,18 <sup>b</sup>
NPGr_0,25-A	63,5 ± 2,8 <sup>d</sup>	4,44 ± 0,50 <sup>a</sup>	2,601 ± 0,28 <sup>b</sup>

Nota: letras iguais indicam diferença não-significativa entre as amostras na mesma coluna.

A resistência à tração apresentou uma tendência de aumento até 0,25% NPG<sub>r</sub>, e diminuiu quando um percentual maior foi incorporado. Esses resultados estão de acordo com os resultados encontrados para a análise de DMA, onde foi encontrado um percentual máximo a partir do qual a  $T_g$ , que tem relação com a adesão interfacial, não é alterada significativamente. Zhang et al. (2015) incorporaram até 0,5% de nanoplaquetas de grafeno em resina epoxídica e encontraram um aumento na resistência à tração, enquanto King et al. (2013) reportaram um decréscimo na resistência à tração quando 1% de nanoplaquetas de grafeno foram incorporadas em resina epoxídica – de 77,6 MPa para 56,4 MPa.

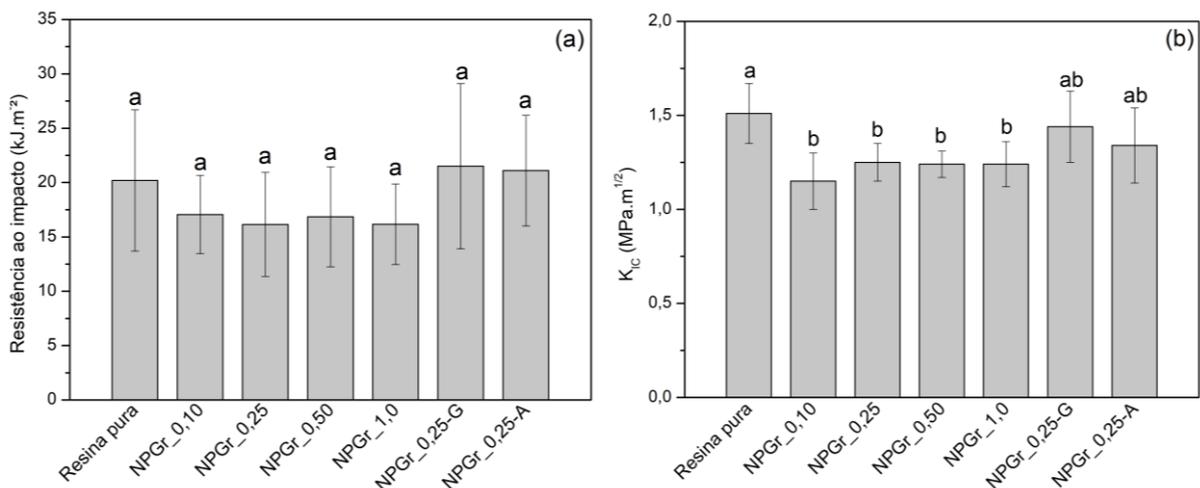
A resistência à tração aumentou quando NPG<sub>r</sub>-G ou NPG<sub>r</sub>-A foram incorporados à resina quando comparados ao compósito NPG<sub>r</sub>\_0,25. O tratamento superficial pode proporcionar melhor adesão e, portanto, maior transferência de tensão na interface devido à melhor dispersão, de acordo com os resultados de DRX encontrados. O alongamento na ruptura não mostrou uma tendência clara dentro do desvio padrão obtido, conforme confirmado por análise estatística. Wan et al. (2014) reportaram o mesmo comportamento para óxido de grafeno funcionalizado.

O módulo elástico aumentou com a incorporação de NPG<sub>r</sub> sem e com tratamento superficial, a partir da amostra NPG<sub>r</sub>\_0,10. Esse comportamento é esperado devido à rigidez do reforço. Entretanto, não houve diferença estatisticamente significativa mesmo após o tratamento. Para estruturas lamelares com um grau de intercalação, o módulo de Young aumenta com a boa dispersão, exfoliação, razão de aspecto e espaçamento-d intercadas (AZEEZ et al., 2013), sendo todos esses fatores cruciais. Porém, apesar de haver evidência de algum grau de dispersão para as NPG<sub>r</sub>-G e NPG<sub>r</sub>-A, não foi observado aumento do espaçamento basal entre as camadas gráficas conforme observado nos resultados de DRX. Assim, é possível que um mesmo grau de dispersão tenha sido obtido para o aumento significativo das propriedades mecânicas.

Os resultados encontrados para a resistência ao impacto da resina pura e dos compósitos está apresentada na Figura 5.13a. A incorporação de qualquer percentual de NPG<sub>r</sub> diminuiu a resistência ao impacto dos compósitos. De modo geral, o aumento da CD tem como consequência a redução da energia absorvida no impacto, gerando compósitos mais rígidos e, assim, frágeis. Entretanto, a resistência ao impacto foi parcialmente recuperada ao incorporar NPG<sub>r</sub>-G e NPG<sub>r</sub>-A. Embora a CD encontrada tenha sido ainda maior para os compósitos silanizados, o efeito positivo da melhora da dispersão pode ter um papel importante no aumento dessa propriedade. Gu et al. (2016) trataram nanoplaquetas de grafeno com GPTMS e encontraram um aumento de  $2 \text{ kJ.m}^{-2}$  na resistência ao impacto para a mesma fração de reforço.

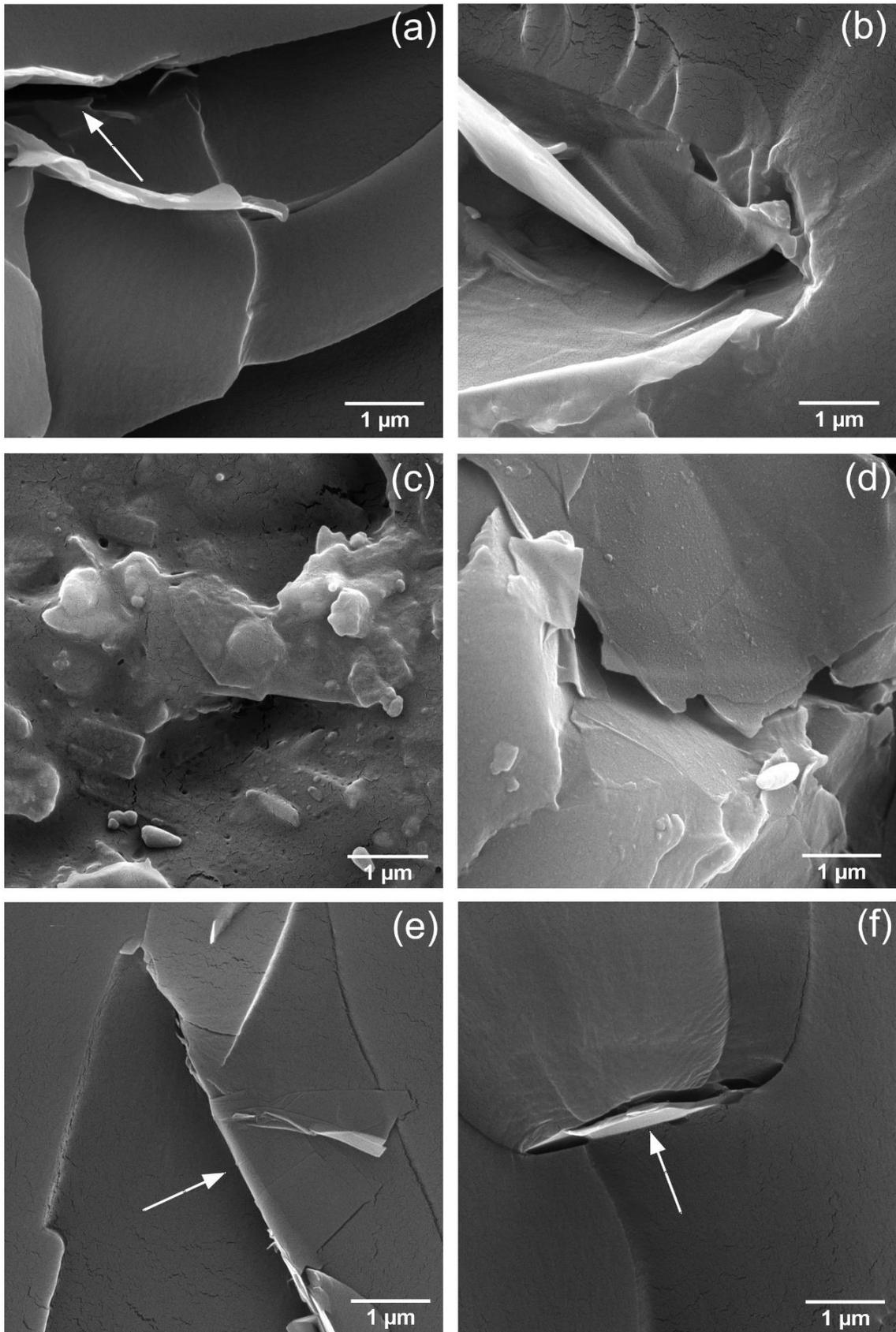
A Figura 5.13b apresenta a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) da resina epoxídica e dos nanocompósitos. Novamente, para qualquer fração de NPGGr utilizada, o  $K_{IC}$  encontrado foi menor do que a resina pura. Entre os compósitos, os maiores valores encontrados foram para NPGGr\_0,25 e NPGGr\_1,0. Chong et al. (2016) estudaram diferentes *grades* de nanoplaquetas de grafeno, e observaram que para alguns *grades* a tenacidade à fratura permanecia inalterada em comparação com o polímero puro. De acordo com os autores, a razão de aspecto e a qualidade das nanoplaquetas pode influenciar o comportamento de tenacidade à fratura dos compósitos. Para os compósitos tratados houve uma recuperação parcial dentro do desvio padrão da  $K_{IC}$ , provavelmente devido à melhor dispersão e à funcionalização. Ainda, não houve diferença significativa entre as amostras NPGGr\_0,25-G e NPGGr\_0,25-A.

A Figura 5.14 apresenta as micrografias dos compósitos. Foi possível observar regiões onde houve boa adesão das NPGGr na interface, com algumas camadas na escala nanométrica – entre 40 e 80 nm, aproximadamente. Esses resultados corroboram aqueles encontrados para o módulo de perda,  $T_g$  e resistência à tração. Para os compósitos sem tratamento é possível observar alguns pontos de fraca adesão, indicado pela seta na Figura 5.14a. Os compósitos NPGGr\_0,25-G e NPGGr\_0,25-A demonstraram boa adesão interfacial em alguns pontos – indicados pelas setas nas Figuras 5.14e e 5.14f - e partículas igualmente em escala nanométrica, evidenciando que nanocompósitos foram obtidos.



**Figura 5.13** - Resistência ao impacto (a) e tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) (b) dos compósitos NPGGr/resina epoxídica.

Nota: letras iguais indicam diferença não-significativa entre as amostras.



**Figura 5.14** - Micrografias dos compósitos: (a) NPGr\_0,10; (b) NPGr\_0,25; (c) NPGr\_0,50; (d) NPGr\_1,0; (e) NPGr\_0,25-G e (f) NPGr\_0,25-A (50.000×).

## 5.5 Conclusões parciais

Compósitos NPG<sub>r</sub>/resina epoxídica foram produzidos com sucesso utilizando apenas o processo de sonificação, e embora algumas plaquetas tenham permanecido aglomeradas, houve aumento na resistência à tração e na  $T_g$  dos compósitos obtidos.

As nanoplaquetas participaram da cura da resina. Boas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas foram obtidas, evidenciando melhor adesão na interface partícula/matriz com apenas 0,25% de NPG<sub>r</sub>. A resistência à tração e o módulo de Young aumentaram em relação à resina pura mesmo com um baixo percentual de reforço, e aliado à baixa viscosidade encontrada, isso pode facilitar o processamento de compósitos em larga escala utilizando processos de moldagem líquida, já que foram obtidos resultados satisfatórios com baixo conteúdo de nanorreforço, com menor custo se comparado a outros reforços carbonáceos.

O tratamento com silanos melhorou ainda mais as propriedades de resistência à tração e as propriedades dinâmico-mecânicas com até apenas 0,25% de NPG<sub>r</sub>, ainda com melhor dispersão e processamento. Entretanto, a morfologia das nanoplaquetas pode ter sido um dos fatores que impediu alcançar a tenacificação das resinas epoxídicas, mesmo após tratamento com silanos. Além disso, apesar de conter alguns grupos hidroxila em sua superfície, a tenacificação pode ser melhor alcançada se houver a oxidação dessas nanoplaquetas ou do grafite.

Dessa forma, sugere-se a utilização de óxido de grafeno funcionalizado para aumentar a tenacificação das resinas epoxídicas. A partir dos resultados obtidos nesse capítulo, sugere-se utilizar uma concentração de óxido de grafeno de até 0,50% - limite no qual foram obtidas as melhores propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas. O silano escolhido para tratar o óxido de grafeno foi o APTES, baseado nas análises de TGA, DRX e XPS, já que para as propriedades mecânicas os dois silanos produziram resultados satisfatórios sem diferença significativa entre si.

## CAPÍTULO 6

### 6 PROPRIEDADES MECÂNICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO SILANIZADO E RESINA EPOXÍDICA

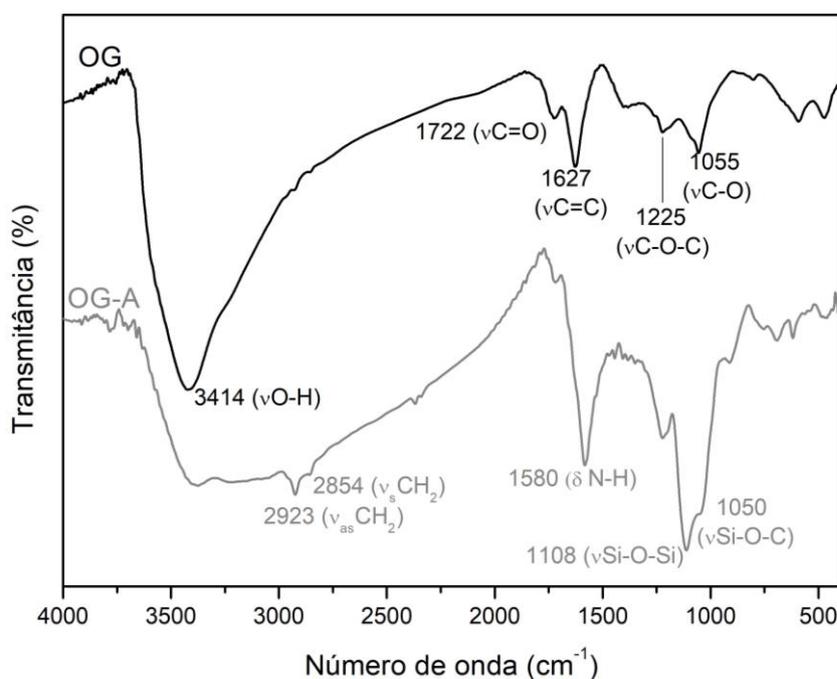
Baseado nos resultados encontrados no Capítulo 5, onde foi possível silanizar as nanoplaquetas de grafite, algumas modificações podem ser feitas para melhorar a incorporação e a funcionalização das nanopartículas. A utilização de outras cargas carbonáceas tais como o óxido de grafeno é uma alternativa. Essas cargas possuem grupos funcionais contendo oxigênio em seu plano basal, permitindo um maior grau de funcionalização e, possivelmente, um aumento na tenacidade à fratura dos compósitos. Dessa forma, o objetivo deste capítulo utilizar o óxido de grafeno obtido a partir do grafite comercial, e funcionalizar o óxido obtido com APTES. Com base nos resultados obtidos no capítulo anterior, o silano escolhido foi o APTES devido à facilidade de funcionalização e baseado nos resultados observados nas análises de TGA, XPS e DRX. Além disso, optou-se por utilizar um percentual de até 0,5% (%m) de OG com base nos resultados obtidos para as NPGr.

#### 6.1 Caracterização do OG e OG-A

A Figura 6.1 apresenta os espectros FTIR do OG e OG-A após sonificação em acetona, mantendo as mesmas condições de análise das NPGr. Picos característicos foram encontrados em  $3414\text{ cm}^{-1}$ , relacionado ao estiramento das ligações O-H das hidroxilas presentes na superfície e nas laterais do OG;  $1722\text{ cm}^{-1}$ , relacionado com o estiramento das ligações C=O;  $1627\text{ cm}^{-1}$ , relacionado ao estiramento das ligações C=C aromáticas e possivelmente também de domínios grafíticos não-oxidados; em  $1225\text{ cm}^{-1}$ , relacionada com a vibração de estiramento das ligações C-O-C dos grupos epoxídicos e finalmente em  $1055\text{ cm}^{-1}$ , relacionado com o estiramento das ligações C-O dos grupos alcóxi (NOH et al., 2015; NGQALAKWEZI et al., 2019). Diferentemente das NPGr, foi possível observar a presença de mais grupos contendo oxigênio, o que pode ser vantajoso para o processo de silanização.

Para o OG-A, uma larga banda em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  foi observada, relacionada aos grupos OH ou às amins livres na superfície do OG. Como as bandas se sobrepõem, não é possível prescrevê-las a um fenômeno ou outro (KUMAR et al., 2015). Os picos em  $2923\text{ cm}^{-1}$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  foram observados e são relacionados ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, das ligações dos grupos  $\text{CH}_2$  do silano (ROMANZINI

et al., 2015). Um pico pronunciado em  $1580\text{ cm}^{-1}$  foi observado para a amostra silanizada, relacionado com a deformação da ligação N-H dos grupos amino do APTES. Um pico duplo foi observado em  $1108\text{ cm}^{-1}$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$ , relacionado com as ligações Si-O-Si e Si-O-C, respectivamente (DI et al., 2016).

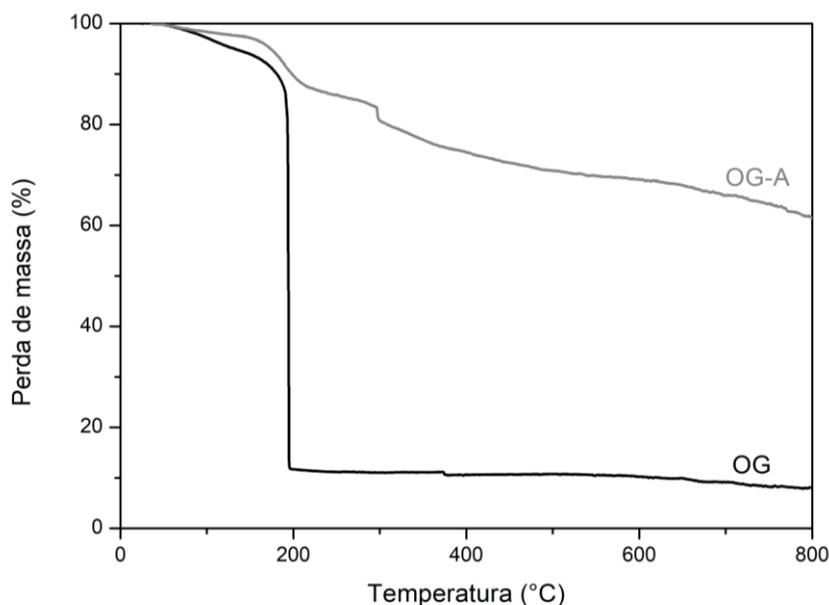


**Figura 6.1** - Espectros FTIR das amostras de OG e OG-A.

Todas essas bandas confirmam a funcionalização do OG. Outra diferença notável é o aparecimento de um pico relacionado aos grupos  $\text{NH}_2$  do APTES, contrário ao que foi encontrado para as NPG-A. Isso pode ser um indício de que devido à maior quantidade de grupos contendo oxigênio ou hidroxilas, decorrentes da oxidação do grafite, foram criados mais sítios onde o APTES pode ser acoplado, o que pode auxiliar a esfoliação e promover ainda mais adesão das OG-A à resina epoxídica.

Os resultados da análise termogravimétrica realizada para as amostras de OG e OG-A estão representados na Figura 6.2. Observou-se um evento de perda de massa inicial, até uma temperatura de aproximadamente  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , relacionado à perda de água remanescente na amostra. O maior evento de perda de massa observado para a amostra de OG (de aproximadamente 75%) em  $189\text{ }^\circ\text{C}$  está relacionado com a decomposição térmica dos grupos funcionais contendo oxigênio, tais como as hidroxilas e os grupos epoxídicos, que se decompõem gradualmente (TIAN et al., 2018). Para a amostra OG-A, essa perda de massa foi

menor (27%), sugerindo que os principais grupos funcionais contendo oxigênio foram convertidos ao reagir com APTES (TIAN et al., 2018).

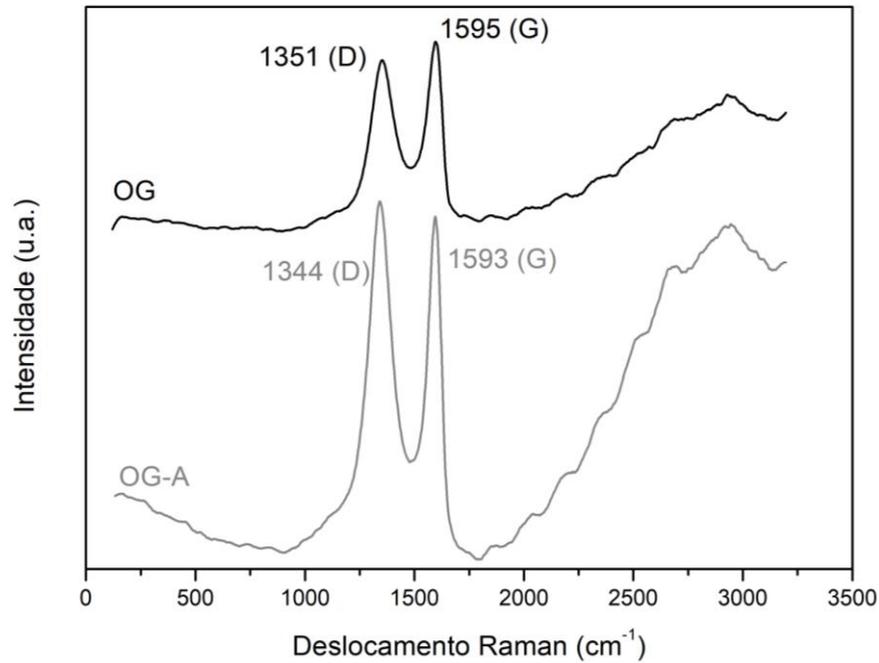


**Figura 6.2** - Termogramas de TGA das amostras de OG e OG-A.

O principal evento de perda de massa ocorreu em 200-600 °C para o OG-A, possivelmente devido à decomposição térmica do silano grafitizado na amostra. O total de silano grafitizado na amostra foi calculado em 1,37 mmol/g<sub>OG</sub>, confirmando a funcionalização. Esse valor foi superior ao encontrado para as NPG<sub>r</sub>-A, possivelmente devido ao maior número de grupos contendo oxigênio na superfície do OG com os quais o silano pode reagir. Isso cria mais sítios onde a amostra é funcionalizada, sendo um fator positivo na dispersão e adesão do OG à resina epoxídica na interface. As massas residuais das amostras de OG e OG-A foram de 7,9% e 61,9%, respectivamente. Esses resultados mostram que as amostras tratadas com APTES são mais termicamente estáveis.

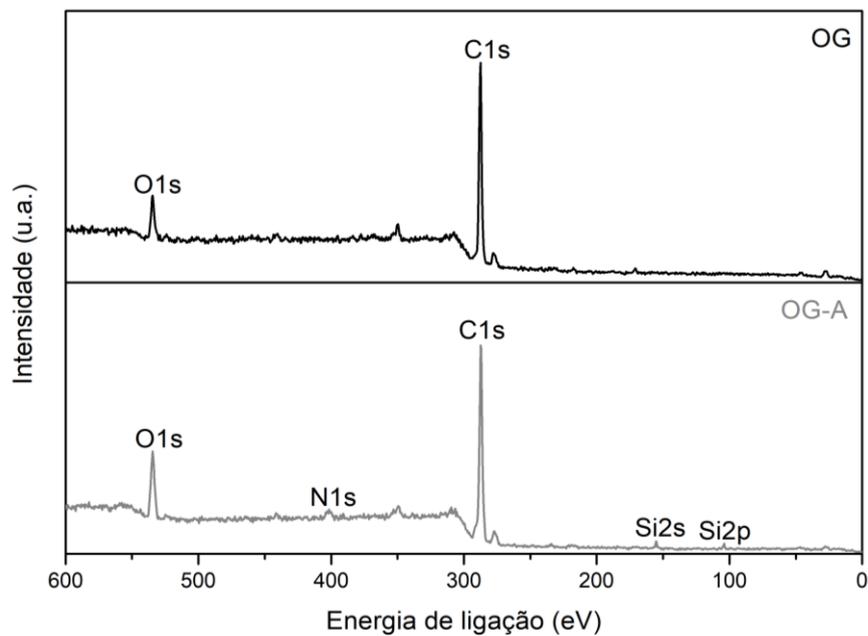
Os espectros Raman das amostras de OG e OG-A estão apresentados na Figura 6.3. Dois picos característicos foram observados para o OG: em 1351 cm<sup>-1</sup>, também chamada de banda D e geralmente relacionada com grafeno defeituoso (FERRARI et al., 2006), onde, nesse caso, os defeitos podem estar relacionados com grupos funcionais na superfície e nas laterais das folhas de óxido de grafeno; e em 1595 cm<sup>-1</sup>, chamada de banda G, relacionada com as vibrações no plano do carbono sp<sup>2</sup> (LI et al., 2013). A partir da intensidade dos picos foi calculada a relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>. Foram encontrados valores para OG e OG-A de 0,93 e 1,04, respectivamente.

Esse comportamento é esperado devido à presença dos grupos funcionais do APTES na superfície do OG (LI et al., 2013).



**Figura 6.3** - Espectros Raman das amostras de OG e OG-A.

A análise de XPS das amostras de OG e OG-A está apresentada na Figura 6.4, e o espectro total foi representado.

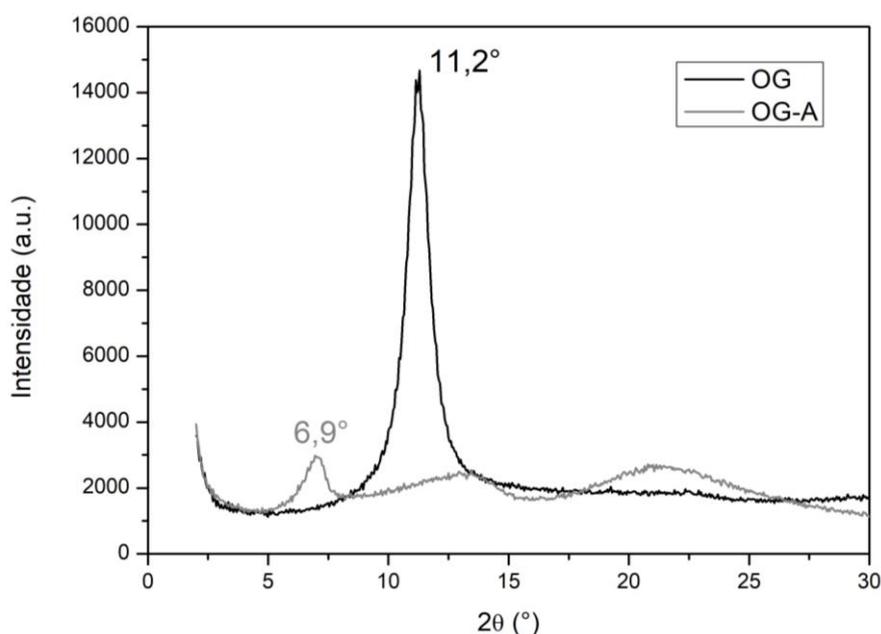


**Figura 6.4** - Espectro XPS do OG e OG-A.

Para a amostra OG-A, foram observados picos relacionados ao Si2s e Si2p, confirmando a presença de silano na superfície do OG (LI et al., 2015; WAN et al., 2014). Um pico em 402 eV foi observado e relacionado ao N1s, provavelmente devido à presença de grupos amina do silano APTES na superfície das folhas de OG. A partir do espectro geral foi calculada a relação O/C, sendo está útil neste estudo para avaliar a mudança na quantidade de grupos oxigênio e carbono antes e após a funcionalização. Para OG foi encontrado um valor de O/C igual a 0,396, e para OG-A, 0,491.

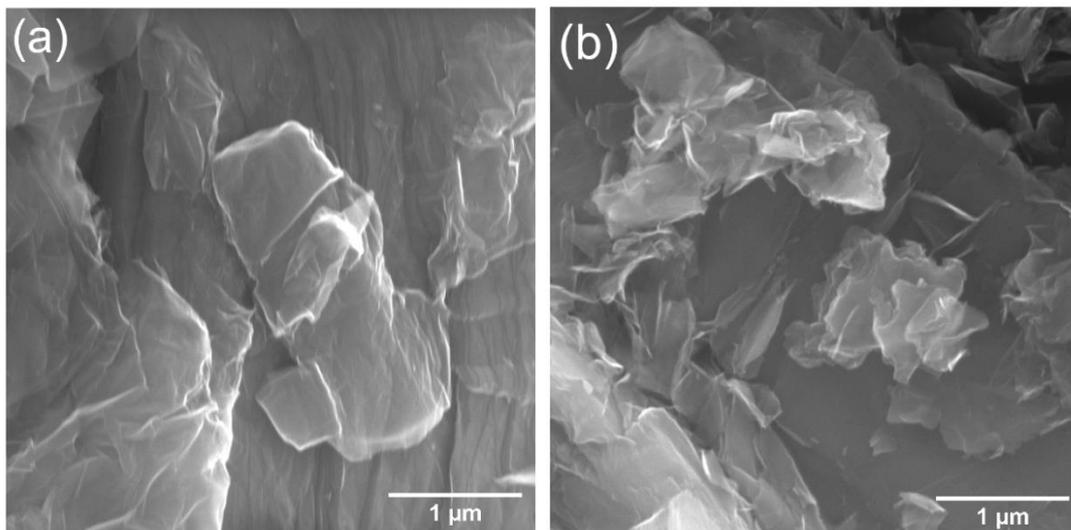
O aumento na relação O/C pode estar relacionado à presença das ligações Si-O-C e Si-O-Si na superfície do OG-A, corroborando os resultados de FTIR. Apesar de os silanos utilizarem-se de grupos hidroxila como sítios de acoplamento para funcionalização, esse aumento da quantidade de oxigênio na superfície das partículas é esperado. Esse comportamento também foi encontrado por Ramenzadeh et al. (2016) ao reportar um mecanismo de formação de um filme de silano APTES na superfície de óxido de grafeno, semelhante ao ilustrado na Figura 3.16, no Capítulo 3.

O espectro DRX das amostras de OG e OG-A está representado na Figura 6.5. Um pico foi observado em  $2\theta = 11,2^\circ$ , referente ao plano cristalográfico do carbono (001) (JABBAR et al., 2017a), associado com um espaçamento basal de 0,79 nm (calculado a partir da Lei de Bragg). Após a funcionalização, o pico de  $2\theta$  foi deslocado para  $6,9^\circ$ , com espaçamento intercamadas de 1,27 nm. O aumento da distância  $d$  entre camadas evidencia que grupos funcionais foram acoplados à superfície das camadas do OG (LI et al., 2015; WAN et al., 2014).



**Figura 6.5** - Espectro DRX das amostras de OG e OG-A.

As micrografias do OG e OG-A estão apresentadas na Figura 6.6. As partículas de OG (Fig 6.6a) mostraram-se um pouco mais aglomeradas e empilhadas, sendo esse comportamento um possível resultado do procedimento utilizado para realizar as micrografias, que inclui a secagem das amostras para análise. Após tratamento com APTES, entretanto, camadas menores e fragmentos esfoliados são observados, corroborando os resultados de DRX. Ainda, é importante observar que as amostras de OG-A passaram por dois processos de sonificação, sendo um deles antes da funcionalização com silanos. Isso pode contribuir ainda mais para a esfoliação das partículas.



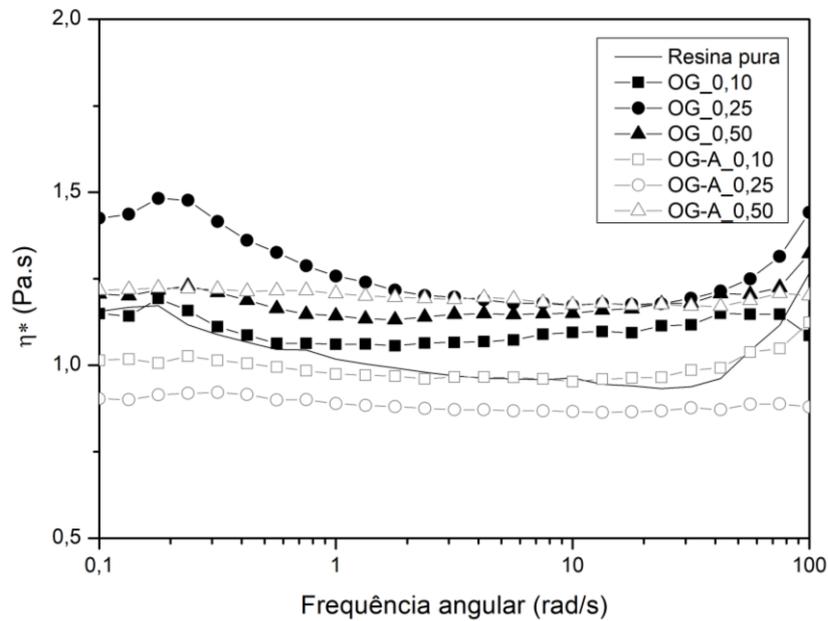
**Figura 6.6** - Micrografias das amostras em pó de (a) OG e (b) OG-A (70.000 $\times$ ).

## 6.2 Influência do OG na viscosidade, comportamento de cura e dispersão das amostras

A análise reológica foi realizada para as misturas OG/resina epoxídica e OG-A/resina epoxídica antes da adição de endurecedor. Os resultados para a viscosidade complexa das misturas está apresentado na Figura 6.7. Para todas as amostras OG/resina, a viscosidade complexa foi maior do que a encontrada para a resina pura. Isso é esperado para sistemas bem-dispersos, já que pode haver a formação de uma rede de partículas após a esfoliação em resina epoxídica (ROMANZINI et al., 2015; YAO et al., 2014). Entretanto, esse aumento não foi pronunciado, o que pode ser benéfico para processos de moldagem líquida e transferência de resina, nos quais a resina deve ser capaz de fluir por entre os tecidos e fibras durante a moldagem.

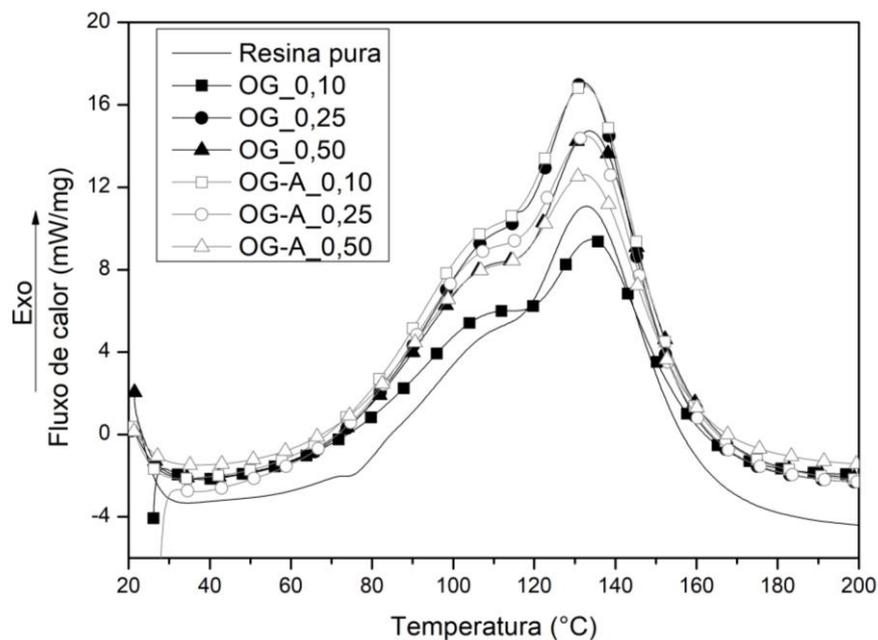
Para as misturas OG-A/resina, a viscosidade foi menor do que a da resina pura exceto para OG-A\_0,50. Yao et al. (2014) reporta o mesmo comportamento para a viscosidade

complexa de misturas OG com silanos, e segundo os autores esse comportamento pode ser atribuído à indução da orientação das folhas do OG sob alta tensão, resultando na redução da viscosidade tal como um efeito lubrificante.



**Figura 6.7** - Viscosidade complexa das misturas OG/resina epoxídica antes da adição do endurecedor.

Foram realizadas análises de DSC para investigar a cura dos compósitos após adição de endurecedor na presença de OG ou OG-A. Os resultados são apresentados na Figura 6.8.



**Figura 6.8** - Termogramas de DSC das amostras OG/resina epoxídica.

De maneira análoga ao observado para as amostras NPG<sub>r</sub>, para a resina pura, um ombro foi observado antes do evento principal em aproximadamente 132 °C. Segundo McCoy et al. (2016), esse fenômeno está relacionado a um comportamento de cura mais complexo das resinas epoxídicas. O mesmo ombro foi observado para todas as amostras OG e OG-A. Nesse caso, as funcionalidades oxigênio do OG podem ter participado da reação de abertura do anel epoxídico durante a reação de cura (BORTZ et al., 2012; PASCAULT & WILLIAMS, 2010).

Para as amostras com OG-A, as funcionalidades amino dos silanos acoplados à superfície das folhas do OG também podem, de alguma forma, participar da reação de ligação cruzada (PASCAULT & WILLIAMS, 2010), competindo com os grupos amino do endurecedor. Como esses dois eventos se sobrepõem, é inconclusivo atribuir esse evento a um único fenômeno. Além disso, o pico do evento principal permanece inalterado para todas as amostras.

A temperatura de onset ( $T_{onset}$ ) do início da cura foi calculada para todas as misturas, e está apresentada na Tabela 6.1. A  $T_{onset}$  diminui para as misturas OG/resina em relação à resina pura, provavelmente devido à presença do OG, cujos grupos funcionais na superfície e nas laterais podem participar da reação de cura. Em relação às misturas OG-A/resina, a  $T_{onset}$  diminui ainda mais, o que pode ser explicado pela presença de grupos amina provenientes do silano, os quais podem competir com os grupos amina do endurecedor e acelerar a cura das resinas epoxídicas (PASCAULT & WILLIAMS, 2010).

**Tabela 6.1** - Temperatura de onset da cura ( $T_{onset}$ ), temperatura de pico ( $T_{pico}$ ), calor de reação e densidade de ligação cruzada (CD) das misturas OG/resina epoxídica.

Amostra	$T_{onset}$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	Calor de reação (J.g <sup>-1</sup> )	CD (×10 <sup>3</sup> mol.m <sup>-3</sup> )
Resina pura	99,9	132,8	488,3	3,7
OG_0,10	94,6	134,3	396,8	3,3
OG_0,25	97,1	132,5	613,1	4,5
OG_0,50	98,5	133,5	538,9	4,2
OG-A_0,10	90,6	132,4	617,9	4,4
OG-A_0,25	88,8	132,8	583,2	3,9
OG-A_0,50	89,1	132,1	512,4	3,0

O calor de reação foi calculado a partir da área sob a curva dos termogramas de DSC, e está apresentada na Tabela 6.1. Não há uma tendência clara entre os compósitos OG/resina,

provavelmente devido à dispersão ou aglomeração das partículas – resultado a ser confirmado pelas análises de DRX.

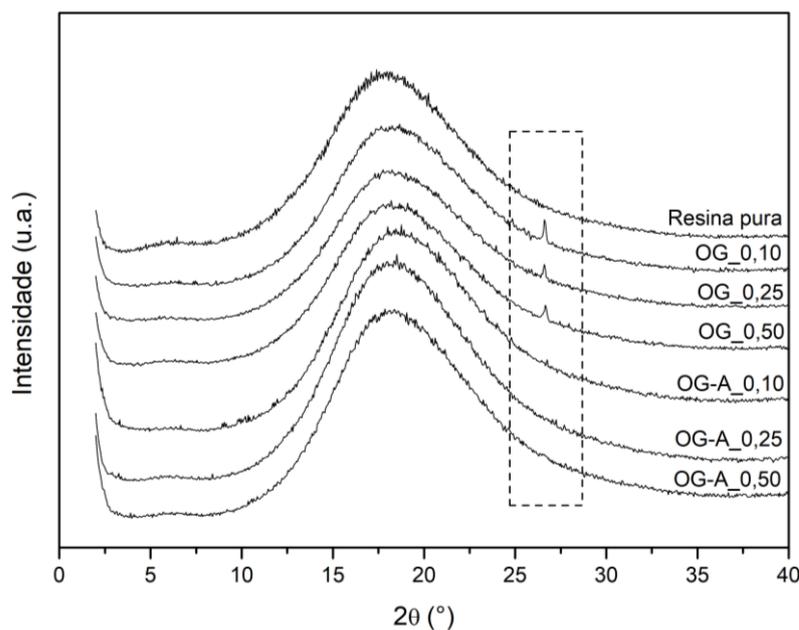
Já para as amostras reforçadas com OG-A, o calor de reação foi quase duas vezes maior para o compósito OG-A\_0,10 em comparação com a mesma fração de reforço sem tratamento. Como observado nos resultados de FTIR, os grupos amina da superfície do OG-A podem ter participado da reação de cura, reagindo com os anéis epoxídicos e aumentando a densidade de ligação cruzada da resina (DAMIAN et al., 2016). Embora esse aumento possa ser benéfico para o aumento da adesão interfacial, ele pode ser prejudicial para as propriedades de resistência ao impacto e tenacidade à fratura.

A partir do módulo de armazenamento na região elastomérica foi calculada a CD dos compósitos, disposta na Tabela 6.1. Para os compósitos não-tratados, a CD da amostra OG\_0,10 é menor do que a da resina pura. É possível, nesse caso, que tenha ocorrido aglomeração e, portanto, o módulo e a CD tenham diminuído nessa região – resultado corroborado pela análise de DRX.

Para os compósitos tratados, a CD foi maior do que a encontrada para a mesma fração mássica de reforço sem APTES, sugerindo que os grupos amino – tanto acoplados à superfície das partículas quando livres – podem ter participado de alguma forma na reação de cura da resina epoxídica. Para o compósito OG-A\_0,50, é possível que alguma aglomeração tenha ocorrido ou que a quantidade de OG-A tenha sido excessiva, prejudicando a formação de ligações cruzadas.

A análise de DRX para os compósitos pós-curados está disposta na Figura 6.9. O pico largo observado em  $18^\circ$  está relacionado com a natureza amorfa da resina epoxídica (HUSAMELDEN & FAN; 2019). Para os compósitos OG/resina, um pico em  $26,6^\circ$  é observado para todas as concentrações de OG, provavelmente relacionado com aglomeração e re-empilhamento das camadas de óxido de grafeno após a cura. Esse comportamento também foi observado para as amostras de NPG<sub>r</sub> sem tratamento.

Em contrapartida, esse pico não foi observado para nenhum compósito OG-A. Isso pode ser um indício de que um maior grau de esfoliação foi obtido, corroborando as análises de DSC e os resultados de DRX encontrados para as amostras em pó. Um comportamento semelhante foi encontrado por Husamelden e Fan (2019) para compósitos reforçados com óxido de grafeno fluorinado.



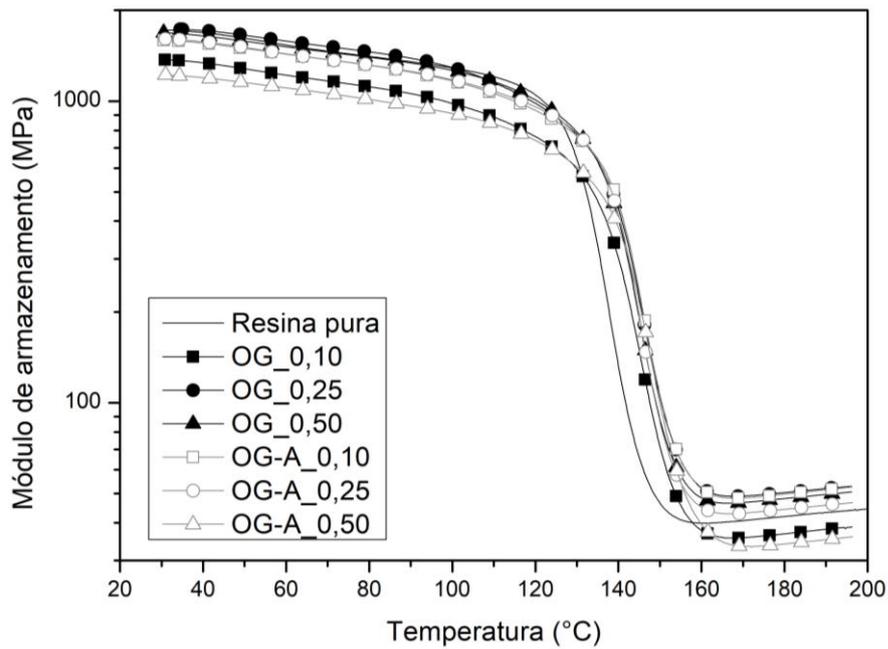
**Figura 6.9** - Espectro DRX dos compósitos OG/resina epoxídica pós-curados.

### 6.3 Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos OG/resina epoxídica

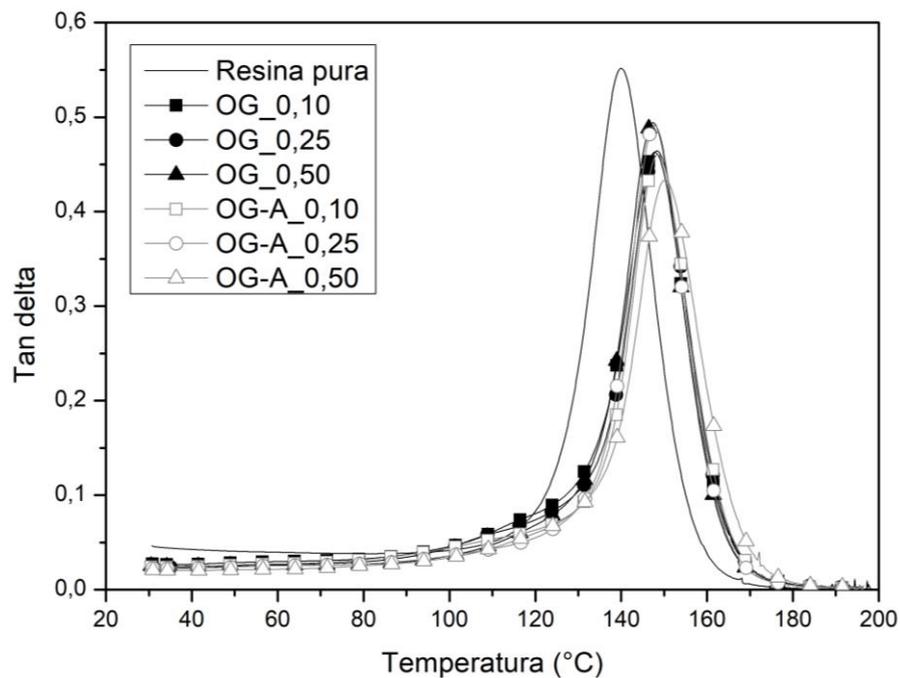
A partir da análise dinâmico-mecânica foram obtidos o módulo de armazenamento e o fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) dos compósitos. A Figura 6.9 apresenta os resultados para o módulo de armazenamento dos compósitos OG e OG-A. O módulo na região vítrea (em aproximadamente 30 °C até 100 °C) é menor do que o da resina pura para as amostras OG\_0,10 e OG-A\_0,50, enquanto que para o restante dos compósitos, o módulo nessa região permanece inalterado.

No caso de OG\_0,10, esse pode ser um efeito da formação de uma rede de percolação pelas camadas de OG, reduzindo a densidade de ligação cruzada, e é corroborado pela redução do calor de reação observado nas análises de DSC. Para OG-A\_0,50, de acordo com as análises de DSC, uma rede semelhante pode ter sido formada, diminuindo também o calor de reação em relação às outras amostras silanizadas.

Os resultados encontrados para fator de amortecimento dos compósitos ( $\tan \delta$ ) estão representados na Figura 6.11. Houve um deslocamento da curva de  $\tan \delta$  para maiores valores de temperatura para todos os compósitos analisados. Esse comportamento está relacionado com a restrição da mobilidade molecular imposta pelo reforço (ORNAGHI et al., 2010), evidenciando melhor interação do OG e do OG-A com a resina epoxídica na interface.



**Figura 6.10** - Módulo de armazenamento dos compósitos OG/resina epoxídica.



**Figura 6.11** - Fator de amortecimento (tan delta) dos compósitos OG/resina epoxídica.

Os valores de  $T_g$  foram obtidos a partir do pico de tan delta e estão representados na Tabela 6.2. A  $T_g$  encontrada foi maior para todos os compósitos em relação à resina pura, mas não houve uma tendência entre os compósitos OG/resina ou OG-A/resina. Assim, uma das teorias é a da possibilidade de 0,10% ser a fração máxima que se sugere ser incorporada na

resina epoxídica. Isso pode ser uma vantagem na aplicação do óxido de grafeno tratado ou não-tratado em aplicações em larga escala para modificação de resinas epoxídicas. Aliado à viscosidade inalterada, isso representa um avanço no processamento de compósitos por moldagem por transferência de resina.

A altura do pico de tan delta foi obtida a partir do ponto máximo da curva no gráfico. A tendência para todos os compósitos foi a redução da altura do pico em relação à resina pura, o que representa a restrição da mobilidade molecular imposta pelo reforço (RAMIRES et al., 2010). Para todas as amostras, o pico foi menor do que o da resina pura, evidenciando menor dissipação de energia na interface devido ao atrito interno, *i.e.* sinal de boa adesão (RAMIRES et al., 2010).

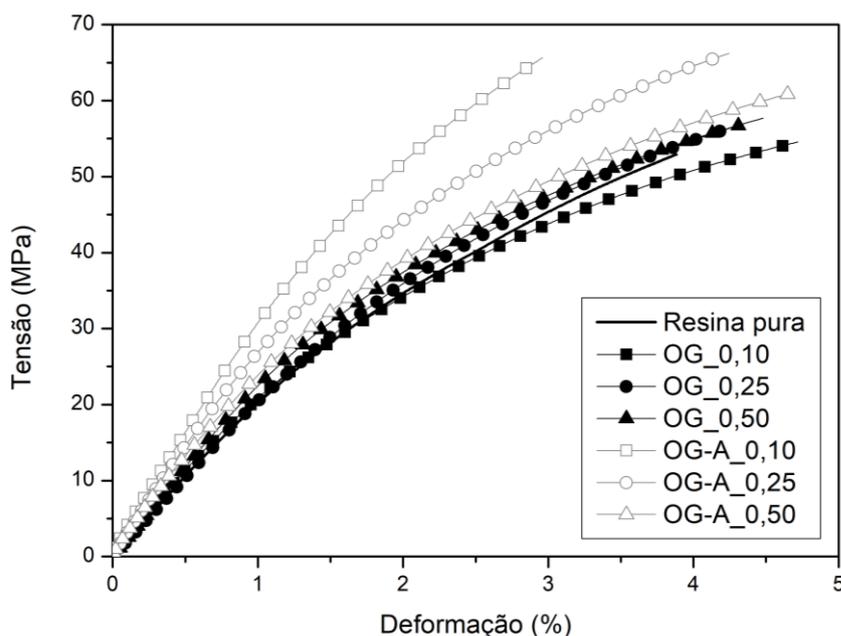
A altura de pico foi ainda menor para os compósitos OG-A/resina, demonstrando maior interação com a resina epoxídica após funcionalização (JABBAR et al., 2017b; RAMIRES et al., 2010). Embora a dissipação de energia seja em muitos casos relacionada com a energia absorvida no impacto, a boa adesão e boa esfoliação também podem ter um papel crucial no aumento da resistência ao impacto e tenacidade à fratura.

**Tabela 6.2** - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e altura de pico de tan delta dos compósitos OG/resina epoxídica.

Amostra	$T_g$ (de tan delta) (°C)	Altura de pico (de tan delta)
Resina pura	140	0,55
OG_0,10	147	0,46
OG_0,25	148	0,46
OG_0,50	147	0,49
OG-A_0,10	148	0,46
OG-A_0,25	147	0,49
OG-A_0,50	150	0,43

#### 6.4 Propriedades mecânicas dos compósitos OG/resina epoxídica

A Figura 6.12 apresenta os resultados das curvas típicas tensão-deformação obtidas para os compósitos OG/resina e OG-A/resina.



**Figura 6.12** - Curvas representativas tensão vs. deformação dos compósitos OG/resina epoxídica.

Um resumo da resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young está apresentado na Tabela 6.3. A resistência à tração entre os compósitos não-tratados não teve diferença significativa entre amostras ou em relação à resina pura. Tang et al. (2013) encontraram resultados semelhantes para óxido de grafeno reduzido/resina epoxídica.

É importante notar nesse caso que, embora os autores tenham utilizado óxido de grafeno reduzido, os resultados de espectroscopia Raman realizados mostraram um número significativo de funcionalidades oxigênio na superfície das partículas, e por isso a explicação pode se aplicar nesse caso. Dessa maneira, os autores atribuíram esse comportamento à fraca adesão interfacial, prejudicando a transferência de tensões na interface, e também às fracas ligações de van de Waals entre as folhas de OG, que podem promover o deslizamento das camadas, diminuindo também a resistência à tração. Como visto nas análises de DRX, que mostraram algumas folhas de OG ainda empilhadas, esse comportamento é plausível.

Mesmo assim, o tratamento com APTES aumentou significativamente a resistência à tração dos compósitos, mesmo para apenas 0,1% de OG-A, devido à maior adesão interfacial e melhor dispersão promovida pelo tratamento da OG-A. Além disso, o alongamento na ruptura também aumentou para os compósitos OG-A. Na literatura, Jiang et al. (2014) reportaram um aumento na resistência à tração de compósitos com nanopartículas de sílica acopladas à OG (até 0,5% em fração mássica) e Guan et al. (2014) encontraram maior alongamento na ruptura para compósitos funcionalizados OG/resina epoxídica.

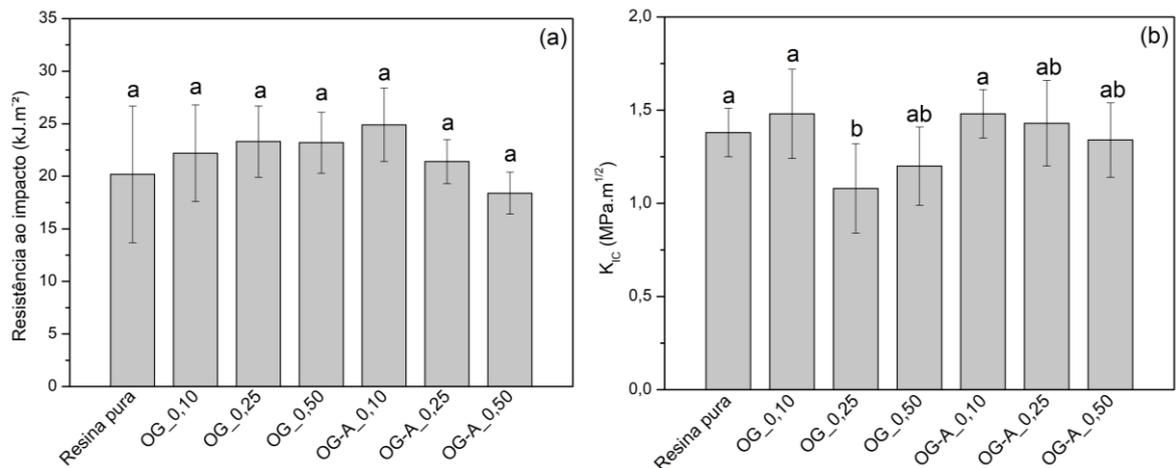
**Tabela 6.3** - Resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young dos compósitos OG/resina epoxídica.

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Young (GPa)
Resina pura	52,8 ± 4,8 <sup>a</sup>	3,88 ± 0,15 <sup>a</sup>	2,092 ± 0,19 <sup>a</sup>
OG_0,10	54,5 ± 2,6 <sup>a</sup>	4,72 ± 0,36 <sup>b</sup>	2,270 ± 0,18 <sup>a</sup>
OG_0,25	56,8 ± 2,1 <sup>a</sup>	4,31 ± 0,29 <sup>b</sup>	2,086 ± 0,23 <sup>a</sup>
OG_0,50	57,7 ± 2,3 <sup>a</sup>	4,47 ± 0,32 <sup>b</sup>	2,362 ± 0,25 <sup>a</sup>
OG-A_0,10	65,6 ± 2,9 <sup>b</sup>	2,96 ± 0,38 <sup>c</sup>	3,124 ± 0,23 <sup>b</sup>
OG-A_0,25	66,2 ± 2,4 <sup>b</sup>	4,24 ± 0,31 <sup>b</sup>	2,886 ± 0,17 <sup>b</sup>
OG-A_0,50	60,8 ± 3,1 <sup>a</sup>	4,64 ± 0,41 <sup>b</sup>	2,737 ± 0,29 <sup>b</sup>

Nota: letras iguais indicam diferença não-significativa entre as amostras na mesma coluna.

Além disso, o módulo de Young não apresentou aumento significativo dentre os compósitos sem tratamento dentro do desvio padrão. Já para os compósitos tratados com APTES, um aumento foi observado com apenas 0,10%. Tendo em consideração que o módulo elástico dos compósitos depende do grau de esfoliação e do espaçamento-d entre camadas (AZEEZ et al., 2013), era esperado que OG-A tivesse maior módulo, como confirmado pela análise de DRX dos compósitos e também pela análise de DRX dos pós de OG e OG-A, tendo a amostra OG-A maior espaçamento basal do que o OG.

Os resultados para a resistência ao impacto e a tenacidade à fratura dos compósitos estão apresentados na Figura 6.13.



**Figura 6.13** - Resistência ao impacto (a) e tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) (b) dos compósitos OG/resina epoxídica.

Nota: letras iguais indicam diferença não-significativa entre as amostras.

O tratamento com APTES produziu um efeito positivo na resistência ao impacto para 0,10% de OG-A, dentro do desvio padrão, o que pode ser atribuído à melhor dispersão. Considerando que as amostras OG-A demonstraram os maiores valores de CD e que isso é, geralmente, prejudicial à absorção de impacto dos compósitos (LI et al., 2015), é possível que o tratamento tenha auxiliado a adesão e a dispersão suficientemente para contrabalancear esse efeito.

Um aumento na concentração de OG ou OG-A não aumentou a energia absorvida no impacto, talvez pela formação de pequenos aglomerados, mostrando assim que um percentual máximo de OG ou OG-A pode ser adicionado sem efeito negativo nas propriedades dos compósitos, como demonstrado nas análises de DMA.

Um pequeno aumento é observado dentro do desvio padrão para o compósito OG\_0,10, possivelmente devido ao número reduzido de camadas de OG em relação à morfologia das NPG<sub>r</sub>, o que pode aumentar a razão de aspecto. Além disso, a deflexão de fissuras devido à esfoliação de partículas com estruturas lamelares – como é o caso do OG – é um mecanismo de tenacificação aceito na literatura para OG (WANG et al., 2016).

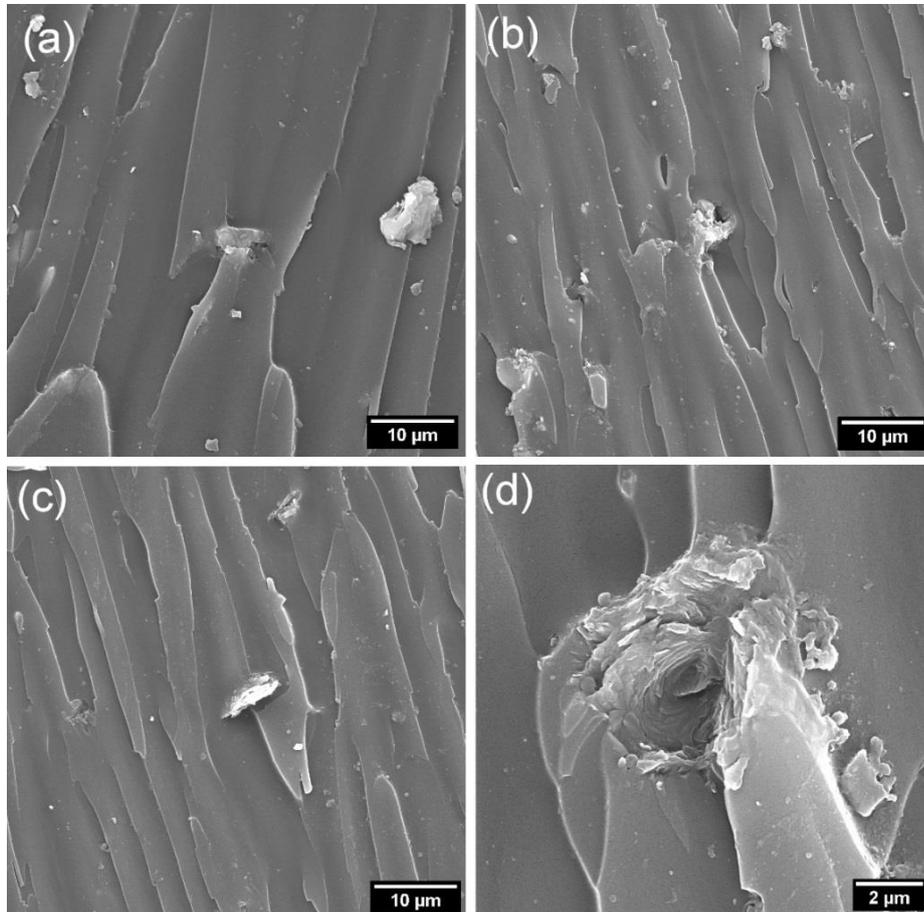
Entretanto, conforme aumentou a concentração de OG – no caso de OG\_0,25 e OG\_0,50, regiões ricas em partículas (*i.e.* pobres em matriz) podem cancelar esse efeito. Um aumento semelhante de  $K_{IC}$  foi reportado por Wei et al. (2018) para 0,3% de óxido de grafeno em resina epoxídica. A  $K_{IC}$  aumentou para os compósitos OG-A se comparado aos compósitos sem tratamento, o que é justificado pelo maior grau de esfoliação. Novamente, somente uma pequena quantidade de OG ou OG-A foi necessária para tenacificar as resinas epoxídicas.

As micrografias obtidas a partir da fratura de  $K_{IC}$  dos compósitos estão apresentadas na Figura 6.15, onde a direção de propagação da trinca é de baixo para cima. O caminho da fissura se inclina e desvia quando encontra uma micropartícula, aumentando a energia absorvida na fratura, tenacificando o material (WAN et al., 2014).

Li et al. (2013) observaram mecanismos de tenacificação semelhantes para óxido de grafeno tratado com APTES ou GPTMS. Os autores observaram uma superfície rugosa semelhante, onde cada sítio de adesão do OG à resina epoxídica pode se tornar um ponto de deflexão de trincas, aumentando a tenacidade à fratura do material.

Um detalhe de partículas aglomeradas pode ser visto na Figura 6.15d. Sítios de aglomeração foram vistos também para maiores concentrações de OG ou OG-A, embora eles não sejam totalmente prejudiciais para a tenacidade à fratura dos compósitos se houver boa adesão. Como sugerido por Wan et al. (2014), mesmo esses aglomerados podem atuar como sítios de formação de fissuras, dissipando parte da energia da fratura. Sítios de aglomeração e

deflexão de trincas semelhantes também foram encontrados por Chong et al. (2016) para nanoplaquetas de grafite em resina epoxídica dispersadas em tetrahidrofurano.



**Figura 6.14** - Micrografias dos compósitos: OG-A\_0,25 (a); OG\_0,50 (b); OG-A\_0,50 (5.000×) (c); e OG\_0,25 (20.000×) (d).

## 6.5 Conclusões

Foi possível funcionalizar o OG com sucesso com APTES por hidroalcoólise, e nanocompósitos foram obtidos apenas por sonificação. A viscosidade não foi significativamente alterada com a adição de OG ou OG-A. A CD diminuiu com apenas 0,1% de OG, junto de um aumento nas propriedades dinâmico-mecânicas e na tenacidade à fratura. O tratamento com APTES aumentou ainda mais a adesão na interface OG/matriz e melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos. De modo geral, como apenas uma pequena quantidade de partículas foi necessária para obter propriedades satisfatórias com viscosidade inalterada, isso pode ser uma vantagem para o processamento de compósitos por moldagem líquida em larga escala.

Com base nos resultados encontrados até então nos capítulos 5 e 6, visando melhorar a resistência ao impacto e a tenacidade à fratura das resinas epoxídicas, será utilizado um percentual de 0,1% de OG e NPG<sub>r</sub>, com e sem tratamento com APTES, em combinação com uma quantidade fixa de copolímero-bloco EPE. O percentual de cargas carbonáceas foi baseado na quantidade de OG que proporcionou as melhores propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas, mantendo a mesma fração mássica para NPG<sub>r</sub>.

## CAPÍTULO 7

### 7 EFEITOS SINERGÍSTICOS DA ADIÇÃO DE UM COPOLÍMERO TRIBLOCO E DE CARGAS CARBONÁCEAS EM RESINAS EPOXÍDICAS

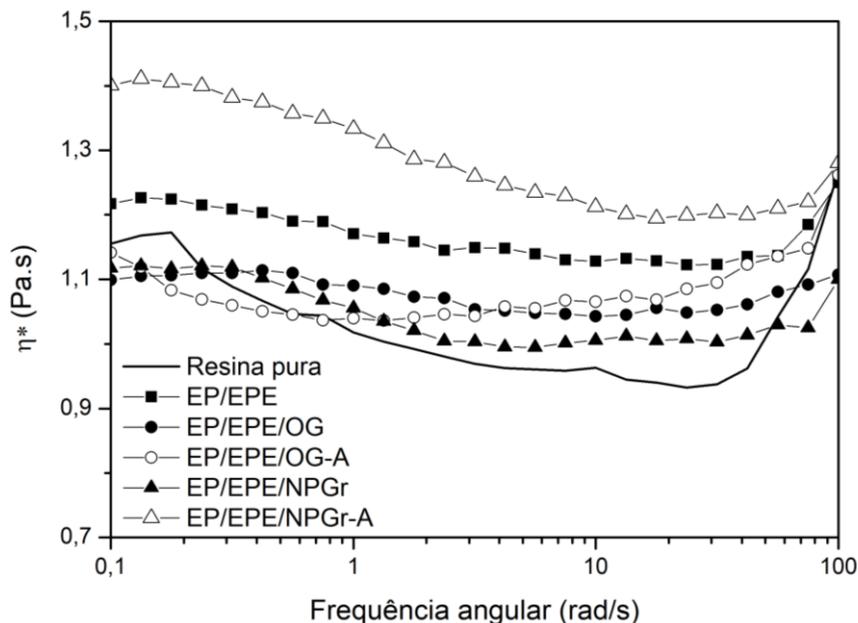
A incorporação de óxido de grafeno provou ser efetiva no aumento da absorção de impacto e da tenacidade à fratura das resinas epoxídicas. Entretanto, essas propriedades podem ser melhoradas com a adição do copolímero-bloco EPE. A combinação de cargas carbonáceas com copolímeros plastificantes pode gerar um efeito sinérgico na tenacidade dos compósitos obtidos sem comprometer as propriedades térmicas e mecânicas das resinas epoxídicas.

Dessa forma, a partir dos resultados obtidos nos Capítulos 5 e 6, o presente capítulo tem por objetivo abordar os efeitos da adição de nanocargas carbonáceas tais como nanoplaquetas de grafite e óxido de grafeno com o copolímero-bloco EPE na viscosidade e comportamento de cura, nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas das resinas epoxídicas. Serão utilizadas concentrações de 0,1% em massa de cargas carbonáceas com base nos resultados obtidos anteriormente – mantendo a mesma fração mássica – com e sem tratamento com APTES, combinadas com 5% (%m) de EPE.

#### 7.1 Viscosidade, comportamento de cura e dispersão das amostras com EPE

A viscosidade complexa das misturas foi avaliada por análise reológica e está apresentada na Figura 7.1. De maneira geral, os perfis de dados obtidos ao longo da faixa de frequência angular mostraram característica de comportamento Newtoniano (YUE et al., 2018).

A adição de EPE à resina não aumentou significativamente a viscosidade das misturas, provavelmente devido ao baixo percentual de copolímero utilizado. Wang et al. (2018) encontrou resultados semelhantes ao analisar a viscosidade de resina epoxídica modificada com copolímeros bloco e partículas de borracha do tipo casca-núcleo (*core-shell rubber particles*). Os autores observaram que a adição de 3 phr de copolímero-bloco e 5 phr de partículas de borracha diminuíram a viscosidade das resinas estudadas, enquanto que a adição de 8 phr de copolímero-bloco aumentou a viscosidade em apenas 0,1 Pa.s em relação à resina pura (WANG et al., 2018).



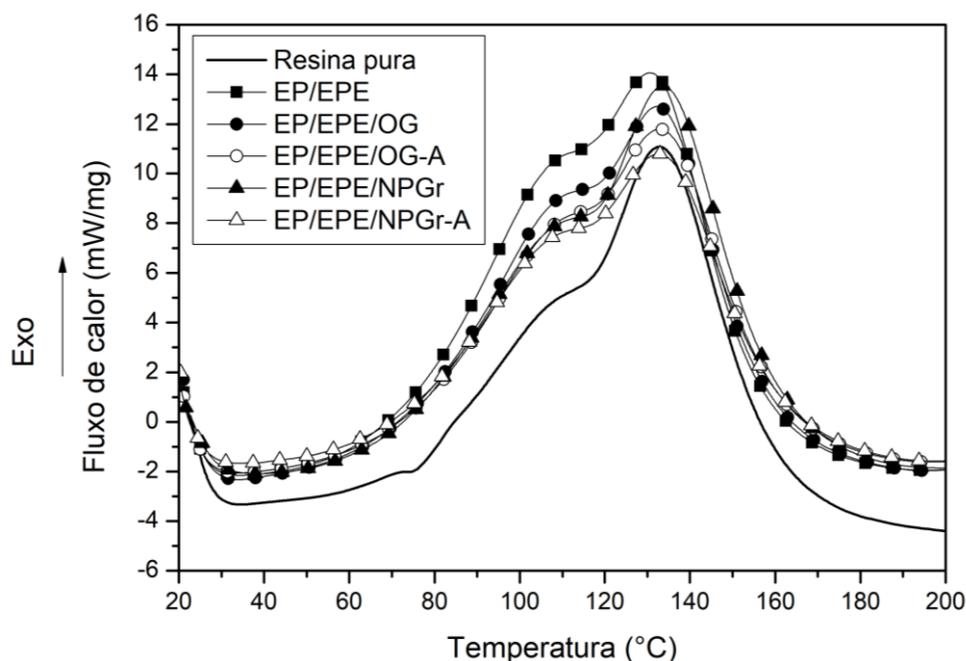
**Figura 7.1** - Viscosidade complexa das misturas EPE/OG e EPE/NPGr com resina epoxídica.

Esses resultados mostram que um baixo percentual de copolímero-bloco não afeta significativamente a viscosidade de resinas, mesmo seguido da adição de outras nanopartículas. Ainda, a adição de NPGr ou OG, com ou sem APTES, não modificou significativamente a viscosidade da resina epoxídica. Novamente, isso representa uma vantagem para processos de moldagem líquida de compósitos, nos quais essas resinas se aplicam (KOZIOL et al., 2017).

A Figura 7.2 apresenta os termogramas de DSC das misturas após adição de endurecedor. De modo semelhante aos resultados encontrados para as misturas NPGr/resina e OG/resina, um ombro foi observado anterior ao evento exotérmico principal (em 130 °C), que pode estar relacionado ao mecanismo de cura complexo das resinas epoxídicas (MCCOY et al., 2016; REN et al., 2016).

A partir da tangente do primeiro evento do DSC com a linha de base foi obtida a temperatura de onset ( $T_{onset}$ ), apresentada na Tabela 7.1. Para a resina modificada com EPE, a  $T_{onset}$  encontrada foi quase 30 °C menor do que a  $T_{onset}$  da resina pura. Esse comportamento pode ser explicado por um possível efeito catalítico do EPE na reação de cura da resina epoxídica. Hu et al. (2015) explicam esse fenômeno para resinas modificadas com copolímero cianeto-éster. Os autores justificam que os grupos hidroxila – no caso do EPE estudado, provavelmente provenientes dos blocos PEO – podem induzir a cura das resinas epoxídicas por meio de abertura do anel epoxídico (HU et al., 2015). Os resultados encontrados pelos autores concordam com as afirmações feitas por Pascault e Williams ao explicar as interações entre EPE e resinas epoxídicas. Como o EPE utilizado possui ao todo 40 unidades PEO, naturalmente

existe um grande número de hidroxilas que podem participar da reação de cura da resina epoxídica. Ainda, como observado ao longo desse estudo, tanto as NPGr como o OG também promoveram uma redução da temperatura de onset da cura da resina epoxídica igualmente pela presença de grupos hidroxila em sua superfície.



**Figura 7.2** - Termogramas de DSC das EPE/NPGr e EPE/OG em resina epoxídica após adição do endurecedor.

Com a adição de NPGr ou OG, a  $T_{onset}$  aumenta em comparação com EP/EPE, mas não foi observada uma tendência entre as amostras. Nesse caso, é possível que haja efeitos concorrentes: a) a abertura do anel epoxídico pelas funcionalidades oxigênio das cargas carbonáceas, gerando um sistema de cura mais complexo; b) a possível boa dispersão, que pode gerar uma rede de percolação pela qual as ligações cruzadas são inibidas, mitigando os efeitos catalíticos observados para EP/EPE, aumentando assim a  $T_{onset}$  em relação à mistura apenas com EPE.

O calor de reação foi calculado através da integração da área sob a curva dos termogramas de DSC e está representado na Tabela 7.1. Para as resinas EP/EPE, o calor de reação aumenta em relação à resina pura. Esse comportamento pode estar relacionado à maior extensão das reações exotérmicas, como reportado por Parameswaranpillai et al. (2017). Com a adição de NPGr ou OG, com ou sem tratamento, o calor de reação diminui em relação às misturas EP/EPE, provavelmente devido ao maior grau de esfoliação, formando uma rede de percolação pela qual as reações de cura são inibidas. Esse comportamento é abordado na

literatura para argilas esfoliadas (ROMANZINI et al., 2015). Como estas também são estruturas lamelares, a explicação pode se aplicar.

A CD (Tabela 7.1) dos compósitos foi calculada a partir do módulo de armazenamento na região elastomérica obtido por DMA. A adição de EPE reduziu a densidade de ligações cruzadas provavelmente devido à formação de microestruturas separadas em fase na resina epoxídica. Esse comportamento é relacionado com o efeito plastificante das cadeias poliméricas do bloco PEO em resina epoxídica (PARAMESWARANPILLAI et al., 2017).

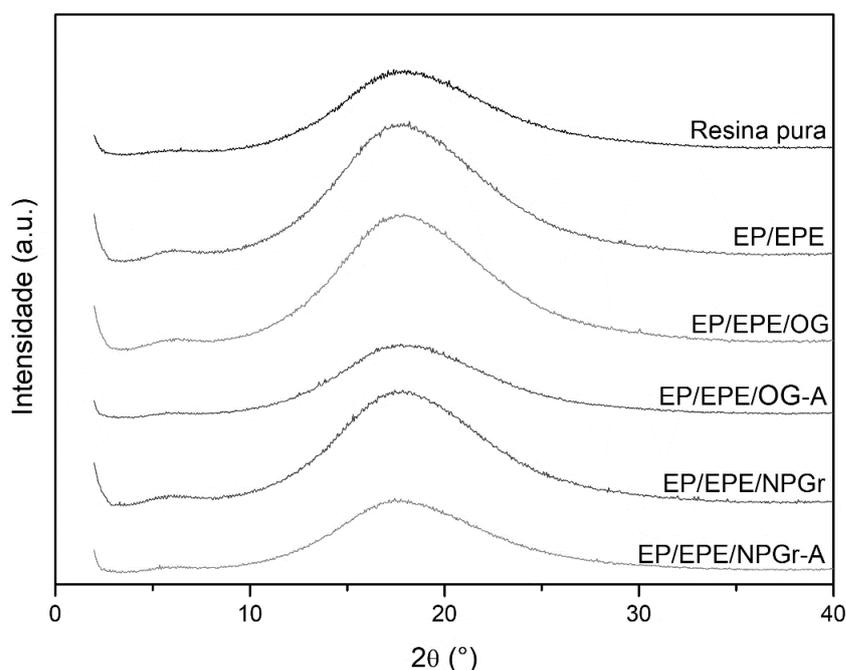
**Tabela 7.1** - Temperatura de *onset* da cura ( $T_{onset}$ ), temperatura de pico ( $T_{pico}$ ), calor de reação e densidade de ligação cruzada (CD) das amostras EPE/NPGr e EPE/OG com resina epoxídica.

Amostra	$T_{onset}$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	Calor de reação (J.g <sup>-1</sup> )	CD (×10 <sup>3</sup> mol.m <sup>-3</sup> )
Resina pura	99,9	132,8	488,3	3,7
EP/EPE	69,7	130,5	566,6	3,5
EP/EPE/OG	71,8	132,2	522,1	2,4
EP/EPE/OG-A	81,2	132,9	492,3	3,9
EP/EPE/NPGr	85,4	133,6	508,7	4,2
EP/EPE/NPGr-A	83,6	132,8	504,3	3,8

Para as combinações com NPGr ou OG, menor valor foi observado para o compósito EP/EPE/OG. Em comparação com o valor encontrado para a amostra OG\_0,10 (Tabela 6.1), houve uma redução – de 3,3 mmol.m<sup>-3</sup> para 2,9 mmol.m<sup>-3</sup> – o que pode ser um indício de que nesse caso o EPE atua como agente compatibilizante ou é intercalado entre as galerias do OG, conforme discutido no Capítulo 3, Seção 3.3. A redução da CD pode ser, inicialmente, um indício da tenacificação da resina epoxídica.

Em relação ao compósito OG-A\_0,10 (Tabela 6.1), a CD também diminuiu: de 4,4 mmol.m<sup>-3</sup> para 3,9 mmol.m<sup>-3</sup>. Nesse caso, embora os sítios contendo hidroxila no plano basal do OG já estejam ocupados por grupos amino-funcionais – conforme observado nas análises de XPS, Raman e FTIR apresentadas na seção 6.1, Capítulo 6 – o aumento do espaçamento basal promovido pelo APTES pode facilitar a intercalação do EPE entre as camadas do OG. A CD também diminuiu para o compósito EP/EPE/NPGr-A em relação ao mesmo compósito com NPGr, provavelmente pelo mesmo motivo. Entretanto, a morfologia das NPGr também tem papel fundamental na tenacificação dos compósitos, como observado nos resultados encontrados no Capítulo 5. Assim, a adição de NPGr pode não ter um efeito positivo, mesmo combinada ao EPE, na tenacificação dos compósitos.

A fim de confirmar a dispersão e a esfoliação das NPGr e OG com e sem tratamento, foi realizada análise de DRX nos compósitos pós-curados. Os resultados são apresentados na Figura 7.3. O pico observado em aproximadamente  $18^\circ$  é observado para todas as amostras analogamente ao que foi observado para os compósitos anteriormente estudados NPGr/resina e OG/resina, e está relacionado à natureza amorfa das resinas epoxídicas.



**Figura 7.3** - Espectro DRX dos compósitos EPE/NPGr e EPE/OG pós-curados.

Em todos os espectros DRX observados, o pico usualmente reportado em  $2\theta = 26,4^\circ$  para estruturas gráficas aglomeradas ou re-empilhadas não foi observado para as amostras com NPGr e OG, com ou sem APTES. Isso pode ser um indicativo de boa dispersão. Esse comportamento foi observado por Yan et al. (2015), que sugerem que pode haver a intercalação do EPE nas galerias do óxido de grafeno e, possivelmente no caso do presente estudo, nas galerias do NPGr. Assim, a esfoliação pode ser otimizada tanto para o OG quanto para as NPGr. Em um trabalho relacionado, Builes et al. (2013) reportam a utilização de EPE como agente de acoplamento em compósitos de celulose microfibrilada e resina poliéster. De fato, as ligações de hidrogênio entre a celulose e o PEO podem auxiliar a dispersão e a adesão.

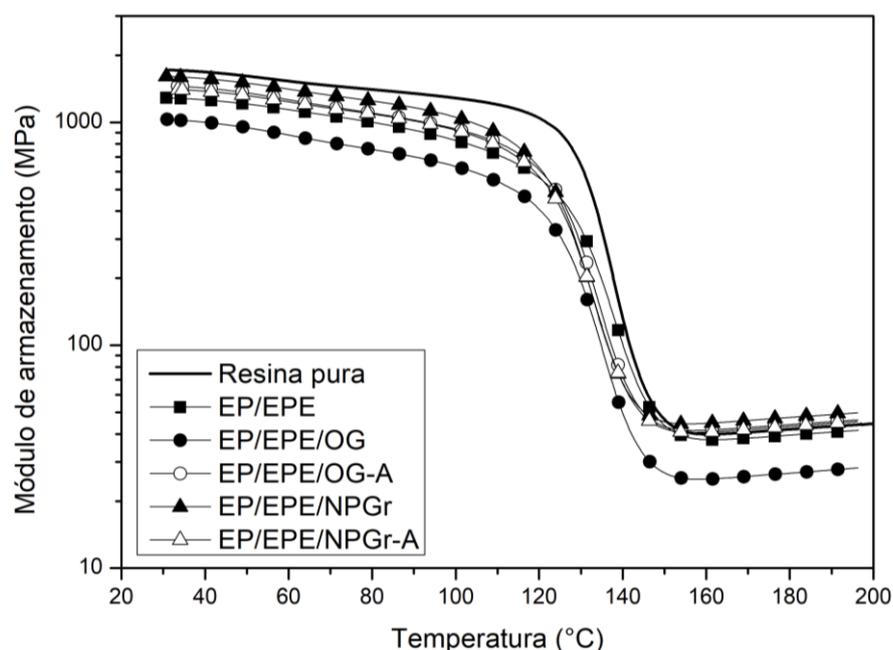
Adaptando-se o encontrado por Builes et al. (2013b) e levando-se em consideração os mecanismos apresentados por Pascault e Williams (2010), o EPE pode atuar como agente de acoplamento gerando um efeito sinérgico, no qual os blocos PPO podem ser adsorvidos na superfície do OG ou das NPGr, ou ainda intercalado entre as galerias das nanocargas, enquanto

que os blocos PEO, epoxifílicos, auxiliam na dispersão e compatibilização com as resinas epoxídicas. Interessantemente, o tratamento com silano APTES provou até aqui ser supérfluo, já que as nanocargas carbonáceas já estão aparentemente bem dispersas em EP/EPE. Mas possivelmente pela intercalação do EPE nas galerias do OG-A e das NPGGr-A, a esfoliação pode ser sido otimizada.

Esse comportamento também foi observado por Hu et al. (2015) para sistemas resina epoxídica/argila e copolímeros-bloco EPE, onde os autores descobriram que o EPE poderia ser intercalado entre as galerias das argilas. Já que as estruturas aqui estudadas são lamelares, a explicação pode se aplicar.

## 7.2 Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos EPE/NPGGr e EPE/OG

O módulo de armazenamento ( $E'$ ) dos compósitos foi avaliado e está apresentado na Figura 7.4.

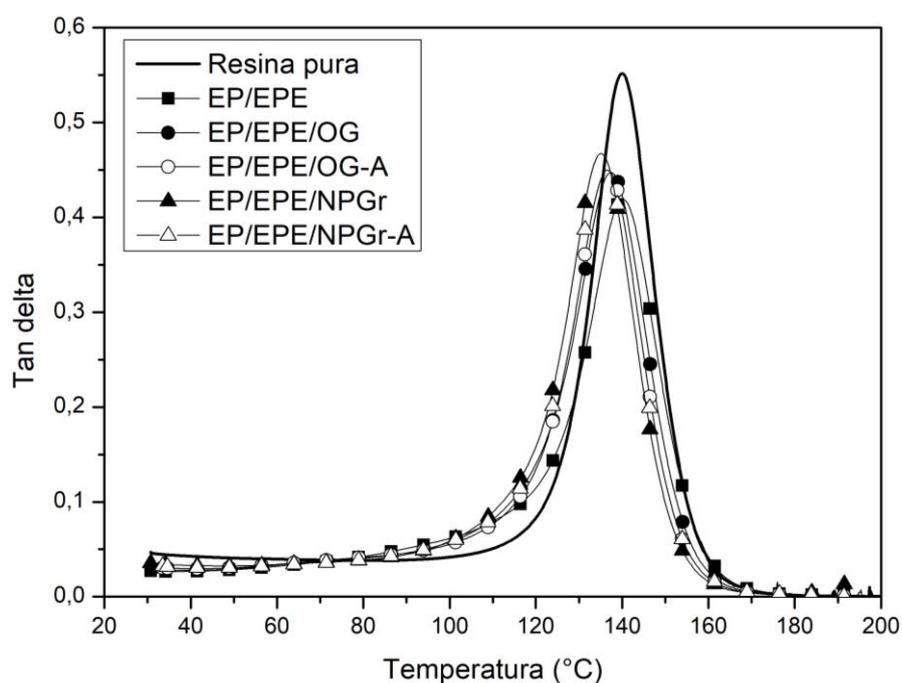


**Figura 7.4** - Módulo de armazenamento dos compósitos EPE/NPGGr e EPE/OG.

Todos os compósitos, incluindo a resina modificada EP/EPE, apresentaram módulo de armazenamento na região vítrea menor do que o da resina pura. Esse comportamento pode ser atribuído à menor rigidez conferida pelo EPE. Esse comportamento foi observado por Parameswaranpillai et al. (2017) para até 30 phr de EPE em resina epoxídica. Isso sugere um

efeito positivo da adição de EPE na absorção de impacto dos compósitos, já que a rigidez foi reduzida. Em toda a faixa de temperatura (região vítrea e elastomérica), o menor módulo foi observado para EP/EPE/OG. Nesse caso, como observado nos resultados de DRX, DSC e CD, a intercalação do EPE nas galerias do OG promoveu maior esfoliação, gerando uma rede de percolação que inibiu a formação de ligações cruzadas.

Os resultados para o fator de amortecimento (tan delta) dos compósitos estão apresentados na Figura 7.5. A partir do pico de tan delta foi obtida a  $T_g$  dos compósitos (Tabela 7.2). Houve redução da  $T_g$  em relação à resina epoxídica pura em todas as amostras analisadas, provavelmente devido ao efeito plastificante induzido pelas cadeias PEO miscíveis (PASCAULT & WILLIAMS, 2010; PARAMESWARANPILLAI et al., 2017). Ainda, essa redução pode não ter sido significativa devido ao baixo percentual de EPE utilizado.



**Figura 7.5** - Fator de amortecimento (tan delta) dos compósitos EPE/NPGr e EPE/OG.

As amostras EP/EPE/OG e EP/EPE/OG-A não demonstraram diferença significativa na  $T_g$  em relação à resina pura, provavelmente devido à morfologia do OG e do OG-A, o que facilita a dispersão. Em relação aos compósitos EP/EPE/NPGr e EP/EPE/NPGr-A, a redução na  $T_g$  é mais pronunciada. Aqui, a morfologia das NPGr pode ter desempenhado um papel maior na redução da  $T_g$ , provavelmente devido à aglomeração das partículas, seja pela baixa densidade

bulk ou devido ao elevado número de camadas encontrado para essas partículas, como observado nas análises de DRX realizadas no Capítulo 5, Figura 5.4.

**Tabela 7.2** - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e altura de pico de tan delta dos compósitos EPE/NPGr e EPE/OG.

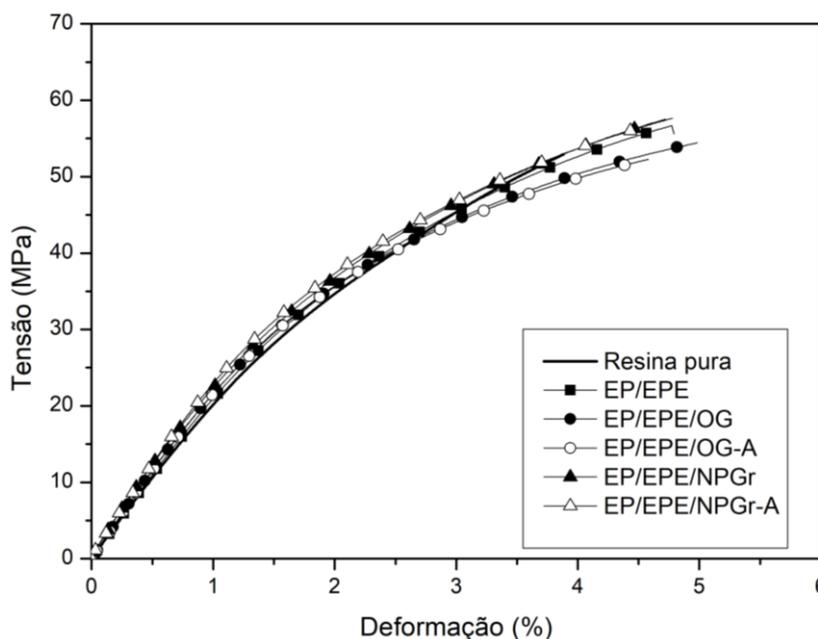
Amostra	$T_g$ (de tan delta) (°C)	Altura de pico (de tan delta)
Resina pura	140	0,55
EP/EPE	140	0,41
EP/EPE/OG	137	0,44
EP/EPE/OG-A	137	0,45
EP/EPE/NPGr	134	0,46
EP/EPE/NPGr-A	136	0,45

A altura de pico foi obtida a partir do ponto máximo da curva de tan delta apresentada na Figura 7.5. Para todas as amostras, a altura de pico diminuiu em relação à resina pura, indicando redução da mobilidade das cadeias poliméricas imposta pelo reforço mesmo com a adição apenas de EPE. Segundo Parameswaranpillai et al. (2017), a redução da altura do pico está relacionada com a miscibilidade do EPE em resina epoxídica, *i.e.* dos seus blocos PEO. Ainda, não foram observadas transições secundárias anteriores à transição principal ( $T_g$ ), possivelmente devido ao baixo percentual de EPE utilizado (PARAMESWARANPILLAI et al., 2017). A adição de NPGr ou OG, com ou sem APTES, promoveu o aumento da altura de pico de tan delta em relação à amostra EP/EPE, indicando maior dissipação de energia na interface. Esse comportamento pode ser vantajoso para o aumento da tenacidade das resinas epoxídicas.

### 7.3 Propriedades mecânicas dos compósitos EPE/NPGr e EPE/OG

As curvas representativas tensão vs. deformação estão apresentadas na Figura 7.6. Apesar de ser um potencial plastificante, a adição de EPE não alterou o formato das curvas obtidas. Os resultados da resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young dos compósitos estão dispostos na Tabela 7.3. A resistência à tração dos compósitos não foi significativamente alterada com a adição ou de EPE ou EPE/OG e EPE/NGPr à resina. Normalmente, a adição de uma fase plastificante tende a diminuir a resistência à tração das resinas termorrígidas (BUILES et al., 2013b). Entretanto, devido provavelmente ao baixo percentual de EPE utilizado e também à sua compatibilidade com a resina epoxídica, a

resistência à tração não foi totalmente afetada, como justifica Parameswaranpillai et al. (2017), e como corroboram os resultados de DMA encontrados nesse estudo.



**Figura 7.6** - Curvas representativas tensão vs. deformação dos compósitos EPE/NPGr e EPE/OG.

**Tabela 7.3** - Resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young dos compósitos EPE/NPGr e EPE/OG.

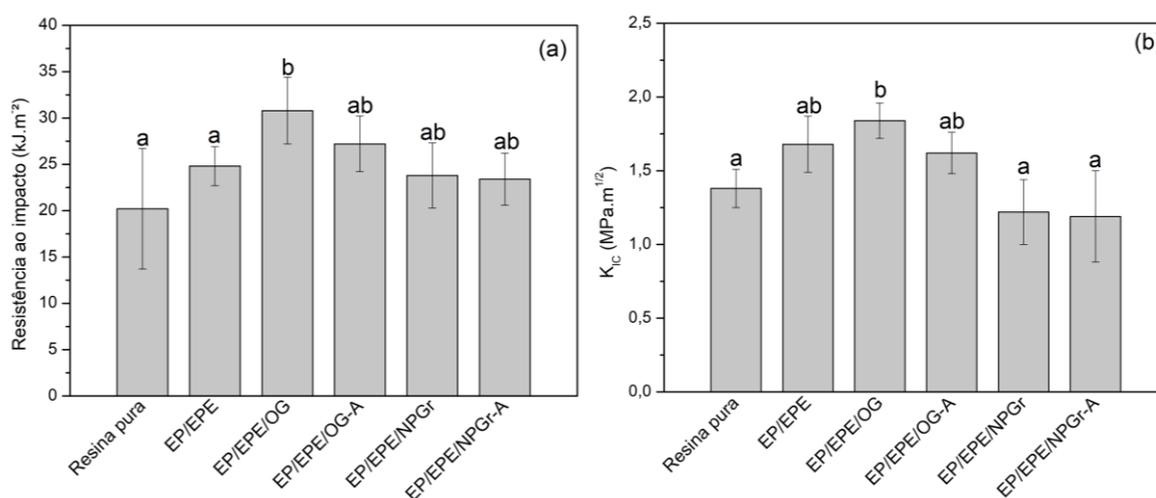
Amostra	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Young (GPa)
Resina pura	52,8 ± 4,8 <sup>a</sup>	3,88 ± 0,15 <sup>a</sup>	2,092 ± 0,19 <sup>a</sup>
EP/EPE	55,5 ± 3,5 <sup>a</sup>	4,77 ± 0,21 <sup>b</sup>	2,175 ± 0,15 <sup>a</sup>
EP/EPE/OG	54,4 ± 1,2 <sup>a</sup>	4,98 ± 0,18 <sup>b</sup>	2,305 ± 0,29 <sup>ab</sup>
EP/EPE/OG-A	54,2 ± 2,3 <sup>a</sup>	4,57 ± 0,24 <sup>b</sup>	2,304 ± 0,22 <sup>b</sup>
EP/EPE/NPGr	56,7 ± 2,8 <sup>a</sup>	4,72 ± 0,35 <sup>b</sup>	2,464 ± 0,27 <sup>b</sup>
EP/EPE/NPGr-A	57,5 ± 1,9 <sup>a</sup>	4,77 ± 0,32 <sup>b</sup>	2,437 ± 0,21 <sup>b</sup>

Nota: letras iguais indicam diferença não-significativa entre as amostras na mesma coluna.

A adição de OG ou NPGr, com ou sem APTES, não modificou significativamente a resistência à tração em relação à amostra EP/EPE, comportamento este que difere do que reportam Wang et al. (2016), cujos resultados mostram uma queda na resistência à tração das resinas epoxídicas com a adição de borrachas líquidas, e parcial recuperação dessa propriedade com a posterior adição de nanoplacas de grafite. Uma possível explicação pode ser o percentual de borracha líquida utilizado pelos autores – cerca de 10% em massa.

Em relação ao alongamento na ruptura, todas as composições com EPE apresentaram maiores valores do que o encontrado para a resina pura, justificado pelo efeito plastificante do EPE (PARAMESWARANPILLAI et al., 2017). A adição de OG ou NPG<sub>r</sub> com ou sem APTES não diminuiu o alongamento na ruptura, porém causou um aumento no módulo de Young. Esse comportamento sugere uma possível interação entre as cargas carbonáceas e o EPE como agente de acoplamento. Builes et al. (2013b) sugerem um efeito semelhante para a celulose microfibrilada em resina poliéster modificada com EPE ao observar um aumento no módulo em flexão. Embora sejam compósitos fundamentalmente diferentes, a explicação pode se aplicar visto que, para os autores, o EPE também fez o papel de agente de acoplamento (BUILES et al., 2013b).

Os resultados obtidos para a resistência ao impacto e para a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) dos compósitos estão apresentados na Figura 7.7. A resistência ao impacto (Figura 7.7a) máxima foi encontrada para EP/EPE/OG. Esse resultado é corroborado pelos resultados encontrados para a CD calculada a partir de  $E'$ , e também para o módulo de armazenamento encontrado por DMA para toda faixa de temperatura. A diminuição da densidade de ligação cruzada normalmente é associada com elevada absorção de impacto (GHANBARALIZADEH et al., 2016).



**Figura 7.7** – Resistência ao impacto (a) e tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) (b) dos compósitos EPE/NPG<sub>r</sub> e EPE/OG.

Nota: letras iguais indicam diferença não-significativa entre as amostras na mesma coluna.

Em comparação com os resultados encontrados para os compósitos NPG<sub>r</sub>\_0,10 no Capítulo 5, a adição de EPE promoveu um aumento na resistência ao impacto – de 17 kJ.m<sup>-2</sup> para 25 kJ.m<sup>-2</sup>. Esse comportamento pode ser explicado pela possível intercalação do EPE entre as camadas de NPG<sub>r</sub>, auxiliando na dispersão, e por sua ação como agente de acoplamento. O

tratamento com APTES não produziu mudança significativa nessa propriedade. Nesse caso, a vantagem da utilização de APTES está relacionada apenas ao aumento do espaçamento basal para facilitar a intercalação do EPE, mas não há um efeito sinérgico entre os agentes de acoplamento utilizados.

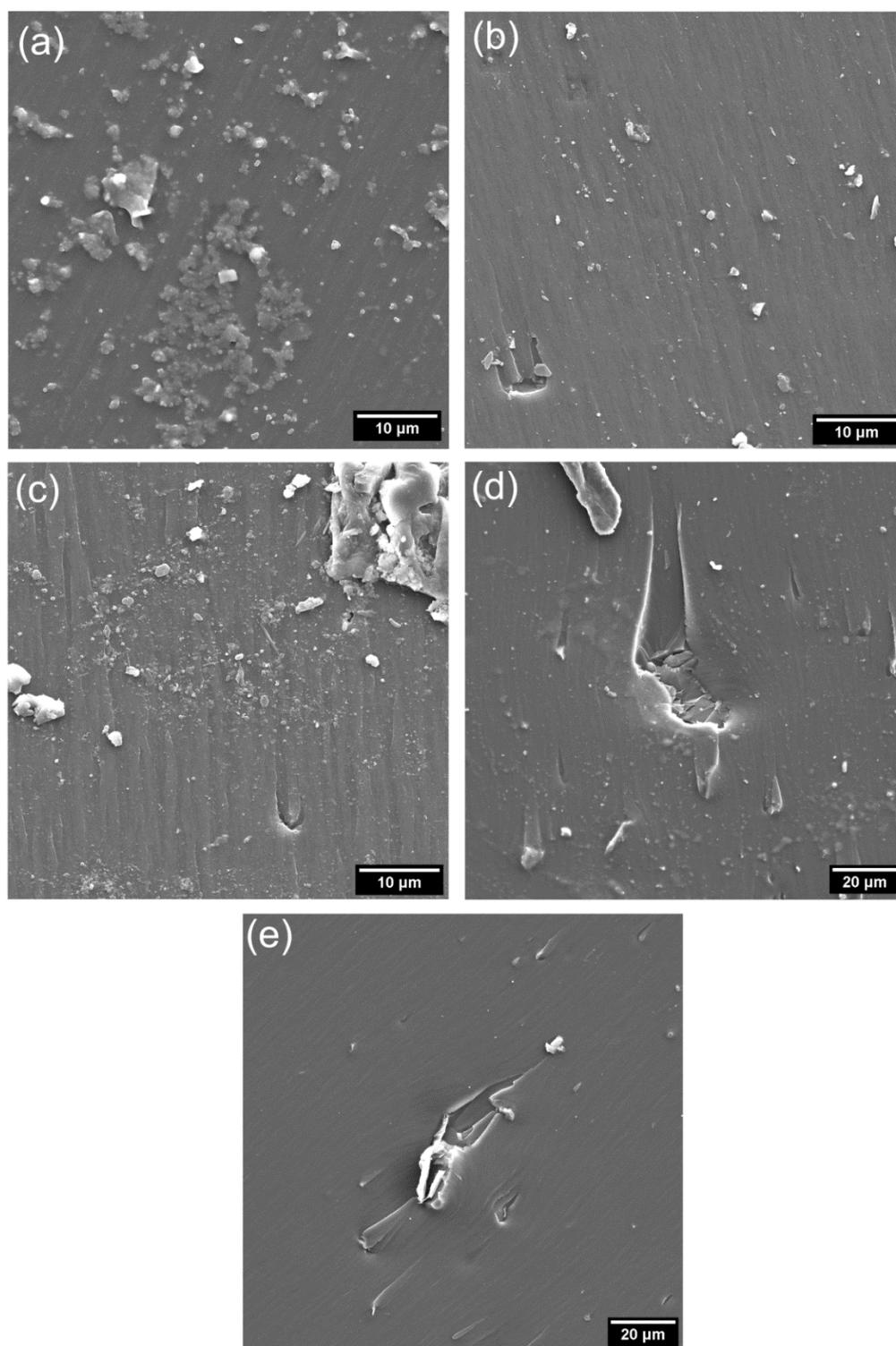
A tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) dos compósitos está apresentada na Figura 7.7b. A adição de apenas 5% de EPE aumentou a tenacidade à fratura dos compósitos. Rodriguez et al. (2019) utilizaram copolímeros tribloco do tipo butil-acrilato e metil-acrilato, e observaram um aumento na tenacidade à fratura de resinas epoxídicas de  $0,60 \text{ MPa.m}^{1/2}$  para  $0,99 \text{ MPa.m}^{1/2}$ .

A tenacidade à fratura aumentou especialmente para EP/EPE/OG. Embora Gong et al. (2015) tenham reportado um comportamento oposto, justificado pela elevada rigidez do óxido de grafeno, outros autores reportam um aumento de  $K_{IC}$  devido à rede de nanocargas gráficas bem esfoliadas mesmo na presença de uma fase plastificante (WANG et al., 2016). Esse comportamento demonstra o efeito sinérgico do EPE com OG encontrado nesse estudo.

Em contrapartida, quando NPGr são utilizadas a tenacidade à fratura diminui. Como demonstrado anteriormente no Capítulo 5, a adição apenas de NPGr ou NPGr-A à resina epoxídica aumenta as propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas, porém reduz a tenacidade à fratura dos compósitos. É possível, portanto, que a adição de EPE auxilie a dispersão até certo ponto, a partir do qual o elevado número de camadas das NPGr e a sua dificuldade de dispersão prejudicam o processamento dos compósitos. Assim, alguma aglomeração pode estar presente, inibindo o potencial tenacificante e sinérgico da combinação EPE/NPGr.

As micrografias da fratura obtidas a partir dos ensaios de tenacidade à fratura são apresentadas na Figura 7.8. A Figura 7.8a apresenta diversas estruturas esféricas com aproximadamente 230 nm de diâmetro equivalente, confirmando o mecanismo de separação de fase e a formação de estruturas EPE imiscíveis na matriz após a cura e pós-cura dos compósitos. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Parameswaranpillai et al. (2017) e Mijovic et al. (2000), que observaram as mesmas estruturas.

Para as combinações EPE/OG e EPE/NPGr, essas estruturas não foram observadas, possivelmente devido à intercalação do EPE nas galerias das cargas gráficas (HU et al., 2015, YAN et al., 2015), confirmando assim os resultados de DRX e DSC encontrados. Mecanismos de tenacificação puderam ser observados em todas as micrografias: a formação de trincas estriadas é um dos principais indícios de propagação de trincas e tenacificação (WAN et al., 2014).



**Figura 7.8** - Micrografias dos compósitos EP/EPE (5000 $\times$ ) (a), EP/EPE/OG (5000 $\times$ ) (b), EP/EPE/OG-A (5000 $\times$ ) (c), EP/EPE/NPGr (2000 $\times$ ) (d), EP/EPE/NPGr-A (2000 $\times$ ) (e).

Outros mecanismos complexos de tenacificação tais como a deflexão de trincas e trincas secundárias com formato elíptico ou parabólico também puderam ser observados para as combinações EPE e OG ou OG-A, e também são mecanismos aceitos na literatura

(PARAMESWARANPILLAI et al., 2017). Alguns pontos de concentração de partículas foram observados nos compósitos, o que não é completamente prejudicial às propriedades de tenacificação, já que micro-aglomerações também podem dissipar parte da energia da fratura (WAN et al., 2014).

De modo geral, uma aparente boa dispersão pode ser observada para EP/EPE/OG, enquanto que OG-A, NPG<sub>r</sub> e NPG<sub>r</sub>-A mostraram alguns aglomerados maiores (Fig 7.8c) e algumas NPG<sub>r</sub> ainda empilhadas (Fig 7.8d). Isso indica que somente o EPE pode ser utilizado como agente de acoplamento para OG em resinas epoxídicas.

#### **7.4 Conclusões**

Um processo simples de sonificação seguido apenas de mistura por agitação magnética foi utilizado para dispersar NPG<sub>r</sub> e OG em resina epoxídica seguida da adição de EPE, e os efeitos sinérgicos foram avaliados. O EPE auxiliou na dispersão de todas as nanocargas utilizadas, com e sem APTES, e a viscosidade do sistema não foi significativamente alterada. Isso pode representar um avanço na utilização de resinas epoxídicas modificadas na produção de compósitos por moldagem líquida.

As propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos foram mantidas, e a  $T_g$  não foi significativamente alterada com a adição de EPE, preservando as características que tornam as resinas epoxídicas atraentes. A maior tenacidade à fratura e resistência ao impacto foram observados para a combinação de EPE com apenas 0,1% de óxido de grafeno, confirmando um efeito sinérgico entre as cargas.

## CAPÍTULO 8

### 8 CONCLUSÕES GERAIS

Nanocompósitos NPG<sub>r</sub>/resina epoxídica, OG/resina epoxídica, com ou sem tratamentos com silanos APTES e GPTMS, e resinas epoxídicas nanoestruturas com EPE combinado com NPG<sub>r</sub> ou OG foram avaliados.

- As NPG<sub>r</sub> e o OG foram funcionalizadas com APTES e GPTMS. A funcionalização com APTES provou ser mais efetiva com base nos resultados de XPS, TGA e FTIR, principalmente para o OG devido ao maior número de grupos hidroxila, promovendo maior espaçamento intercamadas e, assim, facilitando o processamento dos compósitos;

- Em relação à viscosidade, tanto as NPG<sub>r</sub> como o OG com ou sem funcionalização, combinadas ou não ao EPE, não alteraram significativamente a viscosidade da resina epoxídica à temperatura ambiente, sendo isso uma vantagem para os processos de moldagem líquida nos quais essas resinas podem ser aplicadas, tais como infusão a vácuo ou transferência de resina;

- Em relação às propriedades dinâmico-mecânicas, ambas as NPG<sub>r</sub> e o OG proporcionaram um impacto positivo, com o aumento da  $T_g$  em relação à resina pura, e mesmo a posterior adição de EPE combinado ou não a cargas carbonáceas não diminuiu as propriedades térmicas das resinas;

- Foi necessário um percentual de apenas 0,1% de OG em comparação a um percentual de 0,25% de NPG<sub>r</sub> com ou sem tratamento com silanos para aumentar a resistência à tração dos compósitos. Sendo assim, o OG pode representar uma alternativa mais viável em relação às nanoplaquetas de grafite para o aumento das propriedades mecânicas da resina epoxídica. Nesse caso, é possível que o elevado número de camadas apresentado pelas NPG<sub>r</sub> pode ter sido um fator limitante, diminuindo a razão de aspecto das NPG<sub>r</sub> e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas;

- Em relação aos ensaios de impacto e tenacidade à fratura, as OG tiveram melhor desempenho do que as NPG<sub>r</sub> nessa propriedade, com ou sem funcionalização. Novamente, o menor número de camadas, as funcionalidades oxigênio presentes na superfície das OG e a maior efetividade do tratamento com APTES no caso do OG proporcionaram maior absorção de energia, mesmo em baixas concentrações *e.g.* 0,1%. O fato de um percentual baixo promover um efeito pronunciado na tenacificação das resinas epoxídicas pode ser vantajoso para posterior aplicação das mesmas em compósitos poliméricos;

- Em relação à adição do copolímero EPE sozinho ou em combinação com as NPG<sub>r</sub> ou o OG, com ou sem APTES, não houve impacto negativo na resistência à tração, mantendo assim as boas propriedades mecânicas das resinas epoxídicas;

- Ainda, em relação aos compósitos contendo EPE, o tratamento com silano APTES provou ser supérfluo, visto que o copolímero-bloco utilizado agiu como agente de acoplamento, como evidenciado nos ensaios de DRX para os compósitos. Além disso, os efeitos sinérgicos do EPE e do OG em resinas epoxídicas via intercalação nas galerias do OG foram mais pronunciados na tenacidade à fratura em relação às demais combinações e em relação às NPG<sub>r</sub>;

- Finalmente, uma composição ideal foi encontrada para a tenacificação de resinas epoxídicas, com a utilização de apenas 0,1% de OG e 5% de EPE, incorporados em resina por processos simples de sonificação e agitação magnética, respectivamente, o que pode facilitar o futuro processamento de compósitos por moldagem líquida, diminuindo o tempo de processo.

## CAPÍTULO 9

### 9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito de uma menor concentração de NPG<sub>r</sub> em resinas termorrígidas. Por ter uma densidade *bulk* baixa, é possível que um percentual menor de nanoplaquetas possa ser melhor processado por sonificação;
- Avaliar diferentes metodologias para funcionalização dos silanos às NPG<sub>r</sub> que não só a hidrólise em solução etanol/água;
- Avaliar o efeito das NPG<sub>r</sub> e do OG em outras resinas também utilizadas em compósitos, tais como a éster-vinílica, possivelmente com outro tipo de agente de acoplamento silano *e.g.* VTES;
- Avaliar as propriedades eletromagnéticas de resinas epoxídicas com nanoplaquetas de grafite. Já que um dos principais atrativos dessas nanocargas é a boa condutividade elétrica e térmica em relação ao OG, pode-se avaliar essas propriedades em combinação com propriedades mecânicas;
- Avaliar a influência de diferentes condições de pós-cura dos compósitos aditivados com copolímeros-bloco. A temperatura de cura utilizada nesse estudo foi sugerida pelo fabricante, porém diferentes condições de cura podem modificar a morfologia das estruturas do EPE separadas em fase, possibilitando um grau maior de tenacificação.

## REFERÊNCIAS

ABETZ, Volker; SIMON, Peter FW. Phase behaviour and morphologies of block copolymers. In: **Block copolymers I**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. p. 125-212.

AHMADI, A.; RAMEZANZADEH, B.; MAHDAVIAN, M. **Hybrid silane coating reinforced with silanized graphene oxide nanosheets with improved corrosion protective performance**. v. 6, p. 1 – 34.

AHMADI-MOGHADAM, B. et al. Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites. **Materials and Design**, v. 66, n. PA, p. 142–149, 2015.

AHMADI-MOGHADAM, B.; TAHERI, F. Influence of graphene nanoplatelets on modes I, II and III interlaminar fracture toughness of fiber-reinforced polymer composites. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 143, p. 97–107, 2015.

AHMED, M. A. et al. The overall effect of reactive rubber nanoparticles and nano clay on the mechanical properties of epoxy resin. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 8, n. 4, p. 549–561, 2015.

ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb carbon: A review of graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 132–145, 2010.

ASGARI, Mohammad; ABOUELMAGD, Ahmed; SUNDARARAJ, Uttandaraman. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 439-448, 2017.

AUAD, M. L. et al. Liquid rubber modified vinyl ester resins: Fracture and mechanical behavior. **Polymer**, v. 42, n. 8, p. 3723–3730, 2001.

AVILÉS, F. et al. Oxidation and silanization of MWCNTs for MWCNT/vinyl ester composites. **Express Polymer Letters**, v. 5, n. 9, p. 766–776, 2011.

AVILÉS, F. et al. Influence of silane concentration on the silanization of multiwall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 57, p. 520–529, 2013.

AZEEZ, A. A. et al. Epoxy clay nanocomposites - Processing, properties and applications: A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 308–320, 2013.

BAG, S. et al. Rational functionalization of reduced graphene oxide with imidazolium-based ionic liquid for supercapacitor application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 47, p. 22134–22143, 2016.

BO, Yang et al. Effects of  $\beta$ -nucleating agent and graphene oxide on the crystallization and polymorphic composition of isotactic polypropylene/graphene oxide composites for bridge pavement. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 1, p. 9, 2019.

BORTZ, D. R.; HERAS, E. G.; MARTIN-GULLON, I. Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites. **Macromolecules**, v. 45, n. 1, p. 238–245, 2012.

BUILES, D. H.; TERCJAK, A.; MONDRAGON, I. Nanostructured unsaturated polyester modified with poly[(ethylene oxide)-b-(propylene oxide)-b-(ethylene oxide)] triblock copolymer. **Polymer (United Kingdom)**, v. 53, n. 17, p. 3669–3676, 2012.

BUILES, D. H.; HERNANDEZ, H.; TERCJAK, A. Relationship between the Morphology of Nanostructured Unsaturated Polyesters Modified with PEO - b - PPO - b - PEO Triblock Copolymer and Their Optical and Mechanical Properties. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 117, p. 3563–3571, 2013a.

BUILES, D. H. et al. Unsaturated Polyester Nanocomposites modified with fibrillated cellulose and PEO-b-PPO-b-PEO block copolymer. **Composites Science and Technology**, v. 89, p. 120–126, 2013b.

CAROLAN, D. et al. Toughening of epoxy-based hybrid nanocomposites. **Polymer (United Kingdom)**, v. 97, p. 179–190, 2016.

CARVELLI, V.; BETTI, A.; FUJII, T. Fatigue and Izod impact performance of carbon plain weave textile reinforced epoxy modified with cellulose microfibrils and rubber nanoparticles. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 84, p. 26–35, 2016.

CHEN, J. et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v. 64, n. 1, p. 225–229, 2013.

CHEN, Wufeng; YAN, Lifeng; BANGAL, Prakriti R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1146–1152, 2010.

CHONG, H. M.; HINDER, S. J.; TAYLOR, A. C. Graphene nanoplatelet-modified epoxy: effect of aspect ratio and surface functionality on mechanical properties and toughening mechanisms. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 19, p. 8764–8790, 2016.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014.

DAMIAN, C. M.; VULCAN, M. A.; IOVU, H. Graphene oxide functionalization with silanes for advanced compatibility in epoxy nanocomposites. **UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science**, v. 78, n. 1, p. 79–88, 2016.

DEHVARI, Khalilalrahman; LIN, Kuen-Song; HAMMOUDA, Boualem. Small-angle neutron scattering studies of microenvironmental and structural changes of Pluronic micelles upon encapsulation of paclitaxel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 71, p. 405–413, 2017.

DI, H. et al. Graphene oxide decorated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with advanced anticorrosive properties of epoxy coatings. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 64, p. 244–251, 2016.

DIMIEV, Ayrat M.; EIGLER, Siegfried. **Graphene oxide: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2017.

DIMIEV, A. M.; TOUR, J. M. Mechanism of graphene oxide formation. **ACS Nano**, v. 8, n. 3, p. 3060–3068, 2014.

DUFTON, P. W. **Lightweight Thermoset Composites: Materials in Use, Their Processing and Applications**. iSmithers Rapra Publishing, 2000.

EIGLER, S.; HIRSCH, A. Chemistry with graphene and graphene oxide - Challenges for synthetic chemists. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 30, p. 7720–7738, 2014.

FERRARI, A. C. et al. The Raman Fingerprint of Graphene. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 18, p. 41–47, 2006.

GAO, Wei. **Graphene oxide: reduction recipes, spectroscopy, and applications**. Springer, 2015.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 6, n. 3, p. 183–91, 2007.

GHANBARALIZADEH, R. et al. A novel method for toughening epoxy resin through CO<sub>2</sub> fixation reaction. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 16, p. 225–235, 2016.

GONG, L.-X. et al. Balanced electrical, thermal and mechanical properties of epoxy composites filled with chemically reduced graphene oxide and rubber nanoparticles. **Composites Science and Technology**, v. 121, p. 104–114, 2015.

GU, J. et al. Functionalized graphite nanoplatelets/epoxy resin nanocomposites with high thermal conductivity. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 92, p. 15–22, 2016.

GUAN, Li-Zhi et al. Toward effective and tunable interphases in graphene oxide/epoxy composites by grafting different chain lengths of polyetheramine onto graphene oxide. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 36, p. 15058-15069, 2014.

GUO, Q. et al. Phase behavior, crystallization, and hierarchical nanostructures in self-organized thermoset blends of epoxy resin and amphiphilic poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) triblock copolymers. **Macromolecules**, v. 35, n. 8, p. 3133–3144, 2002.

HOLKNER, R. The rise and rise of graphene. **Nature nanotechnology**, v. 5, n. 11, p. 755, 2010.

HU, C. et al. Effect of clay and PEO-PPO-PEO block copolymer on the microstructure and properties of cyanate ester/epoxy composite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 113–123, 2015.

HUNTSMAN. **Datasheet:** Araldite® LY 1564/Ren HY 150. Disponível em: <[https://www.maxepoxi.com.br/pdf/araldite\\_ly1564\\_hy150.pdf](https://www.maxepoxi.com.br/pdf/araldite_ly1564_hy150.pdf)>. Acesso em: 27 set. 2019.

HUSAMELDEN, E.; FAN, Hong. Fluorinated functionalization of graphene oxide and its role as a reinforcement in epoxy composites. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 2, p. 42, 2019.

ISO, T. S. 80004-13: Nanotechnologies-Vocabulary-Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials. 2017. **International Standards Organization, Geneva, Switzerland**, 2017.

JABBAR, A. et al. Electrochemical deposition of nickel graphene composite coatings: effect of deposition temperature on its surface morphology and corrosion resistance. **RSC Advances**, v. 7, n. 49, p. 31100-31109, 2017a.

JABBAR, A. et al. Nanocellulose coated woven jute/green epoxy composites: Characterization of mechanical and dynamic mechanical behavior. **Composite Structures**, v. 161, p. 340-349, 2017b.

JANSEN, B. J. P. et al. Preparation of thermoset rubbery epoxy particles as novel toughening modifiers for glassy epoxy resins. **Polymer**, [s. l.], v. 40, n. 20, p. 5601-5607, 1999.

JENA, P. K.; PONGURU SENTHIL, P.; SIVA KUMAR, K. Effect of tempering time on the ballistic performance of a high strength armour steel. **Journal of Applied Research and Technology**, v. 14, n. 1, p. 47-53, 2016.

JIANG, T. et al. Enhanced mechanical properties of silanized silica nanoparticle attached graphene oxide/epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 79, p. 115-125, 2013.

KANG, W.-S.; RHEE, K. Y.; PARK, S.-J. Influence of surface energetics of graphene oxide on fracture toughness of epoxy nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 114, p. 175-183, 2017.

KATHI, J.; RHEE, K. Y. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 1, p. 33-37, 2008.

KE, Q.; WANG, J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review. **Journal of Materiomics**, v. 2, n. 1, p. 37-54, 2016.

KING, J. A. et al. Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 6, p. 4217-4223, 2013.

KOMOLOV, A. S. et al. Thermally induced modification of the graphene oxide film on the tantalum surface. **Materials & Design**, [s. l.], v. 113, p. 319-325, 2017.

KONIOS, D. et al. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, n. September, p. 108-112, 2014.

KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L. a. Synthesis of epoxy  $\pm$  clay nanocomposites . Influence of the nature of the curing agent on structure. **Polymer**, v. 42, p. 1–7, 2001.

KOZIOL, M.; JESIONEK, M.; SZPERLICH, P. Addition of a small amount of multiwalled carbon nanotubes and flaked graphene to epoxy resin. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 36, n. 9, p. 640–654, 2017.

KUMAR, A.; BEHERA, B.; RAY, S. S. Microwave-assisted surface-initiated redox polymerization of acrylamide with functionalized graphene oxide for aqueous lubricant additive. **RSC Advances**, v. 5, n. 49, p. 39474–39481, 2015.

KUPPUSAMY, N.; TOMLINSON, R. A. Repeatable pre-cracking preparation for fracture testing of polymeric materials. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 152, p. 81–87, 2016.

LEE, C. Y. et al. Using silane-functionalized graphene oxides for enhancing the interfacial bonding strength of carbon/epoxy composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 75, p. 11–17, 2015.

LI, W. et al. Silane functionalization of graphene oxide and its use as a reinforcement in bismaleimide composites. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 16, p. 5402–5410, 2015.

LI, Z. et al. Control of the functionality of graphene oxide for its application in epoxy nanocomposites. **Polymer (United Kingdom)**, v. 54, n. 23, p. 6437–6446, 2013.

LI, Z. et al. The role of functional groups on graphene oxide in epoxy nanocomposites. **Polymer**, v. 54, n. 21, p. 5821–5829, 2013.

LIM, Y. J.; CAROLAN, D.; TAYLOR, A. C. Simultaneously tough and conductive rubber–graphene–epoxy nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 18, p. 8631–8644, 2016.

LIN, Keng-Jen; LEE, Shu-Chuan; LIN, King-Fu. One-pot fabrication of poly (vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposite films and their humidity dependence of mechanical properties. **Journal of Polymer Research**, v. 21, n. 12, p. 611, 2014.

LIU, S. et al. Effect of graphene nanosheets and layered double hydroxides on the flame retardancy and thermal degradation of epoxy resin. **RSC Advances**, v. 4, n. 36, p. 18652–18659, 2014.

MA, J. et al. Covalently bonded interfaces for polymer/graphene composites. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 13, p. 4255, 2013.

MA, P. C.; KIM, J.; TANG, B. Z. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3232–3238, 2006.

MANERO, A. et al. Evaluating the effect of nano-particle additives in Kevlar® 29 impact resistant composites. **Composites Science and Technology**, v. 116, p. 41–49, 2015.

MCCOY, J. D. et al. Cure mechanisms of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy with diethanolamine. **Polymer (United Kingdom)**, v. 105, p. 243–254, 2016.

MCCOY, J. D. et al. Reactions of DGEBA epoxy cured with diethanolamine: Isoconversional kinetics and implications to network structure. **Thermochimica acta**, v. 671, p. 149-160, 2019.

MIOVIC, J. et al. Dynamics and morphology in nanostructured thermoset network/block copolymer blends during network formation. **Macromolecules**, v. 33, n. 14, p. 5235–5244, 2000.

MO, Z. et al. Surface modification of graphene oxide sheets on magnetic particles for magnetic paper. **Journal of Alloys and compounds**, p. 1–7, 2016.

MONICA VECA, L. et al. Carbon nanosheets for polymeric nanocomposites with high thermal conductivity. **Advanced Materials**, v. 21, n. 20, p. 2088–2092, 2009.

NAGUIB, M. et al. Non-reactive and reactive block copolymers for toughening of UV-cured epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 85, p. 178–188, 2015.

NGQALAKWEZI, A. et al. Effects of reduction of graphene oxide on the hydrogen storage capacities of metal graphene nanocomposite. **Catalysis Today**, 2019.

NGUYEN, V.T. et al. Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, n. 3, p. 035012, 2013.

NOH, Y. J. et al. Ultra-high dispersion of graphene in polymer composite via solvent free fabrication and functionalization. **Scientific reports**, v. 5, p. 9141, 2015.

NOVOSELOV, K. S. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

ORNAGHI JR, Heitor Luiz et al. Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, n. 2, p. 887-896, 2010.

PARAMESWARANPILLAI, J. et al. Morphology, thermo-mechanical properties and surface hydrophobicity of nanostructured epoxy thermosets modified with PEO-PPO-PEO triblock copolymer. **Polymer Testing**, v. 59, p. 168–176, 2017.

PASCAULT, Jean-Pierre; WILLIAMS, Roberto JJ. **Epoxy polymers: new materials and innovations**. John Wiley & Sons, 2010.

PAVOSKI, G. et al. Few Layer Reduced Graphene Oxide: Evaluation of the Best Experimental Conditions for Easy Production. v. 20, n. 1, p. 53–61, 2017.

PELLICE, S. A.; FASCE, D. P.; WILLIAMS, R. J. J. Properties of epoxy networks derived from the reaction of diglycidyl ether of bisphenol a with polyhedral oligomeric silsesquioxanes bearing OH-functionalized organic substituents. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 13, p. 1451–1461, 2003.

PLYUSHCH, A. et al. Electromagnetic properties of graphene nanoplatelets/epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 128, p. 75–83, 2016.

PROLONGO, S. G. et al. Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins. **European Polymer Journal**, v. 61, p. 206–214, 2014.

QUAN, D.; IVANKOVIC, A. Effect of core-shell rubber (CSR) nano-particles on mechanical properties and fracture toughness of an epoxy polymer. **Polymer (United Kingdom)**, v. 66, p. 16–28, 2015.

QIU, J.; WANG, S. Crystallization behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 3670–3674, 2011.

RAMEZANZADEH, B.; AHMADI, A.; MAHDAVIAN, M. Enhancement of the corrosion protection performance and cathodic delamination resistance of epoxy coating through treatment of steel substrate by a novel nanometric sol-gel based silane composite film filled with functionalized graphene oxide nanosheets. **Corrosion Science**, v. 109, p. 182–205, 2016.

RAMIRES, Elaine C. et al. Biobased composites from glyoxal–phenolic resins and sisal fibers. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1998–2006, 2010.

REDLINE, E. M. et al. Effect of block copolymer concentration and core composition on toughening epoxies. **Polymer (United Kingdom)**, v. 55, n. 16, p. 4172–4181, 2014.

REDDY, P. R. S. et al. Behavior of E-glass composite laminates under ballistic impact. **Materials and Design**, v. 84, p. 79–86, 2015.

REN, R. et al. Isothermal curing kinetics and mechanism of DGEBA epoxy resin with phthalide-containing aromatic diamine. **Thermochimica Acta**, v. 623, p. 15–21, 2016.

ROBINETTE, E. J.; ZIAEE, S.; PALMESE, G. R. Toughening of vinyl ester resin using butadiene-acrylonitrile rubber modifiers. **Polymer**, v. 45, n. 18, p. 6143–6154, 2004.

RODRIGUES, M. R. A. **Estudo da reação de cura da resina epoxi (Araldit f) com anidrido ftálico e trietilamina como iniciador**. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 112 p. 1992.

RODRÍGUEZ, Exequiel S. et al. Toughening an epoxy network by the addition of an acrylic triblock copolymer and halloysite nanotubes. **Composites Communications**, v. 12, p. 86–90, 2019.

ROMANZINI, D. et al. Effect of clay silylation on curing and mechanical and thermal properties of unsaturated polyester/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 87, p. 9–15, 2015.

SALEH, A. B. Ben et al. Synthesis and characterization of liquid natural rubber as impact modifier for epoxy resin. **Physics Procedia**, v. 55, p. 129–137, 2014.

SANES, J. et al. Synergy between single-walled carbon nanotubes and ionic liquid in epoxy resin nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 105, p. 149–159, 2016.

SHOKRIEH, M. M. et al. Effects of graphene nanoplatelets and graphene nanosheets on fracture toughness of epoxy nanocomposites. **Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures**, v. 37, n. 10, p. 1116–1123, 2014.

SMITH, Andrew T. et al. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31-47, 2019.

SONG, D. et al. Gaseous carbon dioxide conversion and calcium carbonate preparation by magnesium phyllosilicate. **Rsc Advances**, v. 4, n. 8, p. 4037–4040, 2014.

SORRENTINO, L. et al. Ballistic Performance Evaluation of Composite Laminates in Kevlar 29. **Procedia Engineering**, v. 88, p. 255–262, 2014.

STRONG, A. Brent. **Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications**. Society of Manufacturing Engineers, 2008.

SUSIN, Samuel Brando. **Avaliação das técnicas de dispersão mecânica e ultrassônica de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em resina epóxi**. 2014. 78 p. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. 2014.

TANG, L. C. et al. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. **Carbon**, v. 60, p. 16–27, 2013.

THOMAS, R. et al. Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber. **Polymer**, v. 49, n. 1, p. 278–294, 2008.

TIAN, N.; NING, R.; KONG, J. Self-toughening of epoxy resin through controlling topology of cross-linked networks. **Polymer (United Kingdom)**, v. 99, p. 376–385, 2016.

TIAN, Shu et al. Performance evaluation of mercapto functional hybrid silica sol–gel coating and its synergistic effect with f-GNs for corrosion protection of copper surface. **RSC advances**, v. 8, n. 14, p. 7438-7449, 2018.

ÜBEYLI, M.; YILDIRIM, R. O.; ÖGEL, B. On the comparison of the ballistic performance of steel and laminated composite armors. **Materials and Design**, v. 28, n. 4, p. 1257–1262, 2007.

VENNERBERG, D.; RUEGER, Z.; KESSLER, M. R. Effect of silane structure on the properties of silanized multiwalled carbon nanotube-epoxy nanocomposites. **Polymer (United Kingdom)**, v. 55, n. 7, p. 1854–1865, 2014.

WAN, Y. J. et al. Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 64, p. 79–89, 2014.

WAN, Y. J. et al. Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties. **Carbon**, v. 69, p. 467–480, 2014.

WANG, F. et al. Mechanical properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet/epoxy composites. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 3, p. 1082–1093, 2015.

WANG, F. et al. Enhancement of fracture toughness, mechanical and thermal properties of rubber/epoxy composites by incorporation of graphene nanoplatelets. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 87, p. 10–22, 2016.

WANG, Jinhui et al. Alternate layer-by-layer assembly of graphene oxide nanosheets and fibrinogen nanofibers on a silicon substrate for a biomimetic three-dimensional hydroxyapatite scaffold. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 42, p. 7360–7368, 2014.

WANG, J. et al. Synergistically effects of copolymer and core-shell particles for toughening epoxy. **Polymer**, v. 140, p. 39–46, 2018.

WANG, Jianfeng et al. Graphene and graphene derivatives toughening polymers: Toward high toughness and strength. **Chemical Engineering Journal**, 2019.

WEI, J. et al. Graphene Nanoplatelets in Epoxy System: Dispersion, Reaggregation, and Mechanical Properties of Nanocomposites. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

WEI, J.; VO, T.; INAM, F. Epoxy/graphene nanocomposites – processing and properties: a review. **RSC Advances**, v. 5, n. 90, p. 73510–73524, 2015.

WEI, J. et al. Effects of surfactants on the properties of epoxy/graphene nanocomposites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 37, n. 14, p. 960–967, 2018.

WHITE, L. D.; TRIPP, C. P. Reaction of (3-aminopropyl) dimethylethoxysilane with amine catalysts on silica surfaces. **Journal of colloid and interface science**, v. 232, n. 2, p. 400–407, 2000.

XIE, Yanjun et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 7, p. 806–819, 2010.

YAMASAKI, H.; MORITA, S. Temperature dependence of isothermal curing reaction of epoxy resin studied by modulated differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 1124, p. 249–255, 2016.

YAN, Y. et al. Effect of Pluronic block copolymers on aqueous dispersions of graphene oxide. **RSC Advances**, v. 5, n. 50, p. 40199–40204, 2015.

YANG, H. et al. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 26, p. 4632, 2009.

YANG, Wenzhi et al. Stirring-induced aggregation of graphene in suspension. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 780–783, 2011.

YAO, L. et al. Effect of graphene oxide on the solution rheology and the film structure and properties of cellulose carbamate. **Carbon**, v. 69, p. 552–562, 2014.

YU, J. et al. Effect of clay and PEO-PPO-PEO block copolymer on the microstructure and properties of cyanate ester/epoxy composite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 113–123, 2015.

YUE, L. et al. Surface-modified cellulose nanocrystals for biobased epoxy nanocomposites. **Polymer (United Kingdom)**, v. 134, p. 155–162, 2018.

ZHANG, D.-D. et al. Enhanced mechanical properties of ammonia-modified graphene nanosheets/epoxy nanocomposites. **RSC Adv.**, v. 5, n. 36, p. 28098–28104, 2015.

ZHANG, G. et al. Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical and thermal properties of silicone rubber composites. **Materials**, v. 9, n. 2, 2016.

ZHANG, Y. et al. Tuning the interface of graphene platelets/epoxy composites by the covalent grafting of polybenzimidazole. **Polymer (United Kingdom)**, v. 55, n. 19, p. 4990–5000, 2014.