

Tema: Materiais Cerâmicos, Compósitos e Poliméricos

ESTRUTURAS COMPÓSITAS HÍBRIDAS DE MWCNT/NANOFIBRAS DE NYLON 6 EM EPÓXI*

João Paulo Ferreira Santos¹
Rosario Elida Suman Bretas²

Resumo

Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos híbridos constituídos por nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e por nanofibras eletrofiadas de nylon 6 em uma matriz epoxídica. Os MWCNT foram funcionalizados com grupamentos carboxílicos e dispersos através de ultrassom na resina epoxídica. A composição resultante foi disposta de maneira alternada com mantas de nanofibras de nylon 6 para formar estruturas compósitas na forma de sanduiches, as quais foram termicamente curadas. Medidas de resistividade elétrica das estruturas obtidas mostraram que uma percolação elétrica entre 0,05% e 0,5% (v/v) de MWCNT foi alcançada. Do ponto de vista mecânico, a incorporação de MWCNT na matriz epoxídica resultou em aumentos de módulo de elasticidade (26%) e na resistência a ruptura (19%), porém, devido a presença de aglomerados de nanocargas, a deformação na ruptura e a resistência ao impacto foram severamente reduzidas para 71% e 33%, respectivamente. Por outro lado, a adição de nanofibras de nylon 6 para formar um híbrido, mostrou-se, bastante promissora ao levar a aumentos de 8% na resistência ao impacto sem ocasionar perdas de módulo elástico, na resistência à ruptura e na deformação na ruptura.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono de múltiplas paredes; Epóxi; Eletrofiação; Nanofibras de nylon 6.

HYBRID STRUCTURES COMPOSITES OF THE MWCNT/NYLON 6 NANOFIBERS IN EPOXY

Abstract

In this paper hybrid nanocomposites consisting of multi walled carbon nanotubes (MWCNT) and electrospun nanofibers of nylon 6 in an epoxy matrix were obtained. The MWCNT were functionalized with carboxylic groups and dispersed by ultrasound in epoxy resin. The resulting composition was sandwiched alternately with the nanofiber webs of nylon 6 to form composite structures, which were thermally cured. Electrical resistivity measurements were done and showed an electrical percolation between 0.05% and 0.5% (v/v) of MWCNT. From the mechanical point of view, the incorporation of MWCNT in epoxy matrix resulted in increases in tensile modulus (26%) and rupture resistance (19%), however, due to the presence of clusters of nanofiller, the fracture strain and toughness impact were severely reduced for 71% and 33%, respectively. On the other hand, the addition of nylon 6 nanofiber to form a hybrid was promising to lead an increases of 8% of the impact resistance without causing loss in elastic modulus, tensile strength and elongation at break.

Keywords: Multi wall carbon nanotubes; Epoxy; Electrospinning; Nylon 6 nanofibers.

¹ Engenharia de Materiais, mestre, Estudante de doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

² Engenharia Química, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Compósitos podem ser definidos como materiais conjugados multifásicos, ou seja, são constituídos por frações físico-químicas ou fases com propriedades distintas e unidas entre si através de suas interfaces [1]. Geralmente, as propriedades destes materiais são o resultado da contribuição ponderada das propriedades de cada uma de suas fases constituintes e das características físico-químicas das interfaces. Compósitos poliméricos são, tipicamente, constituídos por duas frações principais: a matriz polimérica e os reforços. De maneira geral, em termos de propriedades mecânicas, as matrizes poliméricas são fases de maior tenacidade e de menor rigidez elástica. Os reforços, por outro lado, apresentam elevada rigidez e menor tenacidade e, deste modo, devem suportar a maior parte da carga mecânica ou tensão aplicada ao sistema compósito durante as típicas solicitações mecânicas de serviço (tração, compressão, impacto, fadiga). A função da matriz polimérica é a de transmitir e distribuir as tensões para as partículas de reforço. Este é o princípio básico que determina a eficiência mecânica de compósitos poliméricos, desde que a adesão interfacial polímero-reforço seja mantida integralmente [2]. Estes materiais conjugados vêm sendo fabricados comercialmente para vários segmentos da indústria, tais como em componentes aeroespaciais, automobilísticos e para fins militares. Nos compósitos convencionais, reforços como fibras de carbono e fibra de vidro são geralmente utilizados em uma escala micrométrica, como reforço orgânico ou inorgânico, em vários sistemas poliméricos [3]. Nanocompósitos poliméricos pertencem a uma nova classe de materiais compósitos reforçados com fibras ou partículas que possuem pelo menos uma das dimensões na ordem de nanômetros e que estão bem dispersas e distribuídas na matriz polimérica. Quando além da carga nanométrica é introduzido outro tipo de reforço nanoparticulado tem-se nanocompósitos híbridos [4]. As dimensões nanométricas dos reforços fazem com que a interação interfacial entre as fases seja mais acentuada podendo resultar em uma melhoria geral das propriedades em relação aos materiais convencionais [1]. Nanocompósitos poliméricos condutores elétricos podem ser obtidos quando matrizes de polímeros condutores ou nanocargas condutoras são utilizadas, como os MWCNT. O resultado são materiais de elevado desempenho mecânico com potencial para conduzir eletricidade [5]. O uso de nanocompósitos condutores é amplo, podem ser empregados como sensores piezelétricos, sistemas de descarga elétrica, radares, sistemas de dissipação eletrostática, escudos contra interferência eletromagnética, entre outros [6]. Após a adição de certa quantidade de nanocargas condutoras elétricas em uma matriz polimérica, o nanocompósito (matriz polimérica + nanocargas elétricas) que não conduzia eletricidade, pode passar a conduzir; esta concentração crítica de carga é denominada limite de percolação elétrica. Neste ponto a resistividade do nanocompósito diminui várias ordens de grandeza como resultado da formação de uma rede contínua dentro da matriz polimérica, ou seja, um caminho por onde os elétrons podem fluir. [7]. Resinas termofixas epoxídicas têm sido largamente empregadas como matrizes de nanocompósitos com MWCNT, sobretudo em aplicações eletrônicas e aeroespaciais, devido a baixa viscosidade antes da cura e as boas propriedades mecânicas, a resistência térmica [8]. Desde o seu surgimento, no início do século XX, a resina epóxi notabilizou-se pelas suas excelentes propriedades, no entanto, é um material bastante frágil e susceptível ao surgimento de microtrincas [6]. Tal comportamento pode ser piorado ainda mais devido à presença de aglomerados de nanocargas [3].

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

2.2.3 Estruturas de nanocompósitos

Os MWCNT foram dispersos na resina epóxi DGEBA através de agitação ultrassônica por um tempo de 30 minutos. Foram produzidos nanocompósitos com 0%, 0.25%, 0.5%, 1.0% e 2.5 % (v/v) de MWCNT em epóxi. Uma razão de TETA/DGEBA de 1:10 (m/m) foi utilizada. A mistura resultante foi submetida à agitação ultrassônica e mecânica por mais 10 minutos e posteriormente impregnada nas mantas de PA6 em moldes de silicone para se completar o processo de cura e formar os corpos de prova. A resina foi impregnada de forma alternada com as mantas. Foram produzidos nanocompósitos com 0%, 3%, 7% e 15% (v/v) de nanofibras em epóxi. A cura foi realizada a 60°C por 6 horas sob vácuo e pressão de 5kPa em uma prensa Marconi modelo MA098 aquecida por resistências.

2.2.4 Caracterização

Os MWCNT foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As mantas obtidas na eletrofiação e as estruturas de nanocompósitos foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O objetivo foi o de avaliar a morfologia destes dois tipos de nanoreforços, grau de integridade e presença de defeitos. A distribuição estatística de diâmetros das nanofibras e dos MWCNT foram medidos e calculados com auxílio do programa IMAGE PRO PLUS 4.5. No caso das estruturas de nanocompósitos, o objetivo foi o de avaliar se o sistema final de fato se constituía num nanocompósito com nanofibras e MWCCNT em meio a matriz epoxídica, bem como avaliar o grau de integridade das nanofibras após a incorporação. Para MEV foi utilizado um microscópio modelo FEG XL 30 da Philips operando entre 15 e 20kV e para MET um microscópio CM120, da Philips operando em 120 kV.

A resistividade elétrica das estruturas foi caracterizada utilizando os equipamentos Loresta e Hiresta GP resistivity meter (Mitsubishi Chemical Co) conectados a uma saída de quatro pontas.

Os testes de tração foram realizados em uma máquina de ensaios Instron, modelo 5569 seguindo a norma ASTM D-638 a uma taxa de carregamento de 5mm/min. Os testes de resistência ao impacto IZOD foram realizados em uma máquina de ensaios CEAST, utilizando um martelo de 1 J, seguindo a norma ASTM D-256; os entalhes das amostras foram feitos com uma profundidade de 2,5mm nesta mesma máquina.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1(A) mostra uma micrografia de MET de uma amostra de MWCNT da Nanocyl Co. Ltd. Foi possível verificar que a amostra é composta por morfologias tubulares típicas dos MWCNT, com diâmetros médio de 9,6nm e comprimento da ordem de 1,5µm e, portanto, com elevadas razões de aspecto. O resultado é a formação de uma rede robusta e entrelaçada como pode ser observado na micrografia. Na figura também é mostrada a distribuição estatística do diâmetro dos tubos. A micrografia da figura 1(B) mostra as nanofibras obtidas por eletrofiação e a sua respectiva distribuição estatística de diâmetros. As mantas consistem de nanofibras entrelaçadas que se depositaram sobre tiras de papel alumínio dispostas sobre o coletor rotativo. As fibras exibem poucos defeitos e muitos vazios entre elas, característica típica de nanofibras eletrofiadas. Foi calculado um diâmetro médio de 100,3nm para esta amostra.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

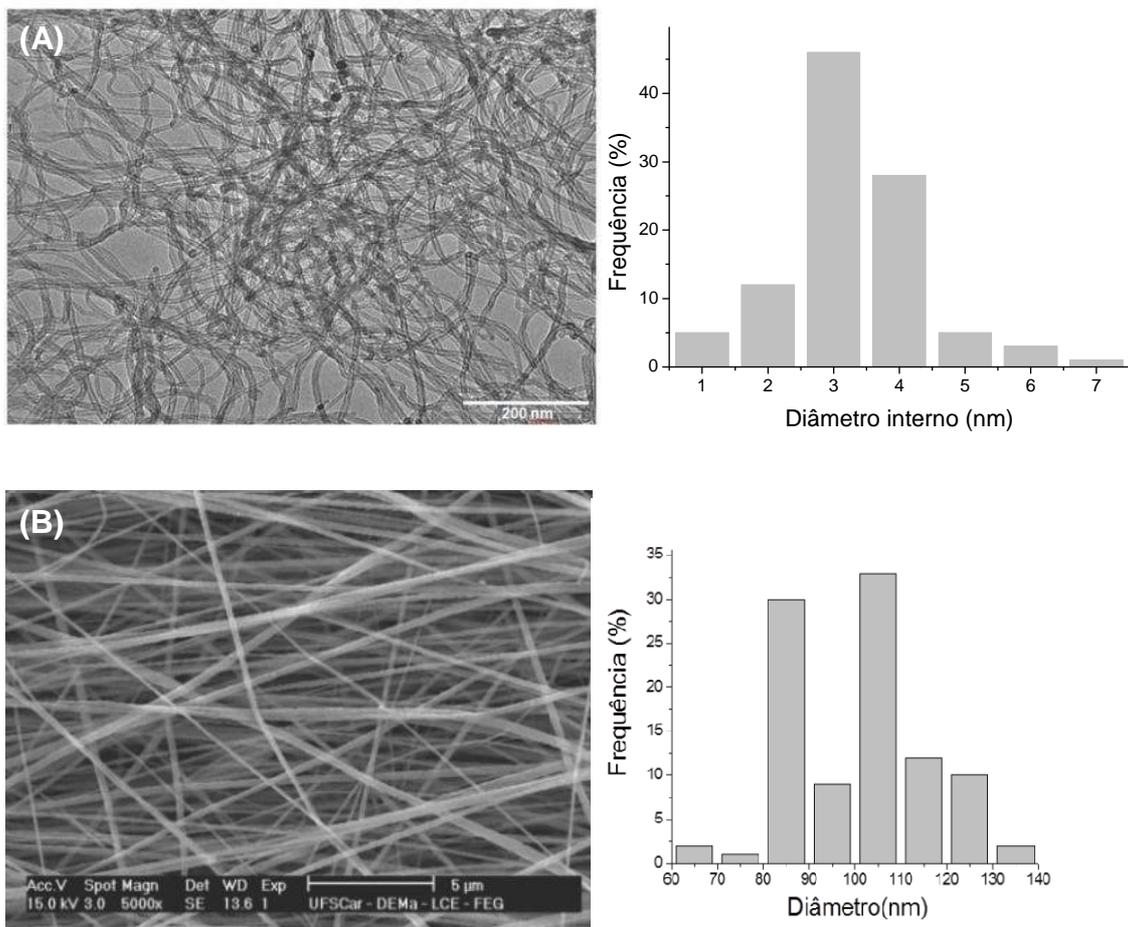


Figure 1. Micrografia de MEV dos MWCNT, aumento de 160.000 X, e distribuição de diâmetros para estes nanomateriais (A) Micrografia de MEV com aumento de 5000x e distribuição estatística de diâmetros para as mantas eletrofiadas (B).

A tabela 1 mostra os valores de resistividade elétrica obtidos para o estudo da percolação de MWCNT em epóxi. Neste caso a fração volumétrica de mantas de PA6 pura foi fixada em 15% (v/v) para todas as amostras.

Tabela 1 – Resistividade elétrica em função da fração volumétrica de MWCNT em epóxi.

%v MWCNT	ρ (Ωcm)
0	$1,1 \times 10^{14} \pm 7852$
0,01	$1,3 \times 10^{13} \pm 7139$
0,05	$1,2 \times 10^{11} \pm 8246$
0,1	$3,3 \times 10^9 \pm 4239$
0,5	$5,3 \times 10^6 \pm 563$
1,0	$1,2 \times 10^6 \pm 753$
2,5	$6,8 \times 10^5 \pm 629$

A figura 2 mostra a curva de percolação obtida. Pôde-se determinar que a percolação elétrica deste sistema ocorre entre 0,05 e 0,5% (v/v) de MWCNT na

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

matriz epoxídica. A resistividade cai de 4 a 5 ordens de grandeza entre estes valores de fração volumétrica de MWCNT na matriz, indicando que embora a matriz continue isolante, caminhos de condução foram formados ao longo da matriz a partir do contato direto entre os MWCNT (rede percolada).

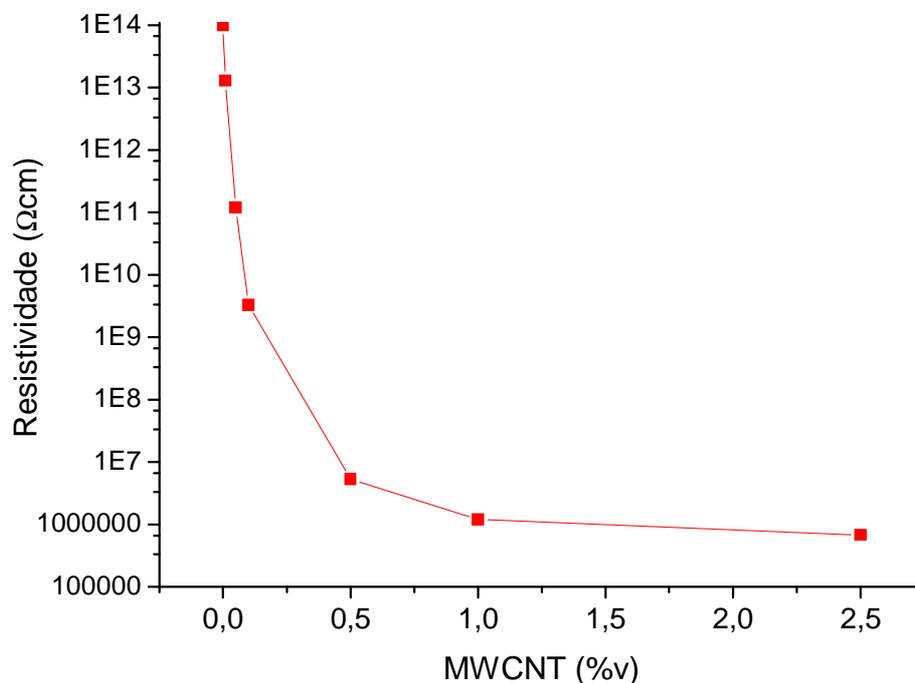


Figura 2 – Curva da resistividade elétrica em função da fração volumétrica de MWCNT na matriz de Epóxi.

Para o teste mecânico de tração, as estruturas obtidas foram designadas pela concentração volumétrica de MWCNT (representados por NC seguido da concentração) e de nanofibras eletrofiadas (representadas por NF seguido da concentração). A figura 3 mostra as curvas de tensão em função da deformação obtidas através dos ensaios de tração uniaxial e a tabela 2 mostra os valores de módulo elástico (E), de tensão na ruptura (σ_r), de deformação na ruptura (ϵ_r), de tenacidade (área sob as curvas) e, na última coluna os valores de energia de impacto medidos no ensaio de resistência ao impacto IZOD. Analisando-se os dados pôde-se identificar que, no caso dos MWCNT, uma fração de 2,5% (v/v) resultou em um aumento de 26% no módulo e de 19% na resistência na ruptura. Contudo, verificou-se uma acentuada queda na deformação na ruptura (71%), na tenacidade (69%) e na resistência ao impacto (33%). Para os nanocompósitos contendo MWCNT carregados com nanofibras, a adição de uma fração de 15% (v/v) resultou em um aumento adicional de 5% no módulo e de 6% na resistência à ruptura. Porém, neste caso, não verificou-se quedas na deformação na ruptura, na tenacidade e na resistência ao impacto. Ao contrário, a deformação de ruptura foi aumentada em 8%.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Tabela 2. Valores de módulo elástico (E), tensão de ruptura (σ_r), deformação de ruptura (ϵ_r), tenacidade e energia de impacto IZOD (EI) para as amostras

Amostra	E (GPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	Tenacidade (MJ/m ³)	EI (J/m)
Puro	1,9 ± 0,2	22,1 ± 1,8	4,2 ± 0,7	0,81 ± 0,02	12,86 ± 0,2
0,25NC	2,0 ± 0,1	24,2 ± 2,5	3,9 ± 0,5	0,75 ± 0,04	12,04 ± 0,1
0,5NC	2,2 ± 0,2	26,2 ± 1,7	2,7 ± 0,5	0,58 ± 0,02	11,27 ± 0,1
1,0NC	2,3 ± 0,2	24,4 ± 2,2	1,3 ± 0,3	0,47 ± 0,01	10,45 ± 0,2
2,5NC	2,4 ± 0,1	26,4 ± 3,1	1,2 ± 0,3	0,25 ± 0,03	8,60 ± 0,2
0,25NC/3NF	2,0 ± 0,2	25,1 ± 3,3	4,1 ± 0,2	0,85 ± 0,06	12,03 ± 0,0
0,25NC/ 7NF	2,0 ± 0,1	25,2 ± 3,1	4,0 ± 0,3	0,85 ± 0,05	12,04 ± 0,1
0,25NC/ 15NF	2,1 ± 0,2	25,2 ± 2,5	4,2 ± 0,2	0,89 ± 0,02	12,06 ± 0,0

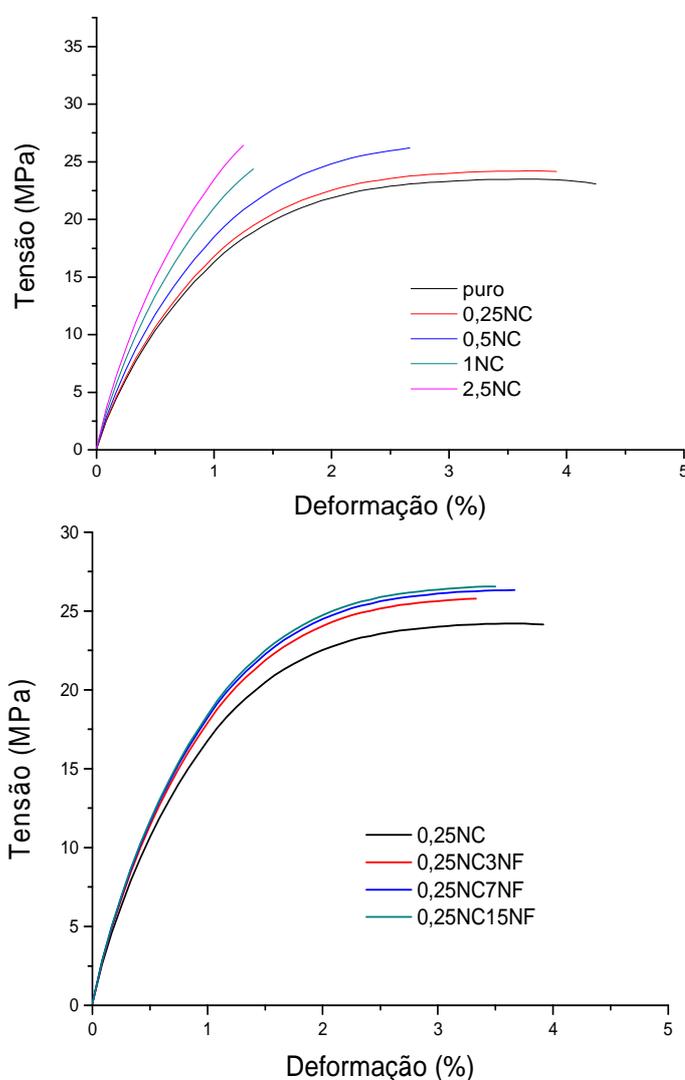


Figura 3. Curvas da tensão em função da deformação para as estruturas obtidas.

4 CONCLUSÃO

Estruturas compósitas híbridas de epóxi com uma combinação de MWCNT e nanofibras eletrofiadas de nylon 6 foram obtidas neste trabalho. Entre 0,05 e 0,5% (v/v), os MWCNT formaram uma rede percolada através da qual os elétrons podem fluir, tornando estas estruturas condutoras elétricas. A incorporação de MWCNT na matriz epoxídica levou a aumentos de módulo elástico (26%) e na resistência a ruptura (19%) sob tração, porém, devido a presença de aglomerados de nanocargas a resistência ao impacto foi severamente reduzida a medida que a concentração volumétrica de MWCNT na matriz aumentou. A adição de nanofibras de nylon 6 para formar um híbrido, mostrou-se bastante promissora ao conduzir a um aumento de 8% na resistência ao impacto sem que ocasionar perdas de módulo elástico, na resistência à ruptura e na deformação na ruptura.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 Callister WD. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 5ª edição. LCT, 2000.
- 2 Nielsen LE. Mechanical properties of polymers and composites, Wiley, 2ª edição, 1998
- 3 Fiedler B, Gojny FH, Wichmann MHG, Nolte MCM, Schulte K. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. Composites Science and Technology, 2006; 66: 3115-3125,
- 4 Koo JH. Polymer Nanocomposites, wiley 1ª edição, 2006
- 5 Thostenson ET, Chou TW. Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites. Carbon, 2006; 44: 3022-3028.
- 6 Kandasubramanian B, Gilbert M. An electroconductive filler for shielding plastics. Macromol Symp; 2005.221:185–95.
- 7 Du FM, Scogna RC, Zhou W, Brand S, Fischer JE, Winey KI. Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity, Macromolecules 2004; 37 (24): 9048- 9055.
- 8 Bascom WD, Hunston DL. In Rubber Toughened Plastics, American Chemical Society, Washington, Advances in Chemistry Series, 1989
- 9 Kim JS, Reneker DH. Mechanical Properties of Composites Using Ultrafine Electrospun Fibers, Polym. Compos, 1999; 20: 124-128
- 10 Ji AG, Li PA, Yu AY, Jia AX, Zhang SA, Yang. X, Ryu.S. Novel carbon fiber/epoxy composite toughened by electrospun polysulfone nanofibers. Materials Letters; 2008; 62: 511-514.
- 11 Silva AB, Bretas RES., Preparation and characterization of PA6/PAni-TSA nanofibers; Synthetic Metals, 2012; 162: 1537-1545.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.