

INFLUÊNCIA DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.NTF₂ NO NANOCOMPÓSITO DE MATRIZ EPOXÍDICA REFORÇADO COM NANOPLAQUETAS DE ÓXIDO DE GRAFENO (NPOG)

Ana C. Kleinschmidt^{1*}, Kamila Kunrath¹, Henri S. Schrekker², Ricardo K. Donato², Sandro C. Amico¹

¹GCOMP/LAPOL/PPGEM – UFRGS – RS (ana.kleinschmidt@ufrgs.br)

²LPTC/PGQ – UFRGS – RS

Este trabalho teve como objetivo avaliar a dispersão de NPOG com e sem auxílio do líquido iônico BMI.NTF₂ em resina epoxídica. Foi investigada a formação de aglomerados e a qualidade das dispersões por meio de microscopia óptica. Os nanocompósitos produzidos via *casting* foram também caracterizados mecanicamente. A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir que, seguindo a metodologia empregada, há um limite na quantidade de nanoplaquetas de grafeno que pode ser adicionada sem que haja prejuízo às propriedades mecânicas dos nanocompósitos formulados. Também, a presença do líquido iônico não agiu na melhoria da dispersão, ou seja, a interação entre este, as nanopartículas e a resina epoxídica não proporcionou diferentes características frente aos nanocompósitos produzidos sem a adição deste composto.

Palavras-chave: Nanocompósitos, Líquido iônico, Grafeno, Resina epoxídica.

Introdução

O grafeno é constituído de uma única camada de carbono sp² e leva esse nome devido à junção dos termos “grafite” e “alqueno”, pois o grafite consiste em várias folhas de grafeno empacotadas. As nanoplaquetas são pequenos empilhamentos de grafeno com espessura entre 6-8 nm e largura de até 25 µm. A proposta de inserção destas nanocargas em compósitos de matriz polimérica, como a resina epoxídica, tem a finalidade de incorporar suas características, visando a melhoria de propriedades mecânicas e de condutividade térmica e elétrica. O grafeno pode ser considerado um material de futuro promissor frente a outros alótropos de carbono, visto que apresenta elevado valor teórico de rigidez, sendo o material mais fino conhecido atualmente [1, 2].

Devido à alta estabilidade termodinâmica do grafeno em estado aglomerado e consequente dificuldade na produção de monocamadas de grafeno isoladas, métodos oxidativos são frequentemente utilizados para a desconstrução dos tactoides. Isto permite a produção de nanoplaquetas de óxido de grafeno (NPOG) em solventes polares, como a água [3].

Líquidos iônicos (LI) são compostos que vêm ganhando cada vez mais atenção devido a suas características de sal líquido à temperatura ambiente, um reflexo da desordem parcial de seu retículo em relação a outros compostos iônicos [4]. Também exibem baixíssima inflamabilidade e elevada estabilidade térmica e química [3] e assim podem ser utilizados como substitutos de solventes orgânicos em procedimentos reacionais diversos e até como estabilizantes de nanocargas em compósitos [5, 6]. Esta estabilização pode acontecer graças à interação entre os orbitais π dos compostos envolvidos [3].

Neste estudo, NPOG foram adicionadas à resina epoxídica no intuito de investigar como sua interação com o LI 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (bis(trifluorometanosulfonil)imidato) (BMI.NTF₂) (Fig. 1) afeta a qualidade da dispersão do nanocompósito e suas propriedades mecânicas.

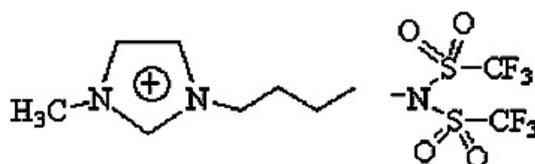


Figura 1 - Estrutura química do LI BMI.NTF₂.

Materiais e Métodos

Foram utilizadas NPOG fornecidas pela *Strem Chemicals Inc*, na proporção de 0,1 e 0,5% (em massa) e o LI BMI.NTF₂ produzido no Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise (LPTC) da UFRGS, na proporção de 1,0% (em massa). A dispersão na resina epoxídica à base de diglicidil éter de bisfenol A (Araldite LY 1316 – Huntsman) foi realizada de duas maneiras:

a) Agitação manual por 2 min em temperatura ambiente seguida por 30 min. de ultrassonificação (ultrassom de alta potência – Sonics VCX 750 W) operando a 33% da potência, resfriamento até a temperatura ambiente e adição do endurecedor trietilenotetramina (Aradur HY 951 – Huntsman), seguindo uma razão de 13:1 de resina: endurecedor.

b) Para os compósitos com LI, as NPOG e o LI permaneceram sob vácuo, agitação magnética e aquecimento (60 °C) por 30 min., e após esse período foi adicionada a resina a esta mistura, sendo submetida à mesma condição acima por 1 h. A etapa subsequente foi similar à executada para os nanocompósitos sem LI.

Após a dispersão, foram confeccionados corpos de prova via *casting* em moldes de silicone, para cura à temperatura ambiente por 24 h e pós-cura em estufa a 80 °C por 2 h. A qualidade da dispersão foi avaliada por microscopia óptica (MO) em microscópio Axio Carl Zeiss, com um aumento de 5 vezes.

Os nanocompósitos foram analisados mecanicamente através de: ensaio de dureza Barcol, que mede a resistência à penetração de uma ponta de aço, realizado em um durômetro Barcol Bareiss, modelo BS61II, utilizando a norma ASTM D2583-07; ensaio de impacto Izod, realizado em um equipamento CEAST, modelo Impactor II com martelo de 2,75 J, seguindo as orientações da norma ASTM D256; e ensaios de tração, realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos INSTRON 3382, com célula de carga de 5 kN e extensômetros analógicos, seguindo a norma ASTM D638.

Foram estudadas cinco famílias de amostras: Branco (a resina adquirida foi diretamente misturada ao endurecedor) e outras quatro famílias de amostras que têm suas nomenclaturas definidas de acordo com a porcentagem de carga adicionada e presença ou não de LI.

Resultados e Discussão

Avaliação da Dispersão

A partir da observação visual das dispersões apresentadas na Fig. 2, percebe-se que há uma discreta melhora na dispersão da nanocarga no compósito contendo o LI (para a amostra com 0,1% NPOG), que pode indicar uma interação entre as estruturas do óxido de grafeno e do LI. Entretanto, para um teor de nanopartículas de 0,5%, o tamanho dos aglomerados formados aumenta.

Uma razão provável para a eficiência limitada do processo é a presença de grupos funcionais polares (carboxilas, aldeídos, cetonas) residuais do processo oxidativo de exfoliação em grafeno. Como o LI BMI.NTf₂ possui um caráter hidrofóbico, é impedido de se coordenar na superfície da carga em regiões funcionalizadas, ficando parcialmente impedido de penetrar nas galerias dos tactoides da carga.

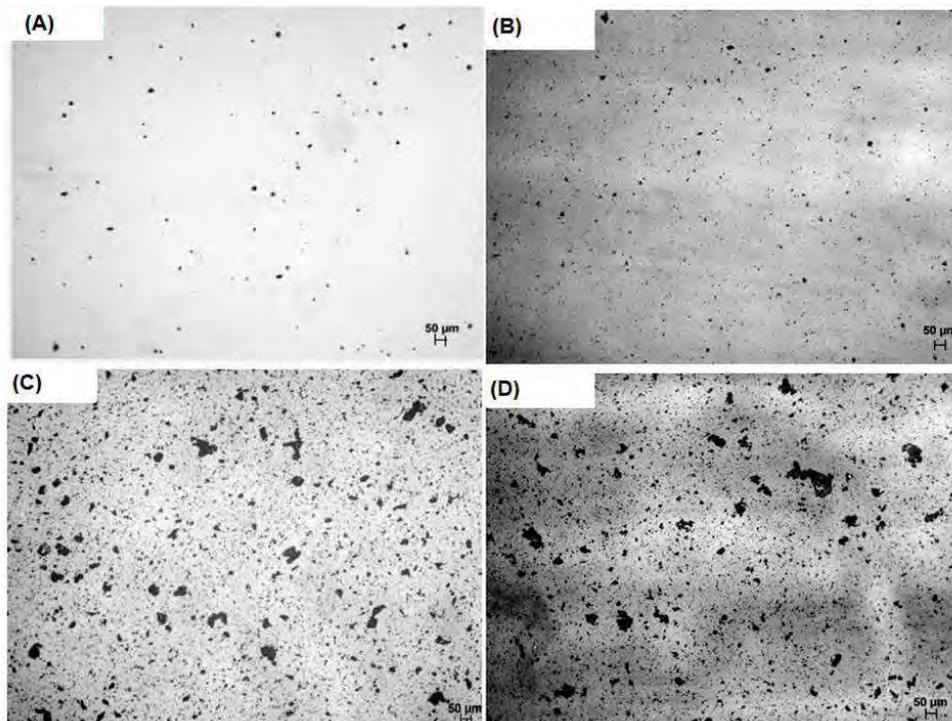


Figura 2 - MO das misturas após ultrassonificação: (A) 0,1% NPOG, (B) 0,1% NPOG + LI, (C) 0,5% NPOG, (D) 0,5% NPOG + LI.

Caracterização Mecânica

A partir da Fig. 3, pode-se verificar que há uma tendência de decréscimo na resistência à tração com o aumento do teor de nanopartículas adicionadas. Como mostrado na Fig. 2, quanto maior o teor de NPOG, mais aglomerados se formam diminuindo o potencial de reforço da nanocargas e, conseqüentemente, a resistência do compósito. Para o módulo de elasticidade, não foi observada variação com a adição de 0,1%, independente da presença ou não de LI, enquanto a adição de 0,5% novamente foi responsável por prejudicar a propriedade mecânica de interesse.

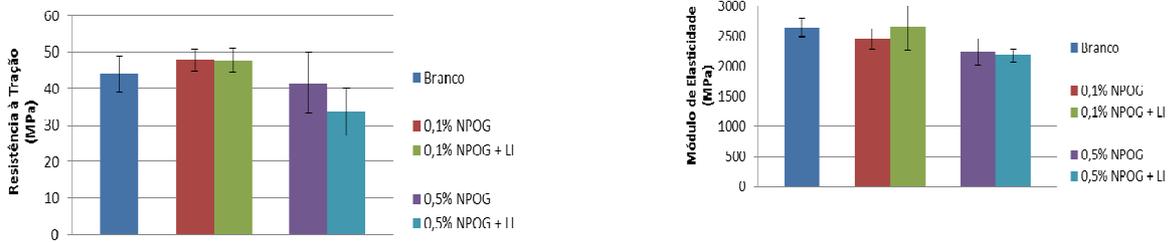


Figura 3 - Resultados de resistência à tração e módulo de elasticidade.

Na Fig. 4, seguindo o padrão exibido na Fig. 3, percebe-se um aumento discreto na resistência à flexão dos nanocompósitos com o teor de 0,1% de reforço. Considerando o desvio, a presença de LI não influencia significativamente esta propriedade. E quanto maior a quantidade de nanoreforço adicionada, menores foram os resultados esperados. Da mesma forma, houve esta tendência para o módulo de flexão, em que houve uma leve tendência de diminuição, ainda mais acentuada para a formulação com 0,5 % de NPOG; em que há mais aglomerados formados, sem influência do LI.

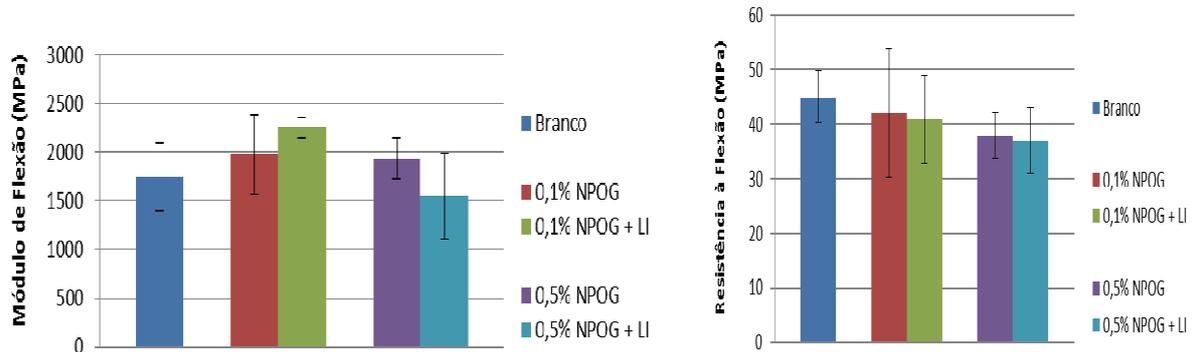


Figura 4 - Resultados de resistência à flexão e módulo de flexão.

Na Fig. 5, observa-se que a adição de 0,1% de NPOG dispersas, com o auxílio do LI, ou não, não influenciam a resistência ao impacto dos nanocompósitos. Também, quanto maior o teor de carga, menor a energia absorvida pelo compósito no impacto, provavelmente devido à presença de aglomerados de NPOG de tamanho significativo, enrijecendo localmente e fragilizando demasiadamente o material, mesmo com a adição de LI.

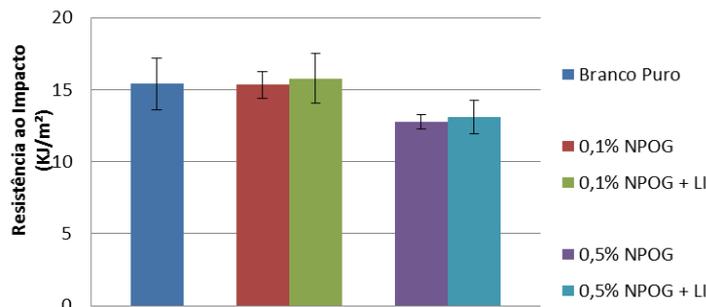


Figura 5 - Resultados de resistência ao impacto Izod.

A Fig. 6 mostra os resultados de dureza dos nanocompósitos produzidos. Percebe-se o mesmo padrão apresentado anteriormente para a rigidez, ou seja, há uma tendência inicial de aumento (c.a. 15%), seguido de um decréscimo (c.a. 10%) para 0,5% de NPOG. Todavia, de forma geral o que se constata é que o excesso de carga fragiliza o material, independentemente de haver LI ou não na estrutura do compósito.

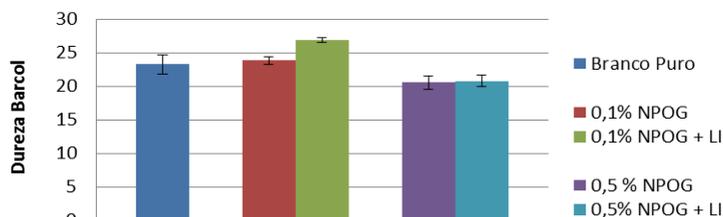


Figura 6 - Resultados de dureza.

Conclusões

Através do estudo realizado, pode-se concluir que o uso das NPOG na resina epóxi causa uma leve tendência de aumento ou pelo menos mantêm as propriedades mecânicas, porém apenas com uma quantidade limitada de NPOG, pois acima disso há uma diminuição em todas as propriedades avaliadas, fragilizando o material.

Quanto à aplicação do LI, houve apenas indícios que sua presença tenha auxiliado na dispersão da nanocarga. Talvez isto possa ser atribuído a um efeito relacionado ao tamanho de sua estrutura, que pode ter dificultado a reticulação das cadeias poliméricas, refletindo diretamente nas propriedades do material, especialmente as mecânicas. Além disso, o LI empregado possui característica hidrofóbica, ideal para a interação com nanoplaquetas de grafeno (com estrutura constituída somente por carbonos sp^2), mas foram produzidos compósitos com nanoplaquetas de óxido de grafeno, e as regiões polares da carga podem ficar impedidas de se aproximarem do LI para interação. Desta forma, um LI com característica mais polar, que facilite a interação com as NPOG, talvez reflita mais favoravelmente na estrutura do nanocompósitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, ao CNPq e à FAPERGS.

Referências

1. AMICO, S., PEZZIN, S., & COELHO, L.; In: A. POHLMANN, C. PETLER, N. BALZARETTI, & S. GUTERRES. Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia: II mostra CNANO/UFRGS. Porto Alegre, 2008.
2. GODARA, A., GORBATIKH, B., KALINKA, G., WARRIER, B., ROCHEZ, O., MEZZO, L. *Compscitech*, 2010. 70, 1346.
3. GEORGAKILAS, V.; OTYEPKA, M.; BOURLINOS, A. B.; CHANDRA, V.; KIM, N.; KEMP, K. C.; HOBZA, P.; KIM, K. S. *Chem. Rev*, 2012, 112, 6156.
4. Welton, T. *Chem. Rev*, 1999, 99, 2071-2083.
5. DONATO, R. K. . Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
6. ZHOU, X.; WU, T.; DING, K.; HU, B.; HOU, M.; HAN, B. (2010). *Chem. Comm*, 2010, 46, 386.