UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS NANOESTRUTURADOS À BASE DE RESINA EPÓXI MODIFICADA COM BORRACHA LÍQUIDA CONTENDO NANOTUBOS DE CARBONO E LÍQUIDO IÔNICO

Fabrício Ferreira Alves

Orientadora: Bluma Guenther Soares

Rio de Janeiro
2018

Fabrício Ferreira Alves

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS NANOESTRUTURADOS À BASE DE RESINA EPÓXI MODIFICADA COM BORRACHA LÍQUIDA CONTENDO NANOTUBOS DE CARBONO E LÍQUIDO IÔNICO

Tese submetida à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Profª Bluma G. Soares

Rio de Janeiro
2018

Ficha Catalográfica

Alves, Fabrício Ferreira

Desenvolvimento de Sistemas Nanoestruturados à Base de Resina Epóxi Modificada com Borracha Líquida Contendo Nanotubos de Carbono e Líquido Iônico / Fabrício Ferreira Alves. – 2018.

111 fl.: il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) -- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadora: Bluma Guenther Soares

1. Adesão. 2.Nanocompósitos. 3.Nanotubos de Carbono. 4.Líquido Iônico. 5. Propriedades Elétricas. I. Soares, Bluma Guenther (Orient). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título.

FABRÍCIO FERREIRA ALVES

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS NANOESTRUTURADOS À BASE DE RESINA EPÓXI MODIFICADA COM BORRACHA LÍQUIDA CONTENDO NANOTUBOS DE CARBONO E LÍQUIDO IÔNICO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Aprovada em 23 / 03 / 2018

BANCA EXAMINADORA

Professora Bluma Guenther Soares, DSc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

Professora Verônica Maria de Araújo Calado, DSc.
Escola de Química – EQ/UFRJ

Professora Ana Cristina Fontes Moreira, DSc.
Instituto Politécnico – UERJ

Professora Cristina Tristão de Andrade, DSc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Fábio Ladeira Barcia, DSc.
SSB Projetos Inovadores

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares, principalmente aos meus pais pela dedicação e carinho, à minha esposa Larissa Paiva e à minha filha Ana Luiza Paiva pelo suporte emocional, carinho, compreensão e incentivo para que eu alcançasse meus objetivos, e aos primos Fernanda Brasil e Gustavo Cesário e ao amigo Marcelo Rezende que me acolheram em suas casas durante essa jornada.

À Unidade Acadêmica de Garanhuns da Universidade Federal Rural de Pernambuco por permitir meu afastamento para a realização deste trabalho e, em especial, ao amigo e professor Francisco Resende por ter assumido minhas disciplinas, pela amizade e disponibilidade sempre que foi necessário.

Aos grandes amigos do laboratório J112 e, especialmente, à Professora Bluma Guenther Soares, que sempre estiveram disponíveis para ajudar na realização deste trabalho.

Ao Instituto de Macromoléculas e à Escola de Química, pela infraestrutura disponível para a realização deste trabalho e pela grande oportunidade de aprendizagem e capacitação.

RESUMO

Neste trabalho, avaliou-se o efeito da dispersão de nanotubos de carbonos no processo de cura e nas propriedades reológicas, mecânicas, térmicas e elétricas de nanocompósitos à base de resina epóxi. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram empregados na forma de pó e como *master batch*. Com base nos resultados obtidos por microscopia de transmissão eletrônica (TEM) e por reologia, a dispersão dos nanotubos de carbono foi mais eficiente nos nanocompósitos preparados com *master batch* bem como o sistema resultante apresentou melhor processabilidade. Além disso, a melhor dispersão dos NTC promoveu um aumento na temperatura de transição vítrea, no módulo de armazenamento e nas propriedades adesivas. Entretanto, os nanocompósitos contendo NTC em pó apresentaram melhores condutividades elétricas e térmicas. Em seguida, modificou-se a resina epóxi com polibutadieno contendo grupos isocianatos terminais (RE/PBLNCO) para desenvolver nanocompósitos contendo *master batch*. Foi observado um aumento no efeito de reforço e nas propriedades de adesão sem comprometer o módulo de armazenamento e a temperatura de transição vítrea com a adição de até 1,5 phr de NTC. Em todos os nanocompósitos contendo líquido iônico (tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (bmim.BF_4)) como agente dispersante de NTC, foram constatados uma melhoria na condutividade elétrica e um decréscimo na temperatura de transição vítrea e nas propriedades adesivas. Além disso, a presença de NTC e de líquido iônico aceleraram o processo de cura com poliéteramina.

Palavras-chave: adesão, nanocompósitos, nanotubos de carbono, líquido iônico, propriedades elétricas

ABSTRACT

In this work, it was evaluated the effect of the dispersion of carbon nanotubes in the curing process and the rheological, mechanical, electrical and thermal properties of nanocomposites based on epoxy resin. The multiwalled carbon nanotubes were used in powder form and as master batch. Based on the results by transmission electron microscopy (TEM) and rheology, the dispersion of the carbon nanotubes was more efficient as well as the resulting system presented better processability. Furthermore, the better dispersion of NTC promoted an increase in the glass transition temperature, storage modulus and adhesive properties. However, the nanocomposites containing CNT as powder presented better electrical and thermal conductivities. Then, it was modified the epoxy resin with polybutadiene containing terminal isocyanate groups (ER.PBLNCO) to develop nanocomposites containing master. There was an increase of the reinforcing effect and adhesion properties without compromising the storage modulus and glass transition temperature with the addition of as high as 1.5 phr of CNT. In all nanocomposite containing ionic liquid (1-Butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate (bmim.BF_4)) as dispersing agent of the CNT, there were an improvement in electrical conductivity and a decrease in the glass transition temperature and adhesive properties. Furthermore, the presence of CNT and ionic liquid in nanocomposites accelerated the curing process with polyetheramine.

Keywords: adhesion, nanocomposites, carbon nanotubes, ionic liquid, electrical properties

LISTA DE FIGURA

Figura 1 Estrutura química do grupo epóxi, epoxídico ou oxirano de resinas epóxi..... 17
Figura 2 Estrutura química da resina epóxi diglicidil-éter de bisfenol-A (DGEBA)..... 17
Figura 3 Fórmula estrutural da Jeffamine D-230..... 18
Figura 4 Mecanismo da reação de cura da resina epóxi com aminas primárias..... 18
Figura 5 Fotos de resinas epóxi usadas em (a) tintas e revestimento, (b) adesivos, (c) materiais eletrônicos e (d) indústria aeroespacial..... 19
Figura 6 Fórmula estrutural do copolímero aleatório de acrilonitrila-butadieno com grupos carboxilas termnais (CTBN)..... 23
Figura 7 (a) Nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS), (b) Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM)..... 26
Figura 8 Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno..... 27
Figura 9 Geometrias de NTCPS..... 28
Figura 10 Aplicações típicas de compósitos condutores (A) e esquema do fenômeno de percolação e rede condutora em compósitos condutores (B)..... 33
Figura 11 Ânions e cátions mais comuns em LI..... 35
Figura 12 a) decomposição de líquido iônico, b) mecanismo de cura de sistemas epóxi..... 36
Figura 13 Regiões de adesão e coesão de junções adesivas..... 41
Figura 14 Figura 13: Processo de cisalhamento em juntas adesivas de sobreposição simples..... 42
Figura 15 Esquema de síntese do RE.PBLNCO..... 47
Figura 16 Titulador potenciométrico..... 48
Figura 17 Esquema de preparação das dispersões de resina epóxi com 1,0 phr de NTCP (a) sem e (b) com LI nas proporções de NTCP/LI (1:5 e 1:10 em massa)..... 50

Figura 18 Esquema de preparação das dispersões de resina epóxi com 1,0 phr de NTCMB (a) sem e (b) com LI nas proporções de NTCMB/LI (1:5 e 1:10 em massa)..... 50
Figura 19 Esquema de preparação das dispersões de ePI com 1,0 phr de NTCMB (a) sem e (b) com LI na proporção de NTC/LI (1:5 em massa)..... 51
Figura 20 Reômetro compacto modular MCR-302 (Anton Paar)..... 52
Figura 21 DSC 204F1 (Netzsch Leading Thermal Analysis)…….. 53
Figura 22 Analisador dinâmico-mecâmico (Q-800 TA Instruments)..... 54
Figura 23 Analisador de impedância da (Solartron – modelo SI 1260) e interface dielétrica (Solartron – modelo 1296)..... 55
Figura 24 Dimensões das placas de aço..... 56
Figura 25 Viscosidade complexa *versus* frequência para dispersões RE/NTC, (a) RE pura; (b) RE/LI5; (c) RE/NTCMB1; (d) RE/NTCMB1/LI5; (e) RE/NTCP1; (f) RE/NTCP1/LI5..... 59
Figura 26 Módulo de armazenamento e módulo de perda *versus* frequência para as dispersões (a) RE/NTCMB1 e RE/NTCMB1/LI5 e (b) RE/NTCP1 e RE/NTCP1/LI5..... 60
Figura 27 Micrografias ópticas das dispersões (a) RE/NCTMB1, (b) RE/NTCMB1/LI5, (c) RE/NTCP1 e (d) RE/NTCP1/LI5 com um aumento de 10x..... 61
Figura 28 Micrografias de transmissão eletrônica dos nanocompósitos (a) RE/NCTP1, (b) RE/NTCMB1..... 62
Figura 29 Micrografias de transmissão eletrônica dos nanocompósitos (a) RE/NCTP1; (b) RE/NCTP1/LI5; (c) RE/NTCMB1 e (d) RE/NTCMB1/LI5..... 62
Figura 30 Módulo de armazenamento e tan delta *versus* temperatura da (a) RE pura e nanocompósitos contendo 1 phr NTC e (b) 0; (c) 5 e (d) 10 phr de LI..... 66
Figura 31 Módulo de armazenamento e tan delta *versus* temperatura da (a) RE pura e nanocompósitos RE/NTC1 com (b) 5 e (c) 10 phr de LI, junto com as fotografias..... 68

Figura 32 Condutividade elétrica AC *versus* frequência da RE pura e dos nanocompósitos RE/NTCMB e RE/NTCP com diferentes teores de LI..... 69
Figura 33 Carga *versus* deformação da RE e dos nanocompósitos RE/NTCMB e RE/NTCP com e sem líquido iônico em ensaios de cisalhamento com juntas adesivas de sobreposição simples..... 73
Figura 34 Perfil das superfícies fraturadas dos adesivos à base de resina epóxi..... 74
Figura 35 Espectros FT-IR da resina epóxi (RE) e do RE.PBLNCO..... 75
Figura 36 Viscosidade complexa *versus* (a) módulo de armazenamento e (b) frequência da RE e para o RE.PBLNCO..... 76
Figura 37 Módulo de armazenamento e tan delta *versus* temperatura da RE e RE.PBLNCO..... 78
Figura 38 Carga *versus* deformação da RE e do RE.PBLNCO em ensaios de cisalhamento com juntas adesivas de sobreposição simples..... 80
Figura 39 Viscosidade complexa *versus* frequência do (a) RE.PBLNCO puro e dispersões RE.PBLNCO/NTCMB e (b) nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB/LI..... 82
Figura 40 Módulo de armazenamento e módulo de perda *versus* frequência para dispersões de (a) RE.PBLNCO/NTCMB e (b) RE.PBLNCO/NTCMB/LI..... 83
Figura 41 Micrografias ópticas de dispersões de RE.PBLNCO/NTCMB/LI (a) 0,5 phr de NCTMB; (b) 0,5 phr deNTCMB e 2,5 phr LI; (c) 1,5 phr de NTCMB e (d) 1,5 phr de NTCMB e 7,5 phr de LI..... 85
Figura 42 Micrografia de transmissão eletrônica de nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB/LI contendo (a) 1 phr de NTCMB e (b) 1 phr de NTCMB e 5 phr de LI..... 85
Figura 43 Condutividade elétrica AC *versus* frequência do RE.PBLNCO e dos nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB0,5; RE.PBLNCO/NTCMB1,0 e RE.PBLNCO/NTCMB1,5..... 89

Figura 44 Condutividade elétrica AC *versus* frequência para RE.PBLNCO puro; RE.PBLNCO/NTCMB0,5/LI2,5; RE.PBLNCO/NTCMB1,0/LI5,0 e RE.PBLNCO/NTCMB1,5/LI7,5..... 90
Figura 45 Condutividade elétrica AC a 1Hz em função do teor de NTC. (a) RE.PBLNCO (b) RE.PBLNCO/NTCMB0,5/LI2,5 (c) RE.PBLNCO/NTCMB1,0LI5,0 (d) RE.PBLNCO/NTCMB1,5/LI7,5..... 91
Figura 46 Carga *versus* deformação dos adesivos de (a) RE.PBLNCO puro e nanocompósitos contendo (b) 0,5 phr de NTCMB; (c) 1,0 phr de NTCMB e (d) 1,5 phr de NTCMB..... 94
Figura 47 Carga *versus* deformação dos adesivos de RE.PBLNCO/NTCMB1,0 e RE.PBLNCO/NTCMB1,0/LI5,0..... 94
Figura 48 Perfil das superfícies fraturadas dos adesivos à base de RE.PBLNCO..... 95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades gerais dos nanotubos de carbono..... 27

Tabela 2 Vantagens e desvantagens de alguns métodos de funcionalização de NTC..... 30

Tabela 3 Comportamento de cura de nanocompósitos de RE/NTC..... 64

Tabela 4 Parâmetros dinâmico-mecânicas de nanocompósitos de RE/NTC..... 67

Tabela 5 Condutividade térmica de nanocompósitos de RE/NTC..... 71

Tabela 6 Propriedades adesivas dos nanocompósitos RE/NTC..... 72

Tabela 7 Comportamento de cura da RE e RE.PBLNCO..... 77

Tabela 8 Parâmetros dinâmico-mecânicas para RE e RE.PBLNCO.... 79

Tabela 9 Propriedades adesivas da RE e RE.PBLNCO..... 79

Tabela 10 Comportamento de cura de nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB..... 87

Tabela 11 Propriedades dinâmico-mecânica de nanocompósitos de RE.PBLNCO/NTCMB..... 88

Tabela 12 Condutividade térmica dos nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB..... 92

Tabela 13 Tabela 13. Propriedades adesivas dos nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB..... 93

SUMÁRIO

1 Introdução 15
2 Revisão Bibliográfica 17
2.1 Resina epóxi 17
2.2 Borracha líquida 20
2.3 Nanotubos de carbono (NTC) 25
2.3.1 Funcionalização de nanotubos de carbono 28
2.3.1.1 Interações covalentes 30
2.3.1.2 Interações não-covalentes 31
2.3.2 Propriedades e efeitos da dispersão e da funcionalização de NTC em compósitos poliméricos 32
2.4 Líquidos iônicos (LI) 34
2.5 Adesivos 39
3 Objetivos 43
3.1 Objetivo geral 43
3.2 Objetivos específicos 44
4 Materiais e métodos 45
4.1 Equipamentos 45
4.2 Reagentes 46
4.3 Métodos 46
4.3.1 Síntese do RE.PBLNCO 46
4.3.2 Análise potenciométrica 47
4.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) 48
4.3.4 Preparação das dispersões de RE e RE.PBLNCO com nanotubos de carbono (NTC) 48
4.3.5 Microscopia óptica (MO) 51
4.3.6 Análise reológica 52
4.3.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) 53
4.3.8 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) 53
4.3.9 Análise dinâmico – mecânica (DMA) 54
4.3.10 Condutividade térmica 55

4.3.11 Condutividade elétrica AC 55
4.3.12 Ensaio de adesão 56
5 Resultados e discussão 57
5.1 Preparação de nanocompósitos RE/NTC 57
5.1.1 Propriedades reológicas 57
5.1.2 Morfologia 61
5.1.3 Efeito do NTC e do LI no processo de cura 62
5.1.4 Análise dinâmico-mecânica 65
5.1.5 Condutividade elétrica AC 68
5.1.6 Condutividade térmica 70
5.1.7. Ensaio de resistência ao cisalhamento (*Lap Shear*) 72
5.2 Modificação da resina epóxi com polibutadieno líquido contendo grupos isocianatos terminais 74
5.2.1 Propriedades reológicas 75
5.2.2 Efeito da modificação da RE no processo de cura 77
5.2.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA) 78
5.2.4. Ensaio de resistência ao cisalhamento (*Lap Shear*) 79
5.3 Influência da adição de nanotubos de carbono (*master batch*) e de líquido iônico nas propriedades de nanocompósitos à base de RE.PBLNCO 80
5.3.1 Propriedades reológicas 80
5.3.2 Morfologia 84
5.3.3 Efeito do NTC e do LI no processo de cura 86
5.3.4 Análise dinâmico-mecânica 87
5.3.5 Condutividade elétrica AC 89
5.3.6 Condutividade térmica 91
5.3.7 Ensaio de resistência ao cisalhamento (*Lap Shear*) 92
6 Conclusões 96
7 Sugestões 98
8 Publicações 98
Referências Bibliográficas 99

1 Introdução

Há algum tempo, alternativas são investigadas para melhorar a tenacidade de resinas epóxi e, consequentemente, ampliar seu campo de aplicação. Muitos trabalhos sugerem a modificação da resina epóxi com borracha líquida (BARCIA et al. 2002, 2003) e/ou a adição de cargas para melhorar suas propriedades (MA et al. 2010, 2012).

Para que a incorporação de borracha forneça um reforço efetivo à matriz, sem prejuízos em outras propriedades, é necessário que a borracha desempenhe um papel de agente tenacificante, formando um sistema resina-borracha constituído por uma fase de borracha bem dispersa e aderida na matriz (KUNZ et al., 1982; KIM e KIM, 1994; BARCIA et al., 2003). A boa adesão é alcançada por meio da reação química entre a borracha e a matriz. Dessa forma, o polibutadieno líquido contendo grupos isocianatos terminais (PBLNCO) é uma boa alternativa pois a reação de seus grupos isocianatos com os grupos hidroxilas da resina epóxi contribui para uma distribuição uniforme das partículas de borracha com dimensões nanométricas dentro da matriz, além de garantir uma excelente adesão proporcionada pela formação dos grupamentos uretanas durante a modificação. Esses sistemas epóxi-borracha apresentaram uma melhoria na resistência ao impacto e nas propriedades adesivas sem afetar a T_g e o módulo dos compósitos produzidos (BARCIA et al. 2003, 2004).

Já os nanotubos de carbono (NTC) são excelentes cargas para compósitos poliméricos devido às suas excepcionais propriedades térmicas, elétricas e mecânicas. Uma pequena quantidade de NTC é suficiente para melhorar as propriedades mecânicas da resina epóxi, como também aumentar as condutividades elétrica e térmica desses sistemas. Como em todo compósito, a capacidade de reforço dos NTC aumenta quanto melhor for sua dispersão na matriz (KALEEMULLAH et al., 2012; MA et al., 2012; RAHMAN et al., 2013; SOARES et al., 2016). Porém, devido à elevada viscosidade da matriz e à tendência de aglomeração dos NTC, por interações do tipo forças de Van der Waals, muitas metodologias de dispersão de NTC em resina epóxi têm sido propostas, entre elas a calandragem (JIMÉNEZ-SUÁREZ et al., 2013) e a

sonicação (GKIKAS et al., 2012) se sobressaem pela eficiência. Recentemente, o uso de NTC pré-dispersos em resina epóxi (*master batch*) tem ganhado destaque devido à facilidade de manuseio quando comparado com o NTC em pó e aos bons resultados obtidos em pesquisas (HAN e FINA, 2011, JIMÉNEZ-SUÁREZ et al., 2013, ALVES et al., 2017). A comparação das propriedades mecânicas e da morfologia de nanocompósitos preparados com NTC em pó e na forma de *master batch* mostrou uma melhoria nas propriedades mecânicas e uma melhor dispersão da carga com a utilização do *master batch*. Um outro método de promover a dispersão dos NTC, sem afetar suas estruturas, é a funcionalização não covalente que consiste da adição de agentes que promovem a dispersão e garantem que as propriedades elétricas dos NTC não sejam alteradas. Nesse contexto, os líquidos iônicos surgiram como uma nova alternativa de realizar a funcionalização não covalente dos NTC. A dispersão dos NTC com LI ocorre devido às interações do tipo forças de Van der Waals e cátion- π entre os cátions do LI e os elétrons π da superfície dos NTC que dificultam o processo de aglomeração. Alguns autores têm investigado a eficiência do líquido iônico em sistemas epóxi e foi observado uma melhora na dispersão e nas propriedades elétricas quando um “bucky gel” (pré-mistura), de LI-NTC foi utilizado (SOARES, 2016).

Assim, a importância da dispersão dos NTC e da modificação da resina epóxi com borracha líquida nas propriedades elétricas e mecânicas de nanocompósitos à base de resina epóxi motivaram este trabalho. Diferentes nanocompósitos foram preparados de acordo com a metodologia de dispersão dos NTC em resina epóxi (em pó ou *master batch*), a adição de líquido iônico e a modificação da resina epóxi com polibutadieno líquido com grupo isocianatos terminais (PBLNCO). O líquido iônico escolhido para este trabalho foi o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil imidazólio, devido à sua influência já comprovada na dispersão dos NTC em matrizes epóxi. Então, a influência dessas variáveis no procedimento de preparação das dispersões e nas composições dos nanocompósitos foi investigada por análise do comportamento reológico e morfologia das dispersões, das propriedades de adesão, dinâmico-mecânicas, elétricas e térmicas dos nanocompósitos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Resina epóxi

Resinas epóxi foram descobertas em 1909 por Prileschaiew e são definidas como pré-polímeros de baixa massa molar contendo mais de um anel de três membros conhecido como epóxi, epoxídico ou oxirano (JIN et al., 2015), conforme apresentado pela Figura 1 abaixo.

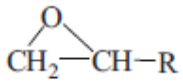


Figura 1. Estrutura química do grupo epóxi, epoxídico ou oxirano de resinas epóxi (JIN et al., 2015).

Resinas epóxi comerciais contém cadeias alifáticas, cicloalifáticas ou aromáticas. A mais utilizada é a resina epóxi diglicidil-éter de bisfenol-A (DGEBA), produzida pela reação da epicloridrina com o bisfenol-A na presença de um catalisador básico. A Figura 2 mostra a estrutura química da DGEBA e suas propriedades dependem do número de unidades repetidas. As resinas de baixa massa molar tendem a ser líquidas e as de massa molar maior são líquidos mais viscosos ou sólidos (JIN e PARK, 2006; JIN et al., 2011).

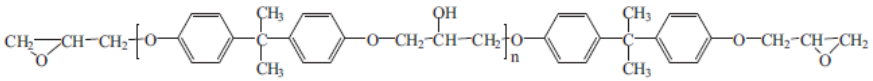


Figura 2. Estrutura química da resina epóxi diglicidil-éter de bisfenol-A (DGEBA) (JIN et al., 2015).

A resistência e a rigidez da DGEBA são provenientes da cadeia do bisfenol-A, a resistência química está relacionada às suas ligações químicas e as propriedades adesivas e reatividade com o agente de cura são resultantes dos grupos hidroxilas e epoxídicos (OZTURK et al., 2001).

A resina epóxi é convertida em polímero termorrígido por um processo denominado de reação de cura, que é proporcionado pela ação de

endurecedores ou agentes de cura (JIN et al., 2015). Durante o processo de cura ocorre duas importantes modificações macroscópicas. A primeira, denominada de gelificação, associada à uma grande variação da viscosidade, é caracterizada por uma transformação de um estado líquido para um sólido gel que ocorre em um momento específico conhecido como ponto gel e depende da funcionalidade, reatividade e estequiometria dos reagentes. A segunda, denominada de vitrificação, é um fenômeno que, não necessariamente, ocorre após a gelificação e consiste da transformação do sólido gel em sólido vítreo. Nessa etapa ocorre um significativo aumento do número de ligações cruzadas, levando à formação de um sólido insolúvel e infusível (PEREIRA, 2014).

Neste trabalho, o agente de cura empregado foi a Jeffamine D-230, uma poliéteramina bifuncional caracterizada por unidades repetidas de oxipropileno na cadeia. Conforme sua estrutura apresentada na Figura 3, a Jeffamine D-230 possui grupos amina primária localizados nas extremidades da cadeia do poliéter alifático e massa molar média de cerca de 230u.

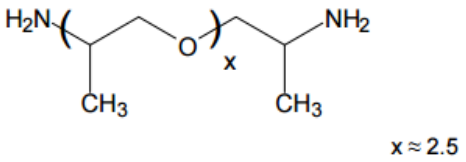


Figura 3. Fórmula estrutural da Jeffamine D-230

A Jeffamine D-230 é um agente de cura do tipo amina primária que reage com os anéis epoxídicos por adição nucleofílica, conforme o mecanismo de reação ilustrado na Figura 4.

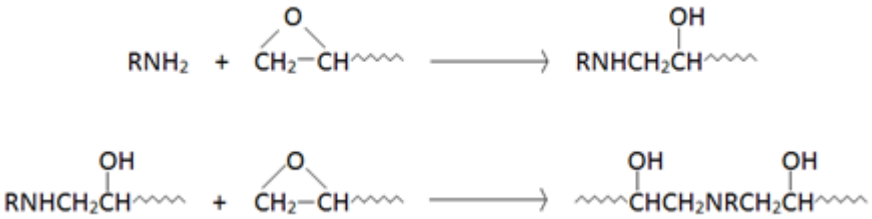


Figura 4. Mecanismo da reação de cura da resina epóxi com aminas primárias.

As resinas epóxi são consideradas uma das mais importantes classes de polímeros termorrígidos, podem ser curadas usando uma grande variedade de agentes de cura (LEE et al., 2012) e suas propriedades dependem da combinação dos componentes empregados. Devido às excepcionais propriedades das resinas epóxi tais como facilidade de processamento, excelente resistência aos solventes e produtos químicos, dureza, baixa contração na cura, resistência mecânica, resistência à corrosão e ao calor e elevada adesão à muitos substratos, atualmente, as resinas epóxi são muito utilizadas em uma ampla gama de atividades (Figura 5) como: na fabricação de tintas e revestimentos para prevenção de ferrugem, na formulação de adesivos de alto desempenho para serem empregados na construção de aeronaves, automóveis, bicicletas, embarcações, na indústria de materiais eletrônicos e em outras aplicações onde ligações de alta resistência são necessárias (SAADATI et al., 2005; JIN et al., 2011; LEE et al., 2012; AL-TURAIF, 2013). Porém, após o processo de cura as resinas epóxi apresentam um grande inconveniente, pois são frágeis, com baixa resistência à propagação de fissuras e ao impacto, ou seja, possuem baixa tenacidade (SAADATI et al., 2005; JIN et al., 2011; Al-TURAIF, 2013; JIN et al., 2015).

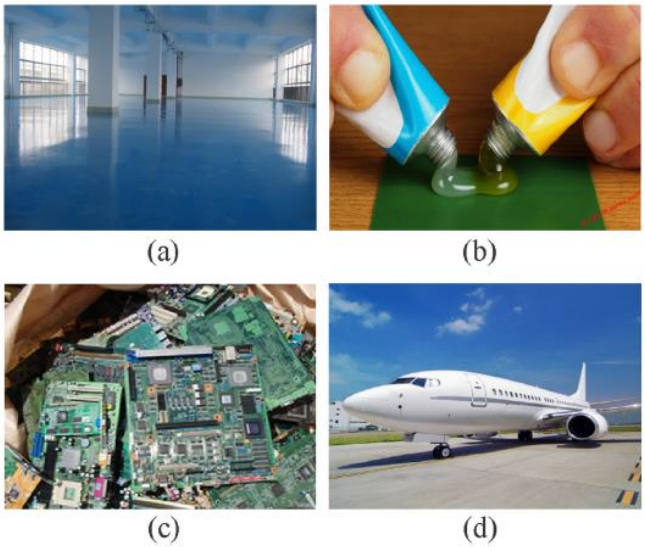


Figura 5. Fotos de resinas epóxi usadas em (a) tintas e revestimento, (b) adesivos, (c) materiais eletrônicos e (d) indústria aeroespacial (JIN et al., 2015).

Então, devido à baixa tenacidade das resinas epóxi após o processo de cura, muitas tentativas têm sido feitas para melhorar suas propriedades usando uma variedade de agentes tenacificantes ou de reforço.

Segundo Barcia et al. (2002) e Ratna (2005), a tenacidade das resinas epóxi pode ser melhorada pela dispersão de borracha líquida na matriz. Esses sistemas são geralmente preparados pela reação da borracha líquida com a resina epóxi, que são inicialmente miscíveis, mas que durante a polimerização ocorre uma separação de fases. As propriedades finais desses sistemas são determinadas pela morfologia do produto resultante e pela adesão interfacial resina-borracha líquida. Seguindo a metodologia proposta por Barcia et al. (2003), neste trabalho foi sintetizado o RE.PBLNCO, um copolímero em bloco de borracha-resina-borracha, a partir da reação da resina epóxi (DGEBA) com polibutadieno líquido com grupos isocianatos terminais (PBLNCO).

A adição de cargas é muito empregada para melhorar as propriedades das resinas epóxi e como os nanotubos de carbono (NTC) apresentam extraordinárias propriedades mecânica, eletrônica e térmica, eles são considerados eficientes cargas para melhorar o desempenho de compósitos à base de resina epóxi. Entretanto, a baixa dispersabilidade e fraca interação com a resina epóxi limitam suas aplicações nessa área (KALEEMULLAH et al., 2012; MA et al., 2012; RAHMAN et al., 2013; SOARES et al., 2016) e tornam necessária a utilização de estratégias capazes de contornar esse inconveniente, como a funcionalização não covalente dos NTC com líquido iônico.

2.2 Borracha líquida

A natureza frágil das resinas epóxi é resultante da concentração de tensão na forma de fissuras, que pode causar fratura prematura com uma deformação relativamente pequena (THOMAS et al., 2007). Dessa forma, para permanecer competitiva como um material de escolha para aplicações como adesivos e matrizes de compósitos, as resinas epóxi tiveram que ser modificadas para melhorar sua resistência à fratura (BEN SALEH et al., 2014).

Uma melhoria nas propriedades adesivas das resinas epóxi pode ser alcançada usando agentes flexibilizantes e/ou tenacificantes (BARCIA et al., 2004). Quando os modificadores permanecem totalmente miscíveis com a resina, eles atuam como flexibilizantes e apresentam a desvantagem de reduzir propriedades como o módulo e a temperatura de transição vítrea (T_g) (SOARES et al., 2008). Já os tenacificantes são modificadores que formam uma segunda fase dispersa na resina epóxi e constituem um dos mais promissores caminhos para produzir adesivos de alta performance com ótimas propriedades mecânicas, térmicas e químicas (BARCIA et al., 2004).

Desde as décadas de 70 e 80 do último século o uso de borrachas líquidas como reforço para resina epóxi tornou-se um padrão industrial (SPRENGER, 2013). A partir daí a incorporação de borracha à resina epóxi começou a ser realizada pelo uso de uma borracha líquida reativa (THOMAS et al., 2007; BEN SALEH et al., 2014; TAN et al., 2003; RATNA, 2001) ou de partículas de borracha pré-formada (BEN SALEH et al., 2014; RATNA, 2001).

Para evitar que a processabilidade do sistema seja prejudicada com o aumento da viscosidade proporcionada pela incorporação da borracha é recomendado que a borracha líquida apresente baixa massa molar (KIM e ROBERTSON, 1992). Com uma concentração adequada de borracha líquida, a fase dispersa pode melhorar a tenacidade sem prejuízo de outras propriedades das resinas epóxi. Porém, dois fatores devem ser considerados em sistemas epóxi reforçados com borracha líquida. O primeiro é que a borracha líquida deve constituir uma fase dispersa na resina epóxi. Essa fase é formada em algum estágio do processo de cura, por precipitação controlada de partículas de borracha a partir de uma mistura inicialmente miscível (KIM e KIM, 1994). Esse processo de separação de fases é resultante de um decréscimo da entropia com o aumento da massa molar proveniente do processo de reticulação da resina epóxi, que leva a um decréscimo na solubilidade da borracha e, assim, proporciona a formação de um sistema bifásico (RATNA, 2001). O segundo fator é que a borracha deve apresentar uma boa adesão interfacial com matriz e, para que isso ocorra, é necessário que a borracha líquida apresente grupamentos funcionais que reajam facilmente com a resina epóxi (KUNZ et al., 1982; BARCIA

et al., 2003). É necessário assegurar que os grupamentos funcionais da borracha líquida reajam completamente com a resina epóxi, pois moléculas livres da borracha em uma superfície metálica podem atuar como uma camada fracamente ligada em juntas adesivas, o que acarreta um decréscimo acentuado na resistência à adesão (RATNA, 2001).

Uma variedade de morfologias pode ser formada durante o processo de separação de fases e afetar consideravelmente as propriedades dos sistemas epóxi produzidos (ZHAO et al., 2015). Os parâmetros morfológicos como extensão da fase de borracha, distribuição do tamanho e dispersão das partículas, distância entre partículas e interação com a resina epóxi, desempenham um papel importante no aumento da tenacidade. Como mencionado acima, a morfologia depende principalmente de fatores termodinâmicos e cinéticos, entre eles a concentração, composição e massa molar do modificador, condições de cura (RATNA, 2001) e mudança da viscosidade durante a separação de fases. Por isso, esses fatores são estudados para melhorar as propriedades de sistemas epóxi modificados com borracha (SPRENGER, 2013).

Com teores de borracha entre 10 a 15% em massa, a fase dispersa ligada à resina epóxi atua como um centro de dissipação de energia mecânica, induzindo o aumento da resistência ao crescimento de trincas e proporcionando excelentes propriedades (RATNA e BANTHIA, 2000; CALABRESE e VALENZA, 2003). Esse mecanismo de reforço é alcançado quando a borracha líquida, inicialmente solúvel na resina, precipita antes do processo de gelificação. Assim, o sistema obtido apresenta pequenas partículas de borracha dispersas, que proporcionam uma maior tenacidade (CHEN et al., 1993).

Para assegurar a completa reação entre as fases e garantir a borracha líquida covalentemente ligada à matriz, geralmente é realizada uma pré-reação da borracha líquida com um excesso de resina epóxi para formar um copolímero em bloco de resina-borracha-resina. Em seguida, o produto obtido da pré-reação é misturado ao endurecedor para que ocorra o processo de cura (BARCIA et al., 2003).

O copolímero aleatório de acrilonitrila-butadieno com grupos carboxilas terminais (CTBN) (Figura 6) é a borracha líquida mais utilizada como agente modificador de resina epóxi (PAUL et al., 1977; KUNZ et al. 1982; YEE e PEASON, 1986; NIGAM et al., 1999; ZHANG et al., 2016; WANG et al. 2016) devido à sua miscibilidade no período inicial do processo de cura e à reação de seus grupos carboxilas com os grupos epóxi, que acarreta uma elevada adesão interfacial.

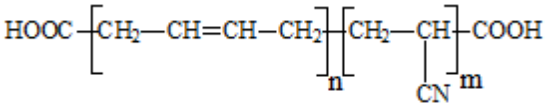


Figura 6. Fórmula estrutural do copolímero aleatório de acrilonitrila-butadieno com grupos carboxilas termnais (CTBN).

Porém, o sistema formado com a incorporação de CTBN à resina epóxi apresenta uma considerável deficiência, pois o alto nível de insaturação do CTBN torna-o susceptível às reações de degradação em ambientes com alta temperatura e oxidantes, ou seja, a presença das duplas ligações nas cadeias do CTBN pode causar reações que levam à perda de suas propriedades. Ao contrário do CTBN, como por exemplo modificadores baseados em oligômeros acrílicos resultam em boa resistência contra processos oxidativos, pois não apresentam insaturações em suas cadeias (RATNA, 2001).

Outras borrachas também são utilizados como agente modificador para resina epóxi como o poli-2-etilexil acrilato com grupos carboxilas terminais (CTPEHA) (RATNA e BANTHIA, 2000;RATNA, 2001), copolímero aleatório de ácido acrílico com 2-etilexil acrilato (CRPEHA) (RATNA et al., 1997), polibutadieno líquido com grupos carboxilas terminais (CTPB) (BARCIA et al. 2004), polibutadieno líquido epoxidado com grupos hidroxilas terminais (E-HTPB) (BARCIA et al. 2003), polibutadieno líquido com grupos isocianatos terminais (PBLNCO) (BARCIA et al. 2002) e o copolímero aleatório de acrilonitrila-butadieno com grupos aminas terminais (ATBN) (KUNZ et al. 1982; KIM e KIM, 1994).

A incorporação de pequena quantidade (10 – 15%) de borracha líquida à resina epóxi é o suficiente para aumentar tenacidade de resinas epóxi, o que pode ser

comprovado pelo aumento de propriedades como resistência à tração (OZTURK et al., 2001; NIGAM et al., 1999; BARCIA et al., 2003), flexão (NIGAM et al., 1999; SHIH et al., 1999), impacto (OZTURK et al., 2001; NIGAM et al., 1999; SHIH et al., 1999; CALABRESE e VALENZA, 2003; BARCIA et al., 2003; BARCIA et al., 2004), fratura (CALABRESE e VALENZA, 2003) e adesão (CHIKHI et al., 2002; BARCIA et al., 2004a; BARCIA et al., 2004b) e módulo de armazenamento (BEN SALEH et al., 2014; ZHAO et al., 2015). Concentrações maiores de borracha acarretam em um decréscimo nas propriedades dos compósitos, pois a borracha flexibiliza a matriz epóxi, proporcionando um efeito plastificante, além de reduz a densidade de ligações cruzadas. Esse efeito flexibilizante pode ser evidenciado pela diminuição da T_g e pela menor densidade de ligações cruzadas atribuída aos domínios de borracha que impedem a reação de cura (BARCIA et al., 2002).

Além do exposto acima, a adição de borracha líquida em sistemas epóxi também pode aumentar a velocidade das reações de cura e este efeito catalítico pode ser atribuído aos grupamentos funcionais presentes nas cadeias da borracha que participam do processo de reticulação. Barcia et al. (2003) atribuiu o menor tempo de gelificação do sistema preparado com resina epóxi e PBLNCO à participação do grupamento uretana, formado durante a produção do copolímero resina-borracha-resina, no processo de cura.

Assim, seguindo metodologia proposta por Barcia et al. (2003), neste trabalho foi realizado uma modificação do polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) com tolueno di-isocianato (TDI) para incorporar grupamentos isocianatos terminais, com o objetivo de aumentar a solubilidade do elastômero na resina epóxi, aumentar a adesão interfacial borracha-resina e, consequentemente, melhorar as propriedades mecânicas da resina epóxi.

2.3 Nanotubos de carbono (NTC)

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) foram observados pela primeira vez por Iijima, em 1991, usando o processo de pirólise de grafite em plasma sob atmosfera controlada de hélio (HERBST et al. 2004). Em seguida e de forma independente, Iijima e seus colaboradores no Japão e Bethune juntamente com seus colaboradores nos EUA publicaram a síntese dos nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) (FILHO e FAGAN, 2007). Apesar dessa descoberta, vale ressaltar que uma patente norte-americana do ano 1889 relatou que filamentos de carbono podem ser formados a partir de hidrocarbonetos, em cadinhos metálicos em altas temperaturas (HERBST et al., 2004). A descoberta dos nanotubos de carbono (NTC) por Ijima, trouxe mudanças revolucionárias no campo de nanocompósitos poliméricos. Segundo Mittal et al. (2015), Ajayan e colaboradores prepararam os primeiros nanocompósitos poliméricos reforçados com nanotubos de carbono.

NTCs são basicamente folhas de grafeno enroladas em forma cilíndrica, ou seja, são redes de átomos de carbono com hibridização sp^2, na forma hexagonal, com diâmetros na ordem de nanômetros e comprimentos na ordem de micrômetros, o que lhes conferem elevada razão de aspecto. Eles podem ser classificados, quanto ao número de camadas, em NTCPM, que consistem em folhas de grafite empilhadas de forma concêntrica e com espaçamento de 0,34-0,36 nm entre elas, e em NTCPS, que podem ser considerados como folhas de grafenos únicas enroladas em um cilindro como mostrado na Figura 7 (FILHO e FAGAN, 2007; MITTAL et al., 2015). Em todos os tipos de NTC os cilindros de carbono podem ser encontrados com as extremidades fechadas ou abertas.

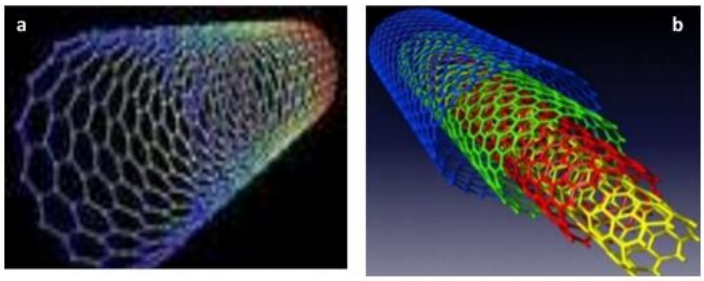


Figura 7. (a) Nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS), (b) Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) (RASHAD, 2017).

Atualmente, diversos métodos de preparação já foram desenvolvidos e os NTC podem ser produzidos isolados sobre substratos, suspensos em pilares e dispostos em arquiteturas complexas. (HERBST et al. 2004).

Desde sua descoberta na fuligem originada pela pirólise de eletrodos de grafite em atmosfera controlada de hélio, os NTC vêm sendo sintetizados também por outros métodos, como a síntese catalítica, usando metais de transição sobre suportes de sílica, alumina e zeólitas, a deposição de vapor químico (CVD), a decomposição de monóxido de carbono em altas pressões e altas temperaturas (o chamado processo HiPCO), e a erosão por laser. Esses processos, bem como o processo original de pirólise do grafite apresentam o mesmo problema, a produção paralela de carbono amorfo e a presença inevitável de impurezas metálicas oriundas dos catalisadores. No entanto, a técnica CVD possibilita um maior controle das variáveis de síntese quando comparadas aos outros processos, como por exemplo a orientação, alinhamento, comprimento, diâmetro, pureza e densidade (HERBST et al. 2004; LINÉ et al. 2017).

Os NTC têm despertado muito interesse durante os últimos anos devido às suas extraordinárias propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, conforme apresentadas na Tabela 1. Embora, seja difícil mensurar suas propriedades por métodos diretos devido às suas dimensões muito pequenas, várias técnicas experimentais com microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia Raman, entre outros têm sido usados para descrever as propriedades mecânicas dos NTC. Com essas excelentes propriedades, os NTC

tornaram-se um potencial candidato para uma vasta gama de aplicações como materiais nanoeletrônicos, fabricação de compósitos, armazenamento e sensores de gases. Muitas pesquisas são realizadas para incorporar diferentes tipos de NTC como nanoreforços, nanofios e nanocondutores em materiais poliméricos e formar novos compósitos, que possuem elevada resistência mecânica e condutividades elétrica e térmica (XU et al., 2011).

Tabela 1: Propriedades gerais dos nanotubos de carbono

Propriedades	NTCPS	NTCPM
Densidade ($g.cm^{-3}$)	0,8 $g.cm^{-3}$	1,8 $g.cm^{-3}$
Condutividade elétrica (S/cm)	$10^2 – 10^6$	$10^3 – 10^5$
Condutividade térmica ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	6000	2000
Coeficiente de expansão térmica (K^{-1})	Negligenciável	Negligenciável
Estabilidade térmica (ºC)	> 600	> 600
Módulo elástico (TPa)	2,8-3,6 TPa	1,7-2,4 TPa

As propriedades dos NTC são altamente dependentes de sua morfologia, tamanho e diâmetro (MITTAL et al., 2015). Como relatado por Thostenson e colaboradores (2001), a orientação e magnitude do vetor *chiral* em folhas de grafeno define a morfologia dos NTC. Com base do arranjo atômico existem 3 tipos de estruturas: *zig-zag*, *armchair* e *chiral*. O vetor C chamado *chiral*, que define a posição relativa dos dois sítios, é definido mediante dois números inteiros (n,m), denominados de índice de Hamada, e pelos vetores unitários da rede hexagonal a_1 e a_2 ($C = na_1 + ma_2$) como mostrado na Figura 8 (HERBST et al. 2004).

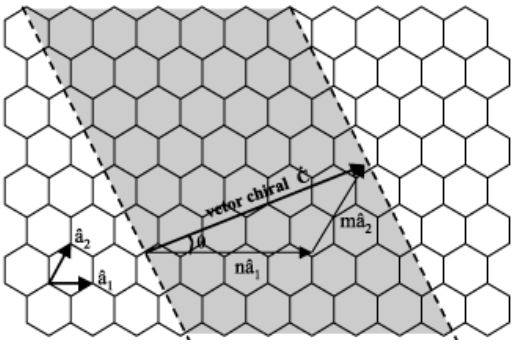


Figura 8. Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno (HERBST et al. 2004).

Os NTC denominados como *armchair* (n = m) e *zig-zag* (n, m = 0), são aqueles em que as direções de enrolamento são mais simétricas, ou seja, de 0º e 30º respectivamente. Já os NTC obtidos pelo enrolamento nas direções entre 0º e 30º são denominados de chiral (n ≠ m ≠ 0), devido à perda de simetria e da ausência de centros de inversão (HERBST et al. 2004). As três variedades de NTCPS são ilustradas na Figura 9.

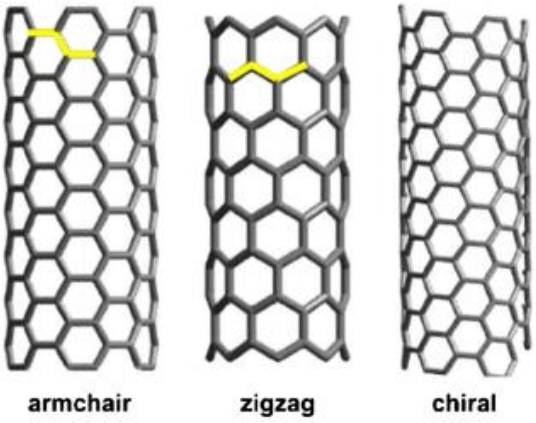


Figura 9. Geometrias de NTCPS (RASHAD, 2017).

Os NTCPS têm propriedades eletrônicas excepcionais e podem ser classificados em função dos índices de Hamada (n,m). Um nanotubo é considerado metálico quando n-m é múltiplo de 3, como no caso de todos os nanotubos do tipo *armchair*, enquanto que os do tipo *zig-zag* e *chiral* podem ser metálicos ou semicondutores (HERBST et al. 2004).

2.3.1 Funcionalização de nanotubos de carbono

Como mencionado anteriormente, as propriedades únicas dos NTC, tais como excelente módulo e resistência, altas condutividades térmica e elétrica e elevada estabilidade química, juntamente com a baixa densidade, têm atraído muito interesse para utilizá-lo como reforço em compósitos poliméricos com o objetivo de alcançar propriedades mecânicas e características multifuncionais excepcionais para aplicações nas indústrias aeroespaciais, automotivas e eletrônicas (KALEEMULLAH et al., 2012, ESPINOZA-GONZÁLES et al., 2011). Entretanto, essas excelentes propriedades dos NTC não garantem melhores

propriedades mecânicas aos compósitos, pois como em todo tipo de compósitos as propriedades mecânicas dependem não apenas das propriedades do reforço, mas também do grau com que a carga aplicada é transferida da matriz para o reforço na interface. Dessa maneira, vários métodos físicos e químicos de funcionalização têm sido desenvolvidos, com o objetivo de aumentar a dispersão e a adesão interfacial dos NTC em matrizes poliméricas (KALEEMULLAH et al., 2012; MA et al., 2012; RAHMAN et al., 2013; SOARES et al., 2016).

Atualmente, existem vários métodos físicos para desaglomerar os NTC em resinas poliméricas, como sonicação, agitação mecânica, entre outros, têm sido relatados na literatura, sendo que a sonicação (GKIKAS et al., 2012) e a calandragem (JIMÉNEZ-SUÁREZ et al., 2013) são os mencionados como os mais eficientes.

A funcionalização dos NTC com grupos amino, carboxílico e glicidil permitem a formação de ligações covalentes entre os NTC e a matriz polimérica, proporcionando uma melhor adesão interfacial com a matriz (RAHMAN et al., 2013). Porém, esse tipo de funcionalização altera as propriedades eletrônicas e estruturais dos NTC.

A funcionalização de paredes e extremidades de NTC ou por encapsulamento tem sido estudada como uma maneira de explorar o potencial dos NTC na nanotecnologia. Porém, um grande desafio é encontrar rotas quimicamente seguras, limpas e factíveis de funcionalizar os NTC, pois em seu estado natural apresentam uma reatividade química muito baixa (FILHO e FAGAN, 2007).

Na maioria dos casos, a funcionalização dos NTC altera suas propriedades eletrônicas e, consequentemente, sua reatividade química (FILHO e FAGAN, 2007). Existem muitos métodos de funcionalização dos NTC, que podem ser divididos em funcionalização química (covalente) e métodos físicos (funcionalização não covalente) baseados no tipo de interação entre moléculas do agente modificador e átomos de carbono dos NTC. Os principais fundamentos desses métodos juntamente com suas vantagens e desvantagens estão resumidos na Tabela 2. Enquanto muitos estudos até agora foram iniciados para

modificar as características superficiais dos NTC baseadas nas técnicas abaixo, ainda existem muitos processos e vários materiais que não foram totalmente otimizados (MA et al., 2010).

Tabela 2: Vantagens e desvantagens de alguns métodos de funcionalização de NTC (MA et al., 2010)

Métodos		Princípios	Possíveis danos[a]	Facilidade de aplicação[a]	Interação com a matriz[b]	Reaglomeração de NTC na matriz[b]
Químicos	parede lateral	mudança de hibridização de átomos de carbono de sp^2 para sp^3	S	N	F	V
	defeito	transformações de defeitos	S	S	F	V
Físicos	envolvimento polimérico	forças de Van der Waals, empilhamento π-π	N	S	V	—
	adsorção de surfactantes	adsorção física	N	S	f	—
	método endoédrico	efeito de capilaridade	N	N	f	V

[a] S: sim; N: não; [b] F: forte; f: fraca; V: variável de acordo com a miscibilidade entre a matriz e NTC.

2.3.1.1 Interações covalentes

Os NTC possuem superfícies com alta estabilidade química, portanto, poucos átomos e moléculas podem interagir diretamente com suas paredes. A maioria dos experimentos realizados para funcionalizar os NTC são sistemas muito reativos, que modificam drasticamente suas propriedades. A reatividade química dos NTC é dominada principalmente pelo desemparelhamento dos orbitais π entre os carbonos adjacentes na superfície de suas curvaturas. Apesar da química de NTC ter sido desenvolvida somente nos últimos anos, já existe uma

grande variedade de rotas e estratégias químicas usadas para funcionalizá-los covalentemente (FILHO e FAGAN, 2007). Essas rotas químicas têm sido utilizadas com sucesso para modificar a superfície dos nanotubos e obter sistemas auto-organizados (MITTAL et al., 2015).

2.3.1.2 Interações não-covalentes

Como ressaltado anteriormente, apesar da funcionalização covalente aumentar a solubilidade e processamento dos NTC, esses métodos de funcionalização tem um inconveniente que durante o processo, ácidos concentrados e oxidantes fortes, alteram as propriedades estruturais do NTC. Então, para evitar danos à estrutura dos NTC e melhorar sua dispersão na matriz, surgiu a funcionalização não-covalente (MITTAL et al., 2015). Essas interações não-covalentes são sistemas que interagem fisicamente com os NTC e têm sido propostas como alternativas para manter as propriedades eletrônicas dos NTC. Como exemplo de funcionalização não-covalente de NTC, surfactantes e cadeias poliméricas têm sido utilizados. Nesse caso, a região hidrofóbica dessas substâncias interage com a superfície dos NTC, destruindo a interface hidrofóbica dos NTC com solventes e as interações do tipo forças de Van der Waals responsáveis pela aglomeração (GONG et al., 2000; CUI et al., 2003; VAISMAN et al., 2006; YU et al., 2007; KALEEMULAH et al. 2012; NAIK et al., 2014; QIAO et al., 2018).

Geralmente, os NTC utilizados em compósitos estão na forma de pó, mas atualmente, *master batches*, que são polímeros contendo alto teor de NTC, têm sido utilizados para esse fim. Em aplicações industriais, a diluição do *master batch* é favorável comparada à incorporação direta do NTC em pó, já que ele reduz a dificuldade de dispersão, oferece um ambiente sem pó, reduz riscos e é de fácil manuseio (HAN e FINA, 2011). Além disso, Alves et al. (2017) compararam nanocompósitos à base de resina epóxi utilizando *master batch* e NTC em pó e observaram que os nanocompósitos preparados a partir da diluição do *master batch* apresentaram menores viscosidade complexa e quantidade de aglomerados de NTC, conforme verificado por análise reológica e microscopia óptica das dispersões respectivamente.

2.3.2 Propriedades e efeitos da dispersão e da funcionalização de NTC em compósitos poliméricos

Como já relatado, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos não dependem apenas das propriedades das cargas e da matriz. Então, é necessário levar em consideração o estado de dispersão das cargas e outros requisitos importantes como uma elevada razão de aspecto, alinhamento e interações NTC-matriz para que reforço seja efetivo (MA et al., 2010).

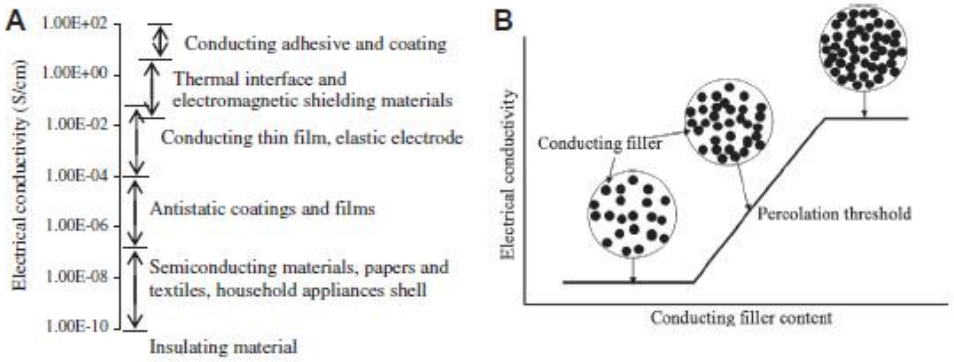
Muitos trabalhos mostram que há um teor crítico de NTC na matriz e que abaixo do qual o efeito de reforço aumenta com o aumento do teor da carga. Porém, a partir desse teor crítico, as propriedades mecânicas dos compósitos se mantém ou podem diminuir até a valores inferiores aos da matriz pura. Essas observações são atribuídas à dificuldade para promover uma dispersão uniforme com altos teores de NTC e ao decréscimo da extensão das reações de cura que também são afetadas pelo alto teor de NTC (MA et al., 2007, 2008, 2009, 2010; KOSMIDOU et al., 2008; SUNG et al., 2014).

Compósitos condutores de eletricidade com um volume de condutividade maior que 10^{-10} S/cm, são considerados um importante grupo de materiais para muitas aplicações de engenharia (Figura 10A), tais como adesivos condutores elétricos, filmes e revestimentos antiestéticos, materiais de blindagem de interferência eletromagnética para dispositivos eletrônicos, materiais de interface térmica, etc (MA et al., 2010).

A teoria de percolação pode ser aplicada para explicar o comportamento de condução elétrica de compósitos contendo cargas condutoras e matrizes isolantes. Quando o teor de carga condutora é gradualmente aumentado, o compósito sofre uma transição isolante-condutor. O teor de carga crítico é denominado como limite de percolação onde a condutividade elétrica de compósitos aumenta várias ordens de grandeza devido a formação de caminhos ou redes condutoras. Abaixo desse limite, não há caminhos condutores e as propriedades elétricas são dominadas pela matriz isolante. Acima desse limite, a matriz exibe múltiplos caminhos condutores e a condutividade elétrica dos

compósitos frequentemente apresenta um platô de saturação. Esse comportamento é graficamente mostrado na Figura 10B (MA et al., 2010). Assim, a concentração da carga condutora deve ser ligeiramente acima do limite de percolação elétrica afim de alcançar redes de condução no compósito e evitar a aglomeração dos NTC.

Esse limite de percolação elétrica pode sofrer alterações de acordo com os reagentes empregados e pelas metodologias de cura e dispersão. Sung et al. (2014) observou esse comportamento na resistência ao cisalhamento quando comparou duas maneiras de realizar o processo de cura.



Typical applications of conducting composites (A) and a schematic of percolation phenomenon and conducting network in conducting composites (B).

Figura 10. (A) Aplicações típicas de compósitos condutores e (B) esquema do fenômeno de percolação e rede condutora em compósitos condutores (MA et al., 2010).

A condutividade térmica de um material é dominada por vibrações atômicas ou fônons e a condução por elétrons geralmente é negligenciável para materiais isolantes. Em nanocompósitos com NTC, a condutividade térmica depende de muitos fatores como teor, razão aspecto, dispersão dos NTC e interações com a matriz polimérica. Devido suas excelentes propriedades térmicas como alta condutividade e boa estabilidade, os NTC são cargas interessantes para melhorar as propriedades térmicas de polímeros. Mas, contrário à essa expectativa, Ma et al. (2010) afirma que a condutividade térmica em compósitos tem apresentado apenas um aumento discreto com a incorporação de NTC.

Neste trabalho, foi avaliada o efeito da metodologia de dispersão e do teor de NTC nas propriedades dinâmico-mecânicas, elétricas e térmicas e na resistência

ao cisalhamento de nanocompósitos de resina epóxi e resina epóxi modificada (RE.PBLNCO).

2.4 Líquidos iônicos (LI)

Segundo Bera e Belhaj (2016), no ano 1961 em Liverpool, ocorreu discussão sobre sais inorgânicos fundidos na reunião “Faraday Society Discussion”. Mais tarde na década de 70, Bockris e Reddy descreveram a natureza dos líquidos iônicos em seu livro “Eletroquímica Moderna” para evitar o termo “sal fundido”. Atualmente, pesquisadores consideram que líquidos iônicos (LI) e líquidos iônicos à temperatura ambiente (LITA), são sais com ponto de fusão abaixo de 100ºC e da temperatura ambiente, respectivamente (TUNCKOL et al., 2012; POLO-LUQUE et al., 2013; BERA E BELHAJ, 2016).

Os líquidos iônicos modernos possuem propriedades de sais orgânicos com cátions e ânions volumosos (BERA E BELHAJ, 2016). Os cátions possuem anéis aromáticos que dispersam sua carga e os ânions possuem alta simetria e também a carga dispersa. A dispersão de cargas nos íons é uma condição essencial para que eles não se agreguem formando cristais (POLO-LUQUE et al., 2013).

Com a escolha dos íons é possível ajustar as propriedades físico-químicas dos LI de modo a torná-los mais atrativo à aplicação desejada (TUNCKOL et al., 2012; POLO-LUQUE et al., 2013). Além da combinação de íons, o tamanho, a geometria e a distribuição de carga também são importantes na determinação das propriedades apresentadas pelos LI. Geralmente os ânions controlam a miscibilidade em água, apesar do cátion influenciar na hidrofilicidade, devido à sua capacidade de formação de ligação de hidrogênio. A maioria dos cátions é uma estrutura orgânica com pouca simetria e baseados em imidazólio, piridínio, fosfônio e amônio. A mudança do cátion influencia as propriedades físicas com ponto de fusão, viscosidade e densidade. Como exemplo pode-se citar a dependência do ponto de fusão com o crescimento da cadeia alquílica para cátions imidazólicos. A Figura 11 mostra os íons mais comuns em LI (POLO-LUQUE et al., 2013).

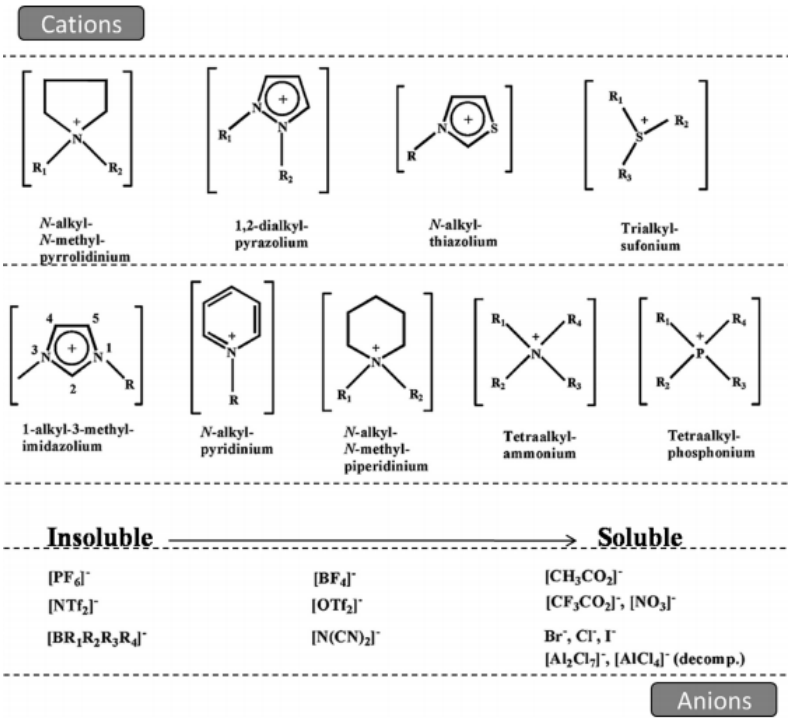


Figura 11. Ânions e cátions mais comuns em LI (POLO-LUQUE et al., 2013).

O sucesso na utilização dos LI se deve principalmente pelas suas características, onde se destacam a:

- Pressão de vapor extremamente baixa e inflamabilidade desprezível quando comparados aos solventes orgânicos clássicos (BERA E BELHAJ, 2016; LE et al., 2016; LE et al., 2016);
- Capacidade de dissolução de uma grande quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos, devido ao seu caráter anfilífico, que os permitem também a atuar como agentes tensoativos (TUNCKOL et al., 2012);
- Boa estabilidade química e térmica que permitem a utilização em processos que exigem temperaturas elevadas (BERA E BELHAJ, 2016; LE et al., 2016; LE et al., 2016);
- Boa condutividade elétrica principalmente no caso de LI contendo cátion imidazólio (TUNCKOL et al., 2012; BERA E BELHAJ, 2016).

Essas propriedades permitem que os LI apresentem uma ampla possibilidade de aplicações, como: lubrificantes, eletrólitos, fase estacionária em cromatografia,

cristais líquidos, em extrações, reações de síntese, processos catalíticos (BERTOTI e NETTO-FERREIRA, 2009; TUNCKOL et al., 2012).

No campo de materiais baseados em resina epóxi, os LI são empregados com êxito para aumentar a resistência ao desgaste e à fricção, para desenvolver materiais com excelente condutividade iônica e melhor processabilidade. Muitos trabalhos também têm utilizado líquidos iônicos como agente de cura (RANAHTHULAH et al., 2009; MAKA et al.,2012 e 2015; SILVA et al., 2013). Segundo Maka et al. (2012), o mecanismo de cura de resina epóxi com líquidos iônicos 1,3-dialquilimidazólio inicia com a decomposição térmica do líquido iônico, onde o imidazol ou seu derivado 1-alquilimidazol são formados (Figura 12a). Em seguida, um nitrogênio do imidazol reage com o grupo epóxi para formar um aduto (Figura 12b).

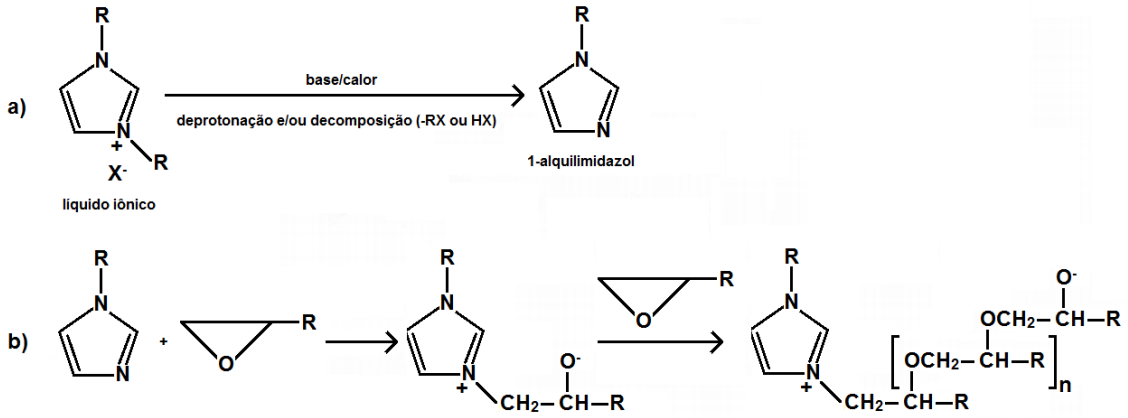


Figura 12. a) decomposição de líquido iônico; b) mecanismo de cura de sistemas epóxi.

Recentemente, uma quantidade relativamente pequena de LI foi utilizada por Soares et al. (2016) para dispersar NTC e curar sistemas epóxi. Nesse trabalho foi constatado que o método de preparação do nanocompósito influenciou as propriedades como a viscosidade, módulo de armazenamento e condutividade elétrica.

Como os NTC apresentam uma alta tendência à aglomeração em consequência das forças de Van der Waals, muitas estratégias para contornar esse inconveniente preservando a estrutura original dos NTC têm sido propostas. Assim, o uso de LI, especialmente aqueles baseados em cátions imidazólicos,

surgiu como uma alternativa inovadora (TUNCKOL et al., 2012; SOARES et al., 2016; ADAMSKA e NARKIEWICZ, 2017).

A combinação de LI e NTC foi realizada pela primeira vez em 2003, quando Fukushima e colaboradores descobriram que os NTC e o LI poderiam formar um material gelatinoso, denominado de “bucky gels”, que são preparados por maceração ou sonicação vigorosa dessa mistura (ZHAO et al., 2004; FUKUSHIMA et al.; 2005; MUKAI et al., 2008; MUKAI et al., 2009; NIETO DE CASTRO et al., 2009; CHUN et al. 2010; HONG et al., 2010). Desde então, híbridos LI-NTC têm atraído grande atenção, pois consiste de uma mistura que apresenta NTC bem dispersos. Além disso, esses híbridos oferecem a possibilidade de desenvolver novos materiais multifuncionais pela combinação das propriedades individuais de ambos os componentes, tais como a elevada condutividade elétrica e resistência a tensão dos NTC com a elevada condutividade iônica e capacidade de solvatação dos LI (TUNCKOL et al., 2012).

Na maioria dos híbridos de LI-NTC, os LI revestem a superfície externa dos NTC via métodos covalentes e não covalentes. Eles podem ser usados em pequenas quantidades para dispersar os NTC na matriz e também atuar como agente compatibilizante entre os NTC e um outro componente. Muita discussão ocorre sobre as interações LI-NTC formadas durante esse processo de funcionalização não covalente. A maioria das pesquisas publicadas assumem que os LI interagem com NTC através de interações cátion-π e/ou forças de Van der Waals. Em suas investigações, Subramaniam e colaboradores (2011) observaram um pequeno deslocamento das bandas D e G no espectro Raman de NTCPM fisicamente modificados por LI, que foi atribuído a interações cátion-pi entre o cátion imidazólio e os elétrons π dos NTC e/ou a perturbação do empacotamento π - π das camadas de grafeno dos NTC. Em outra investigação (BELLAYER et al., 2005), estudos por FTIR também confirmaram esse tipo de interação. Porém, estudo de mistura de LI e NTC usando espectroscopias Raman, FTIR e modelagem molecular (WANG et al., 2008) revelou que essas interações são do tipo Van der Waals com nenhuma influência na estrutura eletrônica dos NTC (WANG et al., 2008; TUNCKOL et al., 2012).

Um outro mecanismo de dispersão de NTC é a utilização dos LI de cadeia longa, que se comportam como surfactante. Como os surfactantes tradicionais, os LI adsorvem na superfície dos NTC através da sua cadeia hidrofóbica orientando seu cátion hidrofílico em direção à fase aquosa. Dessa forma, as cargas positivas impedem a aglomeração dos NTC (KOCHAROVA et al., 2007; CRESCENZO et al., 2009; LIU et al., 2010; DONG et al., 2011; CRESCENZO et al., 2011). Geralmente, a capacidade de dispersão dos surfactantes aumenta com o comprimento da cadeia alquílica (CRESCENZO et al., 2009; LIU et al., 2010; DONG et al., 2011). Através de um estudo foi verificado que grupos hidrofóbicos aumentam a afinidade do surfactante com os NTC, mas também diminuem a solubilidade do surfactante em solventes polares. Portanto, é necessário um equilíbrio entre os domínios hidrofílico e hidrofóbico para se obter uma boa dispersão dos NTC. Liu e colaboradores (2010) mostraram que os surfactantes diméricos baseados em LI, que consistem em dois grupos de anel de imidazol, são mais efetivos na dispersão de NTC do que o surfactante com um apenas anel imidazol. Zhou e colaboradores (2009) investigaram a dispersão de NTC usando quantidades muito pequenas de LI de cadeia curta em água e descobriram que LI portadores tanto um grupo amino como o núcleo de imidazólio ou piridínio são muito eficazes na dispersão de NTC na água.

Carrion et al. (2010) produziram diferentes nanocompositos contendo NTC modificados por LI e compararam seu comportamento tribológico com o do polímero puro e de nanocompósitos contendo NTC puro. Os melhores resultados foram obtidos com nanocompósitos contendo NTC modificados e atribuídos à boa dispersão dos NTC na matriz polimérica causada pela modificação da superfície dos NTC pelo LI. Sekitani et al. (2008) usaram LI como um surfactante para misturar NTC em borracha fluorada e uma boa condutividade elétrica foi obtida usando um teor de 10% em peso de NTC.

Alguns trabalhos têm explorado também a capacidade de dispersão dos NTC por LI para desenvolver nanocompósitos de epóxi/NTC. Hammed e colaboradores (2013) usaram tetrafluoroborato de 3-butil-1-metilimidazólio (bmim.BF_4) para dispersar NTCPM em resina epóxi e os nanocompósitos obtidos apresentaram um discreto aumento do desempenho mecânico com 0,5% em

massa de NTCPM. Zengh et al. (2015) observaram um aumento no módulo de armazenamento com a utilização de LI como agente dispersante. LI contendo cátion imidazólio foi empregado por nosso grupo de pesquisa em sistemas epóxi-NTCPM curados com anidrido, onde a presença de LI resultou em um aumento da condutividade elétrica (PEREIRA et al., 2016). Sanes et al. (2016) obtiveram nanocompósitos com melhores estabilidade térmica e propriedades tribológicas quando LI foi incorporado ao sistema RE/NTC produzido. Como mencionado anteriormente, trabalhos dessa natureza são realizados devido à eficácia conhecida do anel imidazólio do LI em interagir com a superfície do NTC por interações cátion-π, empilhamento π-π e forças de Van der Waals (WANG et al., 2008; SAHOO et al., 2010; ADAMSKA e NARKIEWICZ, 2017).

Além de atuar com agente dispersante, o LI pode melhorar o desempenho elétrico de um nanocompósito de RE/NTC devido à sua condutividade iônica promover o contato NTC-NTC (ALVES et al., 2017). Soares et al. (2016) também observaram um aumento na condutividade elétrica quando um “buck gel” de LI-NTC foi preparado antes da mistura com a resina epóxi.

Neste trabalho, foi avaliado a influência da adição do LI tetrafluoroborato de 3-butil-1-metilimidazólio (bmim.BF_4) na dispersão dos nanotubos de carbono, no processo de cura e nas propriedades reológicas, mecânicas, elétricas e térmicas de nanocompósitos à base de resina epóxi.

2.5 Adesivos

Os sistemas universais de fixação, tais como, soldas, parafusos e rebites são de fácil utilização, mas apresentam algumas desvantagens como a concentração de cargas nos pontos de fixação que podem resultar em fadiga. Além disso, tanto as soldas quanto os parafusos e rebites são metálicos e, assim, potencialmente sujeitos à corrosão (SALIM, 2004).

Por isso que juntas adesivas, nas quais um adesivo é colocado entre superfícies aderentes e quimicamente curado, estão cada vez mais sendo procuradas como alternativa de junção em várias aplicações (JAKUBINEK et al., 2015).

A utilização de adesivos para união de materiais cresceu nos últimos anos também devido às vantagens como bom comportamento quando submetidos à esforços de tração e compressão, distribuição uniforme de esforços mecânicos, possibilidade de unir diferentes materiais, vedação, proteção contra corrosão, isolamento elétrico, amortecimento de vibrações e conservação das características mecânicas de substratos metálicos, mesmo que curado por temperatura. Além disso, um dos fatores chaves na utilização de adesivos é a possibilidade de calcular antecipadamente a resistência das junções no que se refere ao envelhecimento e ao enfraquecimento das junções (TAKIGUCHI et al., 2004). Porém, os adesivos também apresentam algumas limitações e desvantagens como a necessidade de um período de cura, realização de tratamento superficial no substrato para garantir uma melhor adesão, aplicação de temperatura e pressão para a fabricação das juntas (SALIM, 2004).

Inicialmente os adesivos permanecem líquidos, para molhar as superfícies sobrepostas, em seguida ocorre a solidificação proporcionada por processo físico, como a evaporação de solvente, ou processos químicos, como reação entre o adesivo e o agente de cura. O adesivo deve molhar a superfície do material a ser unido e aderir a ele de forma que permita a transferência de cargas, apresentando adesão e coesão adequadas. A adesão é a força por unidade de área com a qual o adesivo se liga à superfície e a coesão é a força interna do adesivo.

Segundo a teoria mecânica, a adesão ocorre quando o adesivo penetra nas irregularidades superficiais do substrato, ficando assim encravado mecanicamente. Por isso que para melhorar o processo de adesão, alguns tratamentos mecânicos e químicos são realizados para aumentar a rugosidade superficial do substrato (BRUNO, 2016). Neste trabalho os substratos foram lavados com detergentes e tratados com acetona. Em seguida ocorreu um tratamento superficial por abrasão mecânica e limpeza com ar comprimido para a remoção de eventuais partículas sólidas aderidas em sua superfície.

Já na teoria da adsorção, as forças atrativas existentes entre átomos e moléculas presentes nos materiais e que atuam no processo de adesão são classificadas

em primárias e secundárias. Onde as primárias estão associadas às ligações iônicas e covalentes e as secundárias estão relacionadas às forças intermoleculares como as forças de Van der Waals e dipolo-dipolo (BRUNO, 2016).

Quando submetidas aos esforços mecânicos, as junções adesivas podem apresentar dois tipos de falhas, a coesiva, relacionada às propriedades mecânicas dos polímeros, e a adesiva, relacionada com a região de interface polímero-substrato. A Figura 13 representa as regiões de adesão e coesão das junções adesivas, indicando as regiões onde cada tipo de falha ocorre.

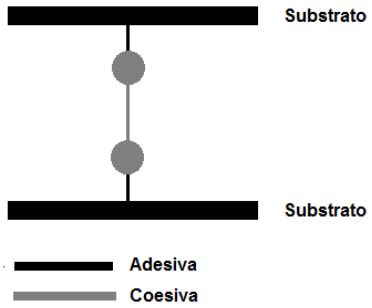


Figura 13. Regiões de adesão e coesão de junções adesivas.

A falha adesiva ocorre na região de interface polímero-substrato, sendo caracterizada pelo desplacamento do polímero de um dos substratos. A olho nu, após a falha, todo filme adesivo se encontra sobre uma das superfícies. As prováveis causas para esse tipo de falha são a possível contaminação dos substratos e incompatibilidade do material com o adesivo. Já a falha coesiva é caracterizada pelo rompimento do filme de adesivo devido ao carregamento superior ao limite mecânico do polímero. Ápos esse tipo de falha é possível identificar resíduos de adesivos em ambos os substratos (SANTOS, 2007). A ocorrência de uma ruptura adesiva com pequenos esforços é preocupante e o ideal é que a resistência das juntas coladas seja determinada pela ruptura coesiva.

A causa exata de uma falha prematura do adesivo é muito difícil de ser determinada, mas um de seus principais fatores está relacionado ao fato do adesivo não molhar completamente a superfície do substrato. Além disso, as

tensões internas, que ocorrem nas juntas devido à tendência natural da contração do adesivo e do substrato e ao coeficiente de expansão térmico, também diminuem a resistência das juntas (SALIM, 2004).

Diversos ensaios podem ser realizados para avaliar a aderência do adesivo ao substrato. Neste trabalho o ensaio escolhido foi o teste de *Lap Shear* (cisalhamento), pois é um dos principais testes de adesão utilizados para avaliar a resistência mecânica de juntas coladas devido ao fato de que o modo de aplicação de tensão é o mais comum na fabricação e na utilização de peças coladas.

O cisalhamento ocorre por deslizamento da região da junta, onde forças com mesma direção e sentidos contrários são aplicadas. Antes de ocorrer ruptura, o adesivo e o substrato sofrem alongamento máximo na área de adesão provocando deformação da região, sendo que as cargas se concentram nas extremidades do adesivo (ADAMS e COPPENDALE, 1976). A Figura 14 apresenta esquematicamente a solicitação na junta submetida a um carregamento por cisalhamento.

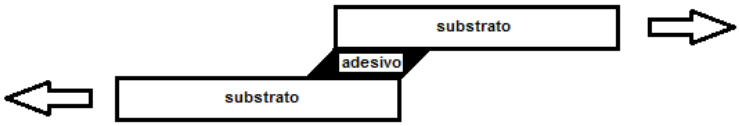


Figura 14. Processo de cisalhamento em juntas adesivas de sobreposição simples

Adesivos estruturais incluem resinas epóxi, acrilatos, cianoacrilatos e poliuretanos, que são conhecidos por suas resistências adesivas, durabilidade e tenacidade. As resinas epóxi são largamente usadas em várias aplicações devido à sua compatibilidade com a maioria das superfícies, resistência química, facilidade de aplicação e temperaturas de cura e de serviço.

Como já mencionado anteriormente, Ozturk et al. (2001) relacionou as propriedades adesivas da resina epóxi aos seus grupos hidroxilas e epoxídicos. Porém, nos últimos anos foi observado um aumento das propriedades mecânicas dos adesivos proporcionado pela modificação química da resina com

borracha (BARCIA et al. 2004; KHOEE e HASSANI, 2010; SUNG et al., 2014; SUBRAMANIAN et al., 2016) e pelo uso de nanocargas (WERNIK e MEGUID, 2014; FU et al., 2014; SUNG et al., 2014; SUBRAMANIAN et al., 2016).

Barcia et al. (2004) constataram que a resina epóxi modificada com PBLNCO apresentou um considerável aumento nas propriedades adesivas. Surpreendentemente, a resistência ao cisalhamento observada foi tão forte que a fratura ocorreu no substrato de alumínio e não na camada do adesivo. Esse excepcional resultado foi relacionado às partículas de borracha com dimensões nanométricas completamente ligadas à matriz epóxi. Além disso, foi enfatizado que os grupos uretanas formados durante a reação da borracha com a resina epóxi tornou o sistema mais polar e, consequentemente, promoveu uma adesão adicional na superfície de alumínio.

Neste trabalho, nanocompósitos à base de resina epóxi e de RE.PBNCO com NTC e NTC/LI foram submetidos aos ensaios de cisalhamento para verificar o efeito da modificação da resina epóxi e da adição de NTC e LI na resistência ao cisalhamento.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi desenvolver nanocompósitos de resina epóxi/NTC/LI com boa processabilidade e propriedades dinâmico-mecânica, adesivas e condutividades elétrica e térmica superiores à resina epóxi pura. Para isso, foram estudadas diferentes metodologias de dispersar os nanotubos de carbono, a utilização de líquido iônico como agente de dispersão e a modificação da resina epóxi com borracha líquida.

3.2 Objetivos específicos

- Utilizar análise reológica e morfologia para comparar a eficiência da dispersão de nanotubos de carbono em resina epóxi a partir da mistura direta de nanotubos de carbono em pó e da diluição de *master batch*;
- Preparar nanocompósitos de resina epóxi e nanotubos de carbono e avaliar a influência dos métodos de dispersão no processo de cura e nas propriedades dinâmico-mecânicas, adesivas e nas condutividades elétricas e térmicas;
- Avaliar a influência da adição do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio nos processos de dispersão e de cura como também nas principais propriedades dos nanocompósitos;
- Verificar o efeito da adição do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio e de nanotubos de carbono provenientes do *master batch* nos processos de dispersão e de cura, nas propriedades dinâmico-mecânicas, adesivas e nas condutividades elétricas e térmicas dos nanocompósitos à base de resina epóxi modificada com polibutadieno líquido contendo grupamentos isocianatos terminais.

4 Materiais e métodos

Nesta seção, estão descritos os materiais e métodos utilizados para realização deste trabalho.

4.1 Equipamentos

Nas análises foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Reômetro modular compacto (MCR-302, Anton Paar);
- Microscópio óptico (Olympus modelo BX50);
- DSC – Calorímetro diferencial de varredura (modelo 204-F1, Netzsch);
- FTIR – Espectrofotômetro (Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer, Thermo Scientific);
- DMA – Analisador dinâmico-mecânico (Q800, TA instruments);
- INSTRON – Máquina de ensaios universal (E3000, Instron Electroplus);
- TEM – Tecnai G2-20 **-** SuperTwin FEI - 200 kV, (tensão variável até 200 kV);
- Analisador de Impedância (SI 1260, Solartron) e Interface dielétrica (1296, Solartron);
- Analisador de difusidade térmica (Nano Flash LFA 447, Netzsch);
- Picnômetro (modelo AccuPyc II 1340, Micrometrics);
- Potenciômetro (Titrando 904, Metrohm);
- Ultrassom - Branson Digital Sonifier com amplitude de 30% (modelo (W-450D);
- OUTROS – Além de vidrarias em geral, agitadores magnéticos, Agitadores e homogeneizador IKA, Balança Analítica – XS 205 – Mettler Toledo, Estufa com circulação forçada de ar, Ventcell, Politriz – modelo aropol 2V –Arotec.

4.2 Reagentes

Para a modificação da resina epóxi com borracha líquida, preparação das dispersões e dos corpos de provas foram utilizados os seguintes reagentes:

- Pré-polímero Epóxi – diglicidil etér de bisfenol A (DGEBA) – (EPON 828, Shell Chemicals do Brasil) – (equivalente epoxídico = 188 – 198; viscosidade = 11 – 15 Pa.s) – seca a vácuo em temperatura 70-80ºC durante 4 horas;
- Polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) – (Petroflex) – (MM (média) = 2700 g/mol; grau de pureza: P.A.) – seca a vácuo em temperatura 60ºC durante 2 horas;
- Dibutil dilaurato de estanho (DBTL);
- Di-isocianato de tolueno (TDI) – (Bayer S. A.), usado como recebido;
- Nanotubo de carbono com paredes múltiplas (NTCPM) – (NC7000; Nanocyl); usado como recebido;
- EPOCYL 128-05 – um *master batch* de DGEBA contendo 6% NTCPM (NC7000; Nanocyl);
- Líquido iônico – tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (Sigma-Aldrich); usado como recebido;
- Acetona P.A. (VETEC); usado como recebido;
- Poliéteramina (JEFFAMINE D-230; HUNTSMAN); seca a vácuo em temperatura de 70ºC durante 2 horas.

4.3 Métodos

4.3.1 Síntese do RE.PBLNCO

A modificação da resina epóxi (RE) com o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) foi realizada com base na metodologia proposta por Barcia (2002) e envolveu 2 etapas, conforme esquematizado na Figura 15. A primeira etapa consistiu da reação entre o PBLH e o di-isocianato de tolueno (TDI) por 1 hora a 60ºC, com agitação mecânica e sob atmosfera de nitrogênio, com o objetivo de substituir os grupamentos hidroxilas terminais do PBLH por grupamentos

isocianatos (NCO) e, assim, produzir o polibutadieno líquido com grupos isocianatos terminais (PBLNCO). O PBLNCO obtido nessa etapa foi submetido à análise potenciométrica para determinar o teor de grupamentos NCO livres. Na segunda etapa a RE foi modificada com 10 phr de PBLNCO sob atmosfera de nitrogênio e com auxílio do catalisador dibutil dilaurato de estanho (DBTL) para a produção do RE.PBLNCO, um copolímero em bloco resina epóxi-borracha líquida-resina epóxi. A reação foi acompanhada por análise potenciométrica até todo grupamento isocianato do PBLNCO ter sido consumido. O produto obtido foi submetido a aquecimento sob vácuo a 70ºC para retirada de bolhas de ar. A confirmação da modificação foi realizada por FTIR da RE e do RE.PBLNCO.

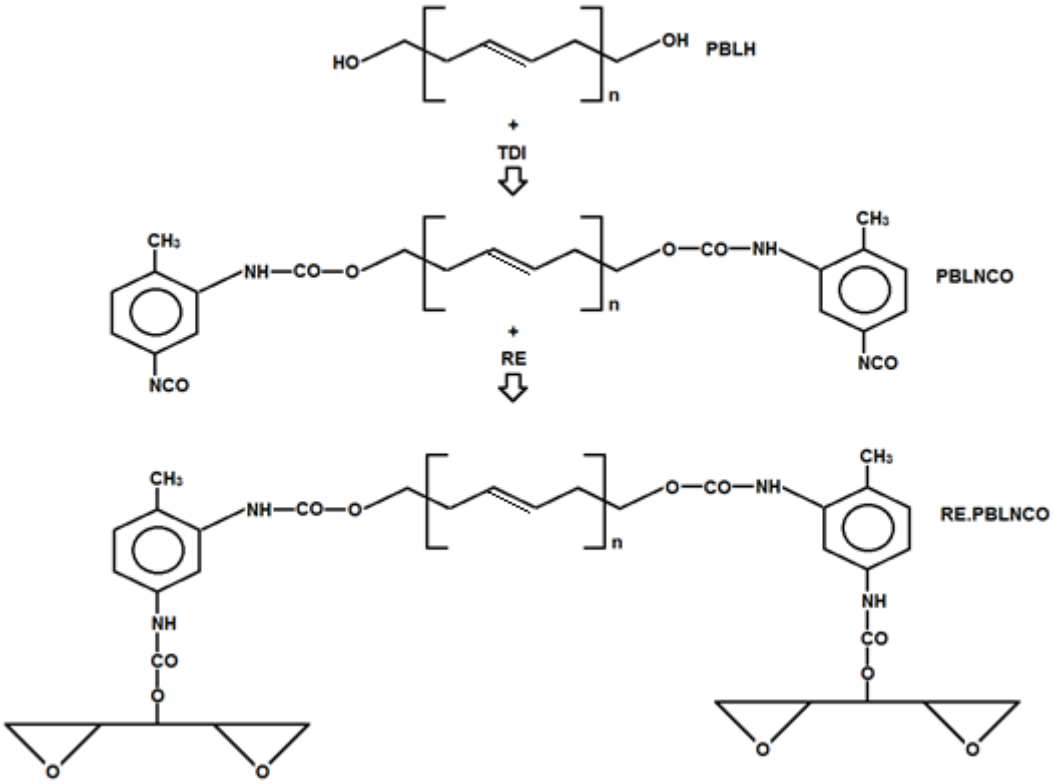


Figura 15. Esquema de síntese do RE.PBLNCO.

4.3.2 Análise potenciométrica

Na primeira etapa da síntese do RE.PBLNCO, o teor de grupos isocianatos livres do PBLNCO foi determinado por análise potenciométrica, usando um titulador potenciométrico (Titrando 904, Metrohm – Figura 16). Nessa análise, colocou-se uma pequena alíquota de PBLNCO para reagir com dibutilamina. O excesso de

dibutilamina foi determinado por titulação com solução etanólica de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol/L. A partir desse resultado, foi determinado o teor de grupamentos NCO livres.

Na segunda etapa da síntese, o PBLNCO reagiu com resina epóxi até o consumo total dos grupamentos isocianato. Esse consumo foi acompanhado por análise potenciométrica, seguindo o mesmo procedimento descrito acima.

Figura 16. Titulador potenciométrico (Titrando 904, Metrohm)

4.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Para acompanhar e certificar o êxito da modificação da resina epóxi com borracha líquida utilizou-se o equipamento Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer da Thermo Scientific. A leitura foi realizada na faixa 400cm^{-1} a 4000cm^{-1} para a identificação qualitativa dos principais grupos funcionais presentes nas estruturas da RE e do RE.PBLNCO. Para a análise, 1 gota de amostra foi colocada entre duas pastilhas de brometo de potássio (KBr).

4.3.4 Preparação das dispersões de RE e RE.PBLNCO com nanotubos de carbono (NTC)

Foram preparadas dispersões de RE contendo 1 phr de NTC em pó (NTCP), sem e com líquido iônico (LI) nas proporções NTC/LI de 1:5 e 1:10 em massa. A amostra sem líquido iônico (RE/NCTP1) foi preparada misturando manualmente a RE com o NTCP. Em seguida, o sistema resultante foi misturado com acetona,

na proporção RE/acetona de 1:2 em massa, e submetido ao processo de dispersão por sonicação a 135W durante 3 períodos de 10 minutos em banho de gelo intercalados por períodos de 10 minutos de repouso. Após a dispersão dos NTCP, a acetona foi eliminada sob pressão reduzida a uma temperatura de 70ºC. Já na preparação das amostras contendo LI (RE/NTCP1/LI5 e RE/NTCP1/LI10), o NTCP foi misturado com o LI, por 10 minutos, em um gral com auxílio do pistilo. Então, essa mistura foi adicionada à RE. Em seguida, adicionou-se acetona na proporção RE/acetona de 1:2 em massa, o processo de dispersão e a eliminação de acetona foram realizados da mesma maneira que na composição sem LI. A Figura 17 mostra o esquema de preparação das dispersões.

As dispersões de 1 phr de nanotubos de carbono provenientes do *master batch* (NTCMB) em RE foram preparadas com o objetivo de avaliar o efeito da metodologia de dispersão do NTC e da presença de LI nas propriedades das dispersões e dos nanocompósitos obtidos. Inicialmente, o *master batch* foi diluído com resina epóxi até alcançar o teor de 1 phr de NTCMB. Em seguida, foram adicionados 5 e 10 phr de LI nas amostras RE/NTCMB1/LI5 e RE/NTCMB1/LI10 e acetona na proporção RE/acetona de 1:2 em massa. Após a adição de todos os componentes, os sistemas foram submetidos ao processo de sonicação a 135W durante 3 períodos de 10 minutos em banho de gelo intercalados por períodos de 10 minutos de repouso. Após a dispersão do NTCMB, a acetona foi eliminada sob pressão reduzida a uma temperatura de 70ºC. A Figura 18 apresenta o esquema de preparação dessas dispersões.

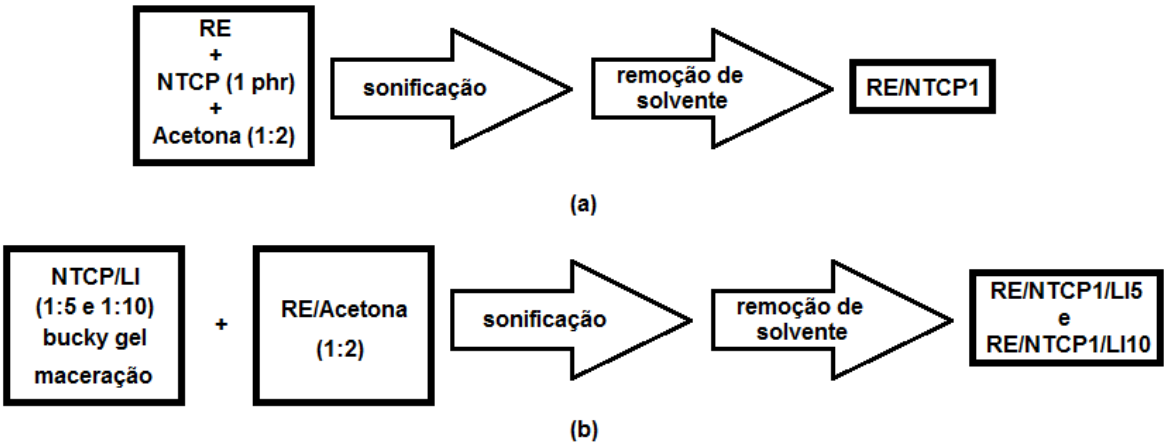


Figura 17. Esquema de preparação das dispersões de resina epóxi com 1,0 phr de NTCP (a) sem e (b) com LI nas proporções de NTCP/LI (1:5 e 1:10 em massa)

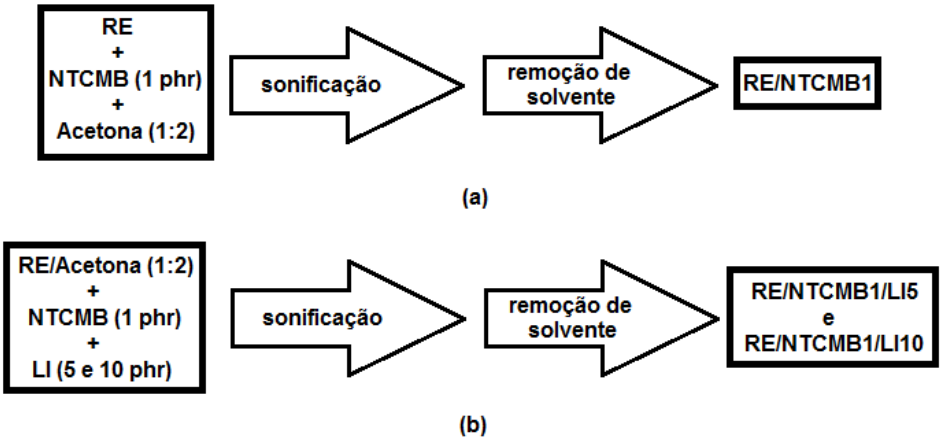


Figura 18. Esquema de preparação das dispersões de resina epóxi com 1,0 phr de NTCMB (a) sem e (b) com LI nas proporções de NTCMB/LI (1:5 e 1:10 em massa)

As dispersões de RE.PBLNCO, contendo 0,5; 1,0 e 1,5 phr de NTCMB sem LI (RE.PBLNCO/NTCMB0,5; RE.PBLNCO/NTCMB1,0 e RE.PBLNCO/NTCMB1,5) e com LI na proporção NTCMB/LI de 1:5 em massa (RE.PBLNCO/NTCMB0,5/LI2.5; RE.PBLNCO/NTCMB1,0/LI5,0 e RE.PBLNCO/NTCMB1,5/LI7,5), foram preparadas para avaliar o efeito do teor de NTC e da presença de LI nas propriedades das dispersões e dos nanocompósitos obtidos. Inicialmente, o *master batch* foi diluído com o copolímero RE.PBLNCO até alcançar os teores de NTCMB mencionados acima. Em seguida, foi adicionado LI e acetona, na proporção RE/acetona de 1:2 em massa, em todas as amostras. Após a adição de todos os componentes, os sistemas foram submetidos ao processo de dispersão por sonicação a 135W

durante 3 períodos de 10 minutos em banho de gelo intercalados por períodos de 10 minutos de repouso. Em seguida, a acetona foi eliminada sob pressão reduzida a uma temperatura de 70ºC. A Figura 19 apresenta o esquema de preparação das dispersões contendo 1,0 phr de NTCMB.

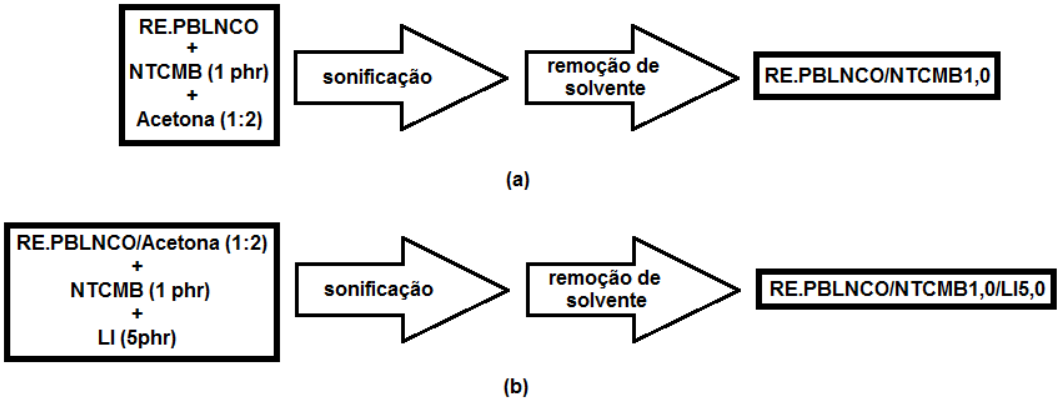


Figura 19. Esquema de preparação das dispersões de RE.PBLNCO com 1,0 phr de NTCMB (a) sem e (b) com LI na proporção de NTC/LI (1:5 em massa).

Todas as composições mencionadas acima foram misturadas com 32 phr do agente de cura, Jeffamine D-230, de acordo com o fornecedor e curadas a 25ºC por 24h e 125ºC por 3 horas. Esse protocolo de cura foi escolhido para promover um processo de cura inicial em temperatura ambiente que facilitou a preparação das juntas adesivas.

4.3.5 Microscopia óptica (MO)

A microscopia óptica das amostras não curadas foi realizada para avaliar o efeito do LI e da metodologia de dispersão dos NTCP e NTCMB nas matrizes (RE e RE.PBLNCO). Uma pequena porção das amostras foi colocada em lâminas de vidro. Em seguida, uma lamínula de vidro foi colocada em cima das amostras com o objetivo de espalhá-las. As micrografias foram obtidas em um microscópio óptico Olympus modelo BX50 com luz polarizada.

4.3.6 Análise reológica

As amostras não curadas foram submetidas à análise reológica para avaliar o efeito da modificação da resina com borracha líquida, da metodologia de dispersão e teor de NTC e do LI na viscosidade complexa e nos módulos de armazenamento e de perda. As análises foram realizadas usando um reômetro compacto modular, MCR-302 da Anton Paar (Figura 20), com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro, com distância de 0,5 mm entre as placas. As medidas foram feitas em um modo oscilatório a uma amplitude de 1% para garantir o regime de viscoelasticidade linear e a uma faixa de frequência de 0,01 a 100Hz.

Os tempos de gelificação também foram determinados por análise reológica, no instante em que o módulo de armazenamento se igualou ao módulo de perda. Os testes foram realizados com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro, com distância entre placas de 0,5 mm, amplitude de 1%, frequência de 1Hz e temperatura de 80ºC.

Figura 20. Reômetro compacto modular MCR-302 (Anton Paar)

4.3.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Por calorimetria diferencial de varredura (DSC), foi avaliada a influência da metodologia de dispersão e teor de NTC, do LI e da modificação da RE com borracha líquida nas temperaturas máxima e inicial de cura e o calor liberado no processo de cura. As medidas foram realizadas usando um equipamento modelo DSC 204F1 da Netzsch Leading Thermal Analysis (Figura 21). A quantidade de amostra empregada foi entre 7 e 9 mg. As condições de análise foram:

- Aquecimento de – 50 até 270ºC com taxa de aquecimento de 10ºC.min^{-1} com fluxo de nitrogênio;
- Resfriamento até 20ºC com taxa de 30ºC.min^{-1};
- Aquecimento até 150ºC com taxa de aquecimento de 10ºC.min^{-1}.

Figura 21. DSC 204F1 (Netzsch Leading Thermal Analysis)

4.3.8 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão das amostras após a cura foi empregada para avaliar o efeito do LI e da metodologia de dispersão dos NTCP e NTCMB nas matrizes (RE e RE.PBLNCO). Foi utilizado um equipamento Tecnai Spirit da FEI Company, operando em 120 kV. As amostras foram cortadas usando um ultramicrótomo equipado com uma faca de diamante, para obter amostras com espessuras de 80nm.

4.3.9 Análise dinâmico – mecânica (DMA)

As medidas das propriedades dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos foram realizadas em equipamento Q-800 TA Instruments (Figura 22) para avaliar o efeito da modificação da RE com PBLNCO, da metodologia de dispersão e teor de NTC e do LI. As curvas de módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de amortecimento (tan δ) foram obtidas em uma faixa de temperatura de 25 a 200 °C, utilizando uma frequência de 1Hz e taxa de aquecimento de 3°C/min. As dimensões dos corpos de prova utilizados para os ensaios foram de aproximadamente 35 x 12 x 3,2 mm. A garra utilizada foi a do tipo flexão em dois pontos (*single cantilever*), fixando a deformação em 0,1 %.

As densidades de ligações cruzadas foram estimadas pelos módulos de armazenamento na região de borracha, de acordo com a equação 1 (SALAM et al., 2004):

Densidade de ligações cruzadas = $(E'_{rb})/RT$ equação 1

Em que E'_{rb} é o módulo de armazenamento na região de borracha, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em Kelvin, correspondente a T_g+30ºC.

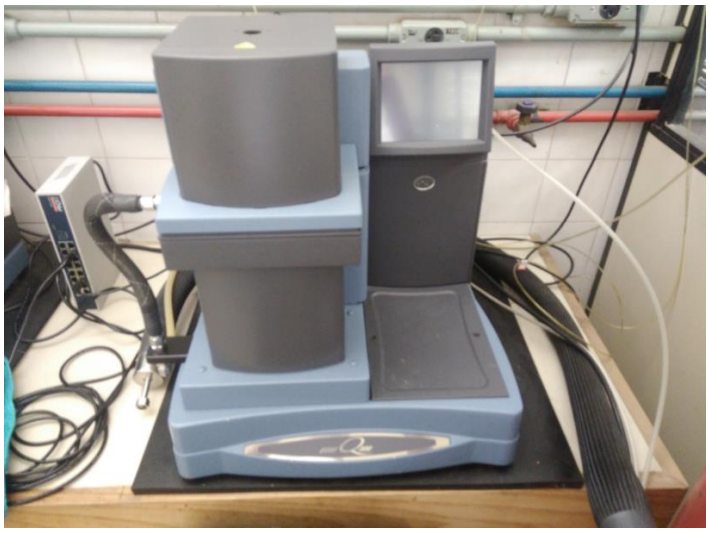


Figura 22. Analisador dinâmico-mecâmico (Q-800 TA Instruments)

4.3.10 Condutividade térmica

A condutividade térmica (K) foi calculada pela equação 2 (SANTOS et al., 2003).

$$K = \alpha.\rho.C_p \quad \text{Equação 2}$$

em que α é a difusidade térmica (mm^2/s) ρ é a densidade (g/cm^3) e C_p é o calor específico (J/g.K).

A difusidade térmica foi determinada a 25ºC no equipamento Nano Flash LFA 447 da Netzsch equipado com lâmpada de xenônio. DSC foi técnica empregada para calcular o calor específico e um picnômetro da MicroMetrics, modelo AccuPyc II 1340 foi utilizado para determinar a densidade das amostras a temperatura ambiente com gás hélio.

4.3.11 Condutividade elétrica AC

As medidas de condutividade elétrica AC foram realizadas com um analisador de impedância da Solartron, modelo SI 1260, conectado a uma interface dielétrica da Solartron, modelo 1296 (Figura 23), a temperatura ambiente, em uma faixa de frequência de 0,1 a 10^6 Hz com oscilação de voltagem de 0,5V e com eletrodos de 25 mm de diâmetro. As amostras apresentaram espessuras de aproximadamente 1 mm e foram revestidas com uma fina camada de ouro para melhorar o contato.

Figura 23. Analisador de impedância da (Solartron – modelo SI 1260) e interface dielétrica (Solartron – modelo 1296)

4.3.12 Ensaio de adesão

O ensaio de cisalhamento por tração foi utilizado para a determinação da resistência de junções adesivas por sobreposição simples de chapas de aço com espessura aproximadamente de 2,0mm e foi realizado em um equipamento INSTRON 5582, com célula de carga de 10kN e velocidade de 1mm/minuto. As placas de aço do substrato foram lavadas com detergente e acetona. Em seguida, foram submetidas a jateamento com granalha de aço para a preparação da área de colagem. As dimensões das placas do substrato (Figura 24) foram 190 mm de comprimento, 25,4 mm de largura e o comprimento de sobreposição foi de 12,1 mm. O processo de cura empregado foi de 24h em temperatura ambiente e 3 horas a uma temperatura de 125ºC com uma pressão de 0,20-0,30 MPa. Após a cura, os adesivos apresentaram uma espessura entre 100-150µm e os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de cisalhamento com 5 réplicas de cada composição, para avaliar a influência da modificação da RE com PBLNCO, da metodologia de dispersão e teor NTC e do LI na tensão média de ruptura, carga máxima e tenacidade, que foi estimada pela área sob a curva tensão *versus* deformação (BARCIA et al., 2004). Os corpos de prova foram presos no dispositivo de fixação do equipamento com um comprimento de 25,4mm.

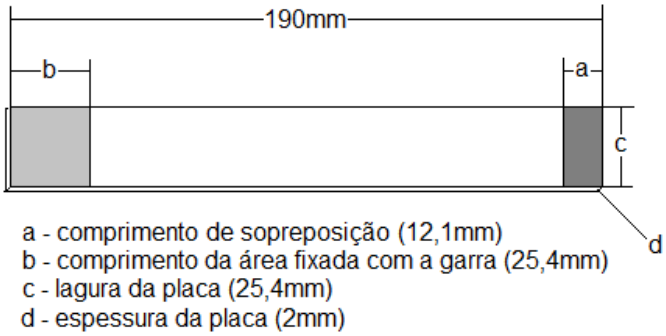


Figura 24. Dimensões das placas de aço.

5 Resultados e discussão

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados da influência da metodologia de dispersão do NTC (*master batch* ou pó) e do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (bmim.BF_4) nas propriedades reológicas das dispersões, no processo de cura, nas propriedades dinâmico-mecânicas, elétricas, térmicas e na resistência ao cisalhamento de nanocompósitos à base de RE. Além disso, também serão expostas e debatidas a influência da modificação da RE com polibutadieno líquido contendo grupos isocianatos terminais (PBLNCO) e da adição do NTCMB e do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio nas propriedades reológicas das dispersões, no comportamento do processo de cura, nas propriedades dinâmico-mecânicas, elétricas, térmicas e na resistência ao cisalhamento de nanocompósitos à base de RE modificada (RE.PBLNCO).

5.1 Preparação de nanocompósitos RE/NTC

Nesta seção do trabalho foi investigado o efeito da metodologia de dispersão do NTC (*master batch* e pó) nas propriedades reológicas e morfológicas das dispersões de RE contendo 1 phr de NTC e nas propriedades dinâmico-mecânicas, térmicas, elétricas e resistência ao cisalhamento dos nanocompósitos obtidos. Além disso, o efeito da adição de 5 e 10 phr de líquido iônico nas principais propriedades da resina epóxi e dos nanocompósitos também foi avaliado usando tetrafluoroborato de 1-butl-3-metilimidazólio, que já foi citado por contribuir no processo de desaglomeração de NTC (FUKUSHIMA et al., 2003; WANG et al., 2008) e ajudar no processo de dispersão em resina epóxi (HAMEED et al., 2013; PEREIRA e SOARES, 2016; SOARES et al., 2016).

5.1.1 Propriedades reológicas

Como a adição de cargas pode afetar a viscosidade de nanocompósitos e dificultar as condições de processamento de um sistema, a análise reológica de dispersões torna-se uma importante ferramenta para avaliar a processabilidade

do material e para fornecer algumas informações sobre a dispersão da carga. Além disso, o comportamento reológico de nanocompósitos também pode ser usado para estimar algumas propriedades microestrutural e física de materiais (KASGOZ et al., 2014; PATTI et al., 2016). Os resultados deste trabalho foram analisados em termos da viscosidade complexa e dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G''). A Figura 25 ilustra a viscosidade complexa *versus* frequência para as dispersões RE/NTC em função da metodologia de dispersão do NTC e da adição de 5phr de LI. Conforme esperado, a adição de NTC proporcionou um aumento na viscosidade em relação à resina epóxi pura. Esse resultado pode ser atribuído à perturbação do fluxo normal do polímero e diminuição da mobilidade da cadeia polimérica proporcionadas pela adição da carga. Pereira (2014) também observou um aumento da viscosidade complexa para a dispersão de 1 phr de NTCP em resina epóxi curada com anidrido. As dispersões preparadas a partir da diluição do *master batch* (RE/NTCMB1 e RE/NTCMB1/LI5) apresentaram um comportamento Newtoniano, em que a viscosidade é independente da frequência. Já as dispersões preparadas a partir do NTC em pó (RE/NTCP1 e RE/NTCP1/LI5) exibiram um significante aumento da viscosidade na região de baixa frequência e um efeito de *shear thinning*, em que a viscosidade diminuiu com o aumento da frequência. Esse comportamento é bem conhecido na literatura para sistemas carregados com nanopartículas (KOTSILKOVA et al., 2004) e pode ser atribuído à formação de uma estrutura tridimensional de NTC dentro da matriz epoxídica, que é destruída com o aumento da frequência. Tal estrutura tridimensional não foi formada nas dispersões preparadas a partir da diluição do *master batch* devido ao maior grau de dispersão dos NTCMB na matriz epóxi.

A presença do LI não exerceu grande influência na viscosidade complexa da RE e da dispersão preparada com NTCMB (RE/NTCMB1/LI5), mas proporcionou um pequeno decréscimo da viscosidade complexa da dispersão preparada com CNTP (RE/NTCP1/LI5), que pode ser relacionado ao efeito lubrificante do LI (MINAMI, 2009; BERMÚDEZ et al., 2011; CARRIÓN et al., 2011; ZHAO et al., 2012; PEREIRA e SOARES, 2016) associado à presença desse componente na superfície dos NTC, o que facilita o deslizamento de cadeias umas sobre as outras.

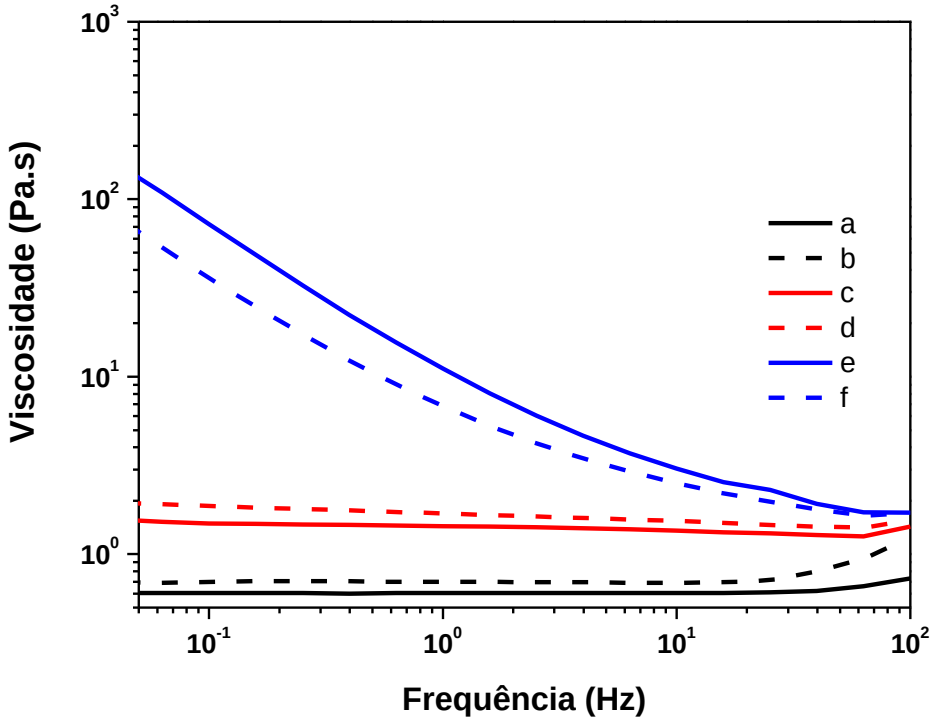
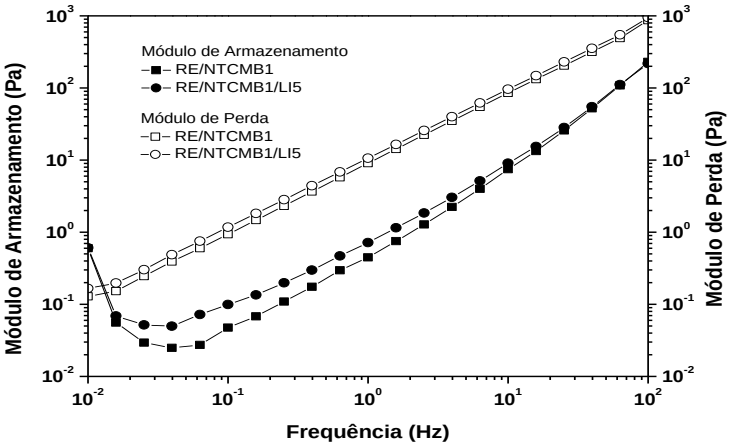


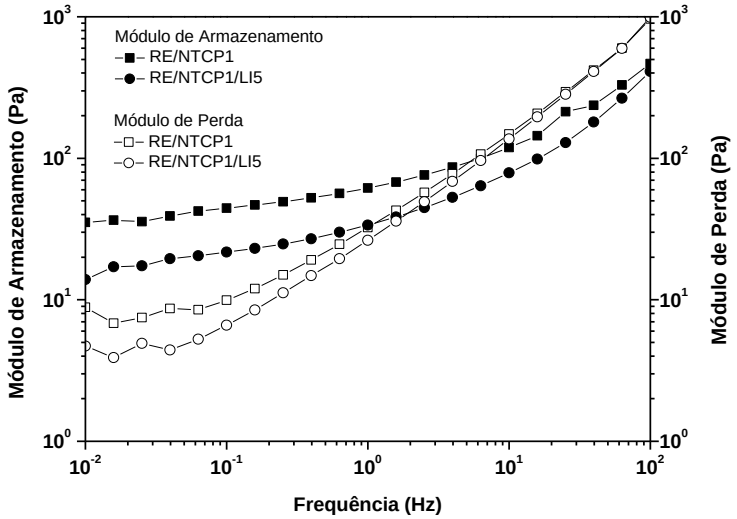
Figura 25. Viscosidade complexa *versus* frequência para dispersões RE/NTC, (a) RE pura; (b) RE/LI5; (c) RE/NTCMB1; (d) RE/NTCMB1/LI5; (e) RE/NTCP1; (f) RE/NTCP1/LI5.

A Figura 26 compara a dependência de G' e G" com a frequência para as dispersões estudadas neste trabalho. As dispersões preparadas a partir da diluição do *master batch* apresentaram valores de G">G' para toda região de frequência investigada, caracterizando um comportamento tipo-líquido. Por outro lado, as dispersões preparadas com NTC em pó exibiram um comportamento diferente. A dependência do G' com a frequência diminuiu significativamente na região de baixa frequência, indicando a formação de uma rede física de cargas baseadas em interconexões carga-carga e carga-matriz (KASGOZ et al., 2014; PATTI et al., 2016). Além disso, nessa região de frequência, as amostras apresentaram G'>G", indicando um comportamento típico de pseudo sólido, que confirmou a presença de uma rede física de NTC e a interação carga-matriz, como também foi observado em outros sistemas RE/NTC na literatura (CHAPARTEGUI et al., 2012). Para as dispersões contendo NTC em pó, o LI exerceu um efeito lubrificante, em que os valores de G' e G" foram menores do que aqueles observados para as dispersões sem LI. Em ambos os casos

(RE/NTCP1 e RE/NTCP1/LI5), os valores de G' e G" aumentaram com a frequência e, em uma frequência específica (f_c), ocorreu o cruzamento das curvas G' e G", que caracterizou uma transição de sólido para líquido (CHAPARTEGUI et al., 2012; ALVES et al., 2017). Essa transição ocorreu em 6,3 Hz e 1,58 Hz para as dispersões RE/NTCP1 e RE/NTCP1/LI5, respectivamente, sugerindo que o LI atuou como lubrificante e auxiliou na destruição do emaranhamento de NTC. Em suma, o uso do NTCMB resultou em dispersões com baixas viscosidades complexas, módulos de armazenamento e perda devido ao maior grau de dispersão dos NTC, que diminuiu a possibilidade de formação de uma estrutura tridimensional dos NTC na matriz epóxi.



(a)

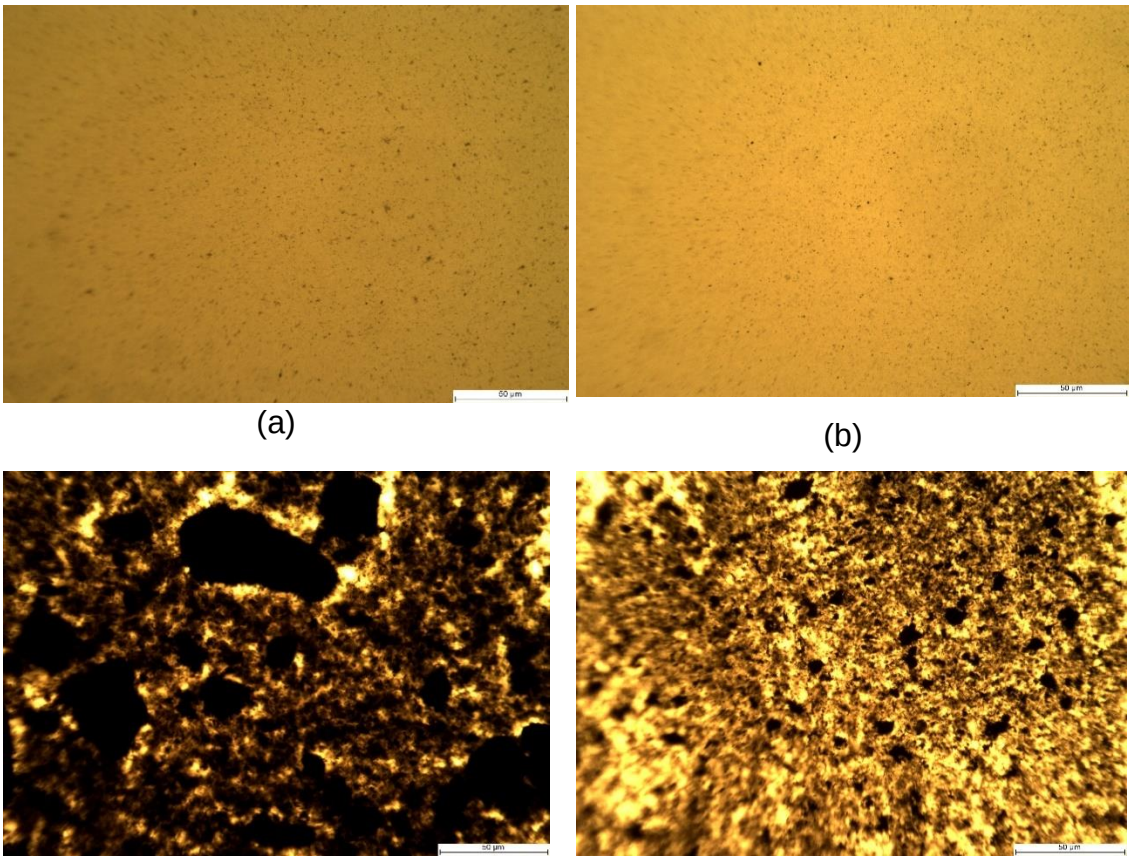


(b)

Figura 26. Módulo de armazenamento e módulo de perda *versus* frequência para as dispersões (a) RE/NTCMB1 e RE/NTCMB1/LI5 e (b) RE/NTCP1 e RE/NTCP1/LI5.

5.1.2 Morfologia

As micrografias ópticas (MO) e de transmissão eletrônica (TEM) dos sistemas RE/NTC estão ilustradas nas Figuras 27, 28 e 29, em função da metodologia de dispersão do NTC e da presença de LI. Essas micrografias exibiram claramente uma melhor dispersão dos sistemas preparados a partir da diluição do *master batch* (RE/NTCMB1). As dispersões preparadas com o NTC em pó (RE/NCTP1) apresentaram vários aglomerados de carga, que contribuíram para o aumento da viscosidade das dispersões correspondentes, como já foi discutido anteriormente. O efeito do LI na dispersão dos NTC também foi avaliado por microscopia. Em ambos os sistemas (RE/NCTMB1/LI5 e RE/NTCP1/LI5), a presença de LI promoveu uma melhor dispersão do NTC. Porém, esse efeito foi mais pronunciado para os sistemas preparados com o NTC em pó, onde ocorreu uma grande redução da quantidade de aglomerados.



(a) (b) (c) (d)

Figura 27. Micrografias ópticas das dispersões (a) RE/NCTMB1, (b) RE/NTCMB1/LI5, (c) RE/NTCP1 e (d) RE/NTCP1/LI5 com um aumento de 10 vezes.

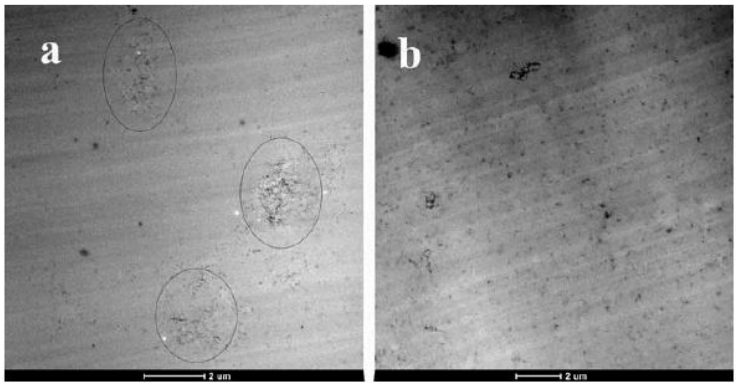


Figura 28. Micrografias de transmissão eletrônica dos nanocompósitos (a) RE/NCTP1, (b) RE/NTCMB1

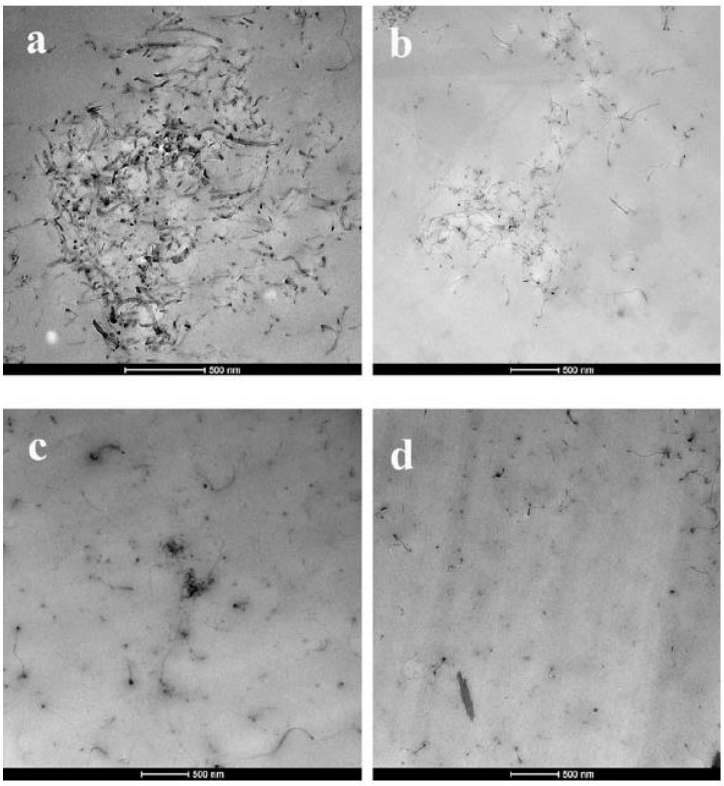


Figura 29. Micrografias de transmissão eletrônica dos nanocompósitos (a) RE/NCTP1; (b) RE/NCTP1/LI5; (c) RE/NTCMB1 e (d) RE/NTCMB1/LI5.

5.1.3 Efeito do NTC e do LI no processo de cura

Tanto o efeito da metodologia de dispersão dos NTC quanto o da presença de LI no processo de cura da RE foram avaliados por DSC e reometria e os resultados dessas análises estão apresentados na Tabela 3. A análise de DSC

foi realizada no modo dinâmico, com uma taxa de aquecimento de 10ºC/mim, para determinar as temperaturas inicial e máxima de cura e o calor liberado durante as reações de reticulação (ΔH). Os valores do calor liberado durante o processo de cura foram determinados pela área do pico exotérmico, que aparece durante a primeira etapa de aquecimento. A análise reológica ocorreu no modo isotérmico a uma temperatura de 80ºC, usando medidas de fluxo de cisalhamento oscilatório, e foi realizada para determinar o tempo de gelificação, que foi acompanhado por um aumento progressivo da conectividade no interior da rede polimérica. Um dos critérios para detecção do ponto de gelificação é o momento no qual o módulo de armazenamento se iguala ao módulo de perda em uma determinada frequência, ou seja, o momento no qual o caráter elástico predomina em relação ao caráter viscoso do sistema.

O nanocompósito RE/NTCP1 apresentou uma temperatura máxima de cura similar à da RE. Por outro lado, o nanocompósito preparado a partir da diluição do *master batch* (RE/NTCMB1) exibiu menores temperaturas inicial e máxima de cura. Esse comportamento pode ser explicado pela melhor dispersão dos NTC na forma de *master batch*, como também foi observado por MO, TEM e pela análise reológica das dispersões. Alguns autores atribuem esse decréscimo à presença de impurezas presentes no NTC (SANES et al., 2016) e à atuação do NTC como catalisador do processo de cura devido aos elétrons π presentes na superfície dos mesmos (WANG et al., 2012; CUI et al., 2013; JAHAN et al., 2013). Dessa maneira, a participação dos NTC no processo será mais pronunciada quanto melhor for a dispersão (CIVIDANES et al., 2014). Como também observado por Naik et al. (2014) e Soares et al. (2014), a presença de LI promoveu uma aceleração adicional no processo de cura tanto da RE quanto dos nanocompósitos, que pode ser atribuída à melhor dispersão da carga e à ação do LI como agente cura. Apesar do efeito de aceleração do NTC no processo de cura, os valores de ΔH foram menores do que a resina epóxi pura. Esse fenômeno foi mais pronunciado nas amostras preparadas com *master batch* (RE/NTCMB1/LI5) e também foi reportado por outros autores (TAO et al., 2006), que sugeriram um efeito de impedimento dos NTC na mobilidade das cadeias da resina epóxi, devido à sua elevada área superficial, que dificulta a

ocorrência do processo de cura. Como afirmado por Jahan et al. (2013), esse efeito é mais importante quanto melhor disperso estiverem os NTC.

Os efeitos de aceleração dos NTC também foram confirmados por medidas reológicas. A presença de NTC diminuiu o tempo de gelificação e esse decréscimo foi mais pronunciado para as amostras preparadas com *master batch*. A presença de LI também resultou em um decréscimo adicional do tempo de gelificação. Esse comportamento pode ser atribuído à melhor dispersão dos NTC proporcionada pela presença de líquido iônico e também ao efeito de aceleração inerente do LI no processo de cura. A adição de LI à RE acelerou o processo de cura conforme observado pela diminuição das temperaturas inicial e máxima de cura e pelo decréscimo do tempo de gelificação verificado por análise reológica.

Tabela 3. Comportamento de cura de nanocompósitos de RE/NTC.

RE (phr)	**NTC (phr)**	**LI (phr)**	**Temperatura inicial de cura por DSC (°C)**		**Temperatura máxima de cura por DSC (°C)**		**ΔH por DSC (J/g)**		**Tempo de gelificação por reologia (min)**	
			A	B	A	B	A	B	A	B
100	0	0	87		129		414		33	
100	0	5	82		117		281		17	
100	0	10	81		112		149		18	
100	1	0	84	83	128	126	408	398	32	27
100	1	5	79	73	123	116	373	381	25	23
100	1	10	73	70	111	111	251	243	23	24

A = NTCP; B = NTCMB.

5.1.4 Análise dinâmico-mecânica

As propriedades dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos RE/NTC estão comparadas com a RE na Figura 30, em termos de módulo de armazenamento e tan delta. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi estimada pelo valor máximo do pico de tan delta e a densidade de ligações cruzadas foi estimada pelo módulo de armazenamento na região de borracha conforme já relatado anteriormente, cujos os resultados estão apresentados na Tabela 4. Os módulos de armazenamento dos nanocompósitos RE/NTC foram influenciados pela dispersão dos NTC na matriz epoxídica. Os sistemas RE/NTCMB1, RE/NTCMB1/LI5 e RE/NTCMB1/LI10 apresentaram valores de módulo de armazenamento ligeiramente maiores tanto na região vítrea quanto na região de borracha em comparação com a RE pura. Esse comportamento confirmou o efeito de reforço do NTCMB nesses nanocompósitos. A maior área superficial alcançada com a dispersão mais eficiente, como também observada por MO e TEM, contribuiu para uma maior interação entre os NTC e a matriz epóxi, justificando os resultados obtidos. Esse fenômeno também explica o aumento da T_g para a amostra RE/NTCMB1 em relação à RE pura.

Ao contrário do observado com os nanocompósitos preparados com NTCMB, o nanocompósito RE/NTCP1 apresentou um decréscimo tanto no módulo de armazenamento quanto na T_g. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da aglomeração de carga pelo uso de NTC na forma de pó, que reduziu a área interfacial. O decréscimo da T_g pode ser atribuído à redução da densidade de ligações cruzadas e também ao aumento do volume livre dentro dos aglomerados de NTC. Além disso, parte da RE não curada pode estar ocluída dentro dos aglomerados de NTCP contribuindo para um aumento da mobilidade das cadeias e proporcionando um decréscimo tanto do módulo de armazenamento quando da T_g.

O líquido iônico proporcionou um pequeno aumento no módulo de armazenamento dos sistemas preparados com NTCMB (RE/NTCMB1/LI5 e RE/NTCMB1/LI10), mas aumentou consideravelmente o módulo de armazenamento, principalmente na região vítrea, dos nanocompósitos

preparado com NTCP (RE/NTCP1/LI5 e RE/NTCP1/LI10), sugerindo uma forte influência do LI na dispersão dos NTCP, que, segundo proposto por Hammed et al. (2013), proporciona uma interação carga-matriz mais efetiva. A boa interação entre os NTCP e LI através de interações cátion-π e/ou forças de Van der Waals contribuiu para a redução da interação carga-carga e, consequentemente, uma boa dispersão dos NTCP (ZHENG et al., 2015), também pode ser responsável pelo efeito de reforço dos NTCP nos nanocompósitos avaliados.

Em ambos os sistemas, a presença de LI contribuiu para o decréscimo da T_g em relação aos nanocompósitos preparados sem LI. Isto pode ser relacionado à interação do LI, um componente de baixa massa molar, com a superfície dos NTC. Dessa maneira, o LI fica localizado na interface RE-NTC, acarretando em um aumento da mobilidade das cadeias nesse local, que contribuiu para o decréscimo da T_g. Outros autores que usaram LI ou outros surfactantes para auxiliar a dispersão de NTC em RE também observaram resultados similares (CHAPARTEGUI et al., 2012; NAIK et al., 2013).

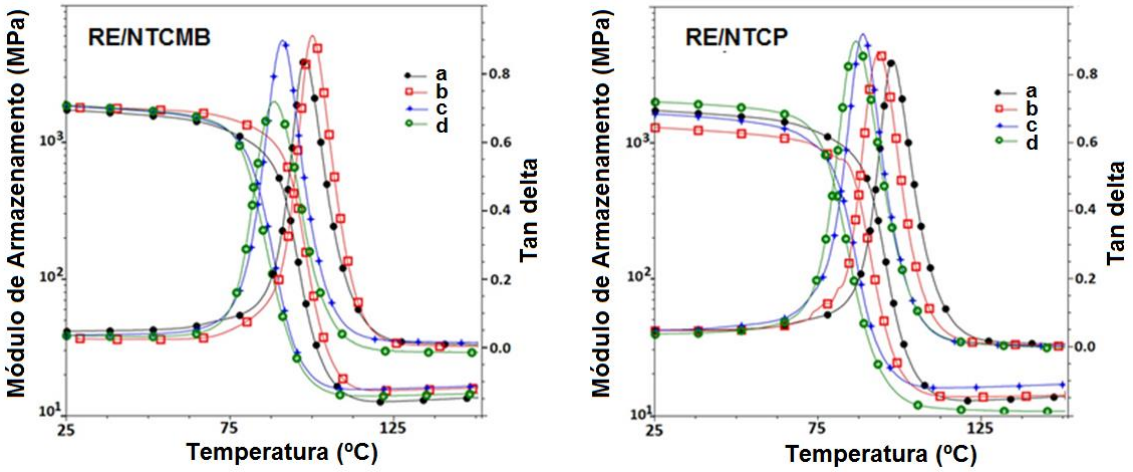


Figura 30. Módulo de armazenamento e tan delta *versus* temperatura da (a) RE pura e nanocompósitos contendo 1 phr NTC e (b) 0; (c) 5 e (d) 10 phr de LI.

A influência do LI nas propriedades dinâmico-mecânicas da RE também foi avaliada com a adição de 5 e 10 phr de LI e os resultados estão ilustrados na Figura 31. A adição do LI à RE resultou em um discreto aumento do módulo de armazenamento na região vítrea, sugerindo um aumento da rigidez e,

consequentemente, uma boa interação entre os componentes, como também foi observado em outros sistemas RE/LI (SOARES et al., 2012). A influência do LI na T_g também foi avaliada e o sistema contendo 5 phr de LI apresentou um decréscimo significante da T_g em relação à resina epóxi pura, indicando uma boa miscibilidade do LI com matriz epóxi. Esse comportamento é confirmado pela transparência da amostra, conforme também ilustrado na Figura 31. Além disso, a baixa massa molar do LI foi outro fator que contribuiu para o decréscimo da T_g da mistura. Ao contrário, o aumento da quantidade de LI resultou em um material opaco, sugerindo uma imiscibilidade e separação de fases, que afetou fortemente o valor da T_g quando comparado com o sistema produzido com 5 phr de LI. Nesse caso, a T_g ficou próxima do valor da resina epóxi pura, confirmando a imiscibilidade da mistura.

Desses resultados, foi possível concluir que o decréscimo da T_g dos nanocompósitos contendo 1 phr de NTC e 10 phr de LI é melhor explicada pela mobilidade das cadeias da resina epóxi na interface do que pela miscibilidade do LI com a matriz epóxi.

Tabela 4. Parâmetros dinâmico-mecânicas de nanocompósitos de RE/NTC.

RE (phr)	**NTC (phr)**	**LI (phr)**	**Tg (°C)**		**Módulo de armazenamento a 35ºC (MPa)**		**Módulo de armazenamento a 150ºC (MPa)**		**Densidade de ligações cruzadas (mol/cm^3)**	
			A	B	A	B	A	B	A	B
100	0	0	98		1697		13,6		4,078	
100	0	5	82		1890		5,8		1,786	
100	0	10	96		1820		15,0		4,350	
100	1	0	93	100	1300	1790	13,9	15,9	4,109	4,617
100	1	5	89	91	1600	1900	16,7	16,5	4,851	4,795
100	1	10	86	89	2000	1930	10,6	14,5	3,398	4,275

A = NTCP; B = NTCMB.

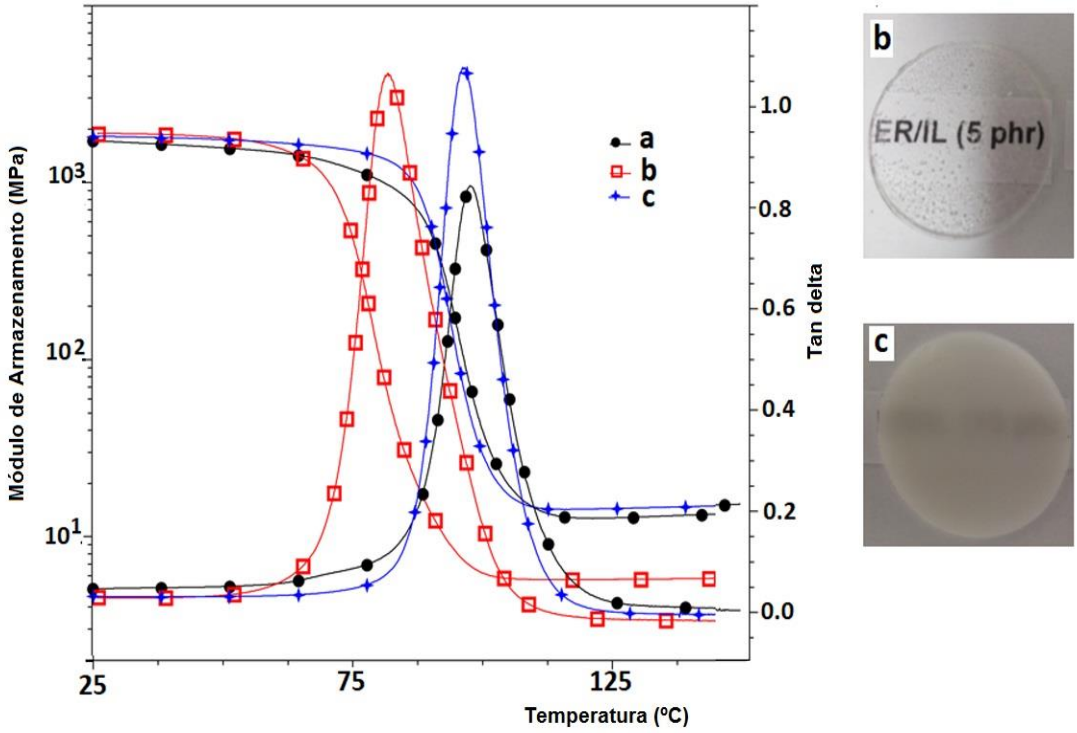


Figura 31. Módulo de armazenamento e tan delta *versus* temperatura da (a) RE pura e nanocompósitos RE/NTC1 com (b) 5 e (c) 10 phr de LI, junto com as fotografias.

5.1.5 Condutividade elétrica AC

As propriedades elétricas de materiais podem ser caracterizadas em termos da quantidade complexa de impedância, admitância, permissividade e módulo (KASGOZ et al., 2014). Os efeitos da metodologia de dispersão do NTC e da presença de LI na condutividade elétrica AC do nanocompósitos de RE/NTC estão apresentados na Figura 32, em função da frequência. A adição de 1 phr de NTC a partir do *master batch* não exerceu nenhuma influência da condutividade, pois tanto a resina epóxi pura quanto o nanocompósito RE/NTCMB1 apresentaram valores de condutividade similares e fortemente dependentes da frequência, que caracteriza um comportamento de material isolante. Esse comportamento está de acordo com a elevada dispersão dos NTCMB observada por MO e TEM, em que nenhum caminho condutor foi formado. Entretanto, para o nanocompósito RE/NTCP1, o valor da condutividade foi significativamente maior (cerca de 10^{-1} S/m) e independente da frequência, que é uma característica típica de um material condutor.

A presença de LI foi de grande importância para o aumento da condutividade do nanocompósito preparado com NTCMB. O valor da condutividade passou de 10^{-12} para 10^{-4} S/m com a adição de 5 phr de LI. Provavelmente, o LI atuou como uma ponte entre os NTC e facilitou o transporte de carga. No caso do nanocompósito RE/NTCP1/LI5, a presença de LI resultou em um desprezível aumento na condutividade, pois o caminho condutor e um considerável valor de condutividade já foram alcançados sem LI. Tanto no nanocompósito RE/NTCMB1 quanto no RE/NTCP1 o aumento do teor de LI não proporcionou mudanças significantes na condutividade.

A fim de investigar o efeito da condutividade iônica do LI na condutividade total dos nanocompósitos, a condutividade AC do sistema RE/LI foi medida em função do teor de LI. A adição de 5 phr de LI resultou em um aumento da condutividade em baixas frequências para cerca de 10^{-8} S/m, mas esse valor foi significativamente menor que o valor encontrado para o nanocompósito RE/NTCMB1/LI5, ´confirmando que o LI interage com a superfície do NTC por meio de de interações cátion-π e/ou interações do tipo forças de Van der Waals. Sendo também ionicamente condutor, o LI atuou como ponte entre os NTC e facilitou o transporte de carga, como também foi sugerido por Zhao et al. (2012) quando estudou sistemas de PMMA/NTC/LI. O aumento do teor de LI na resina epóxi causou um significante decréscimo na condutividade provavelmente devido à separação de fases, conforme a fotografia apresentada na Figura 31.

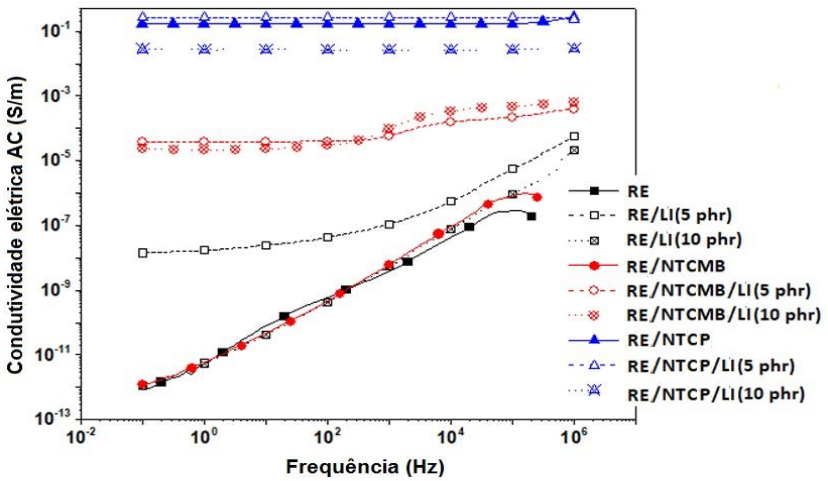


Figura 32. Condutividade elétrica AC *versus* frequência da RE pura e dos nanocompósitos RE/NTCMB e RE/NTCP com diferentes teores de LI.

5.1.6 Condutividade térmica

Geralmente, nanocargas de carbonos são usadas em compósitos poliméricos para melhorar as condutividades térmica e elétrica de polímeros isolantes. Um fenômeno de percolação é observado quando um teor de carga atinge um limiar em que um aumento acentuado da condutividade elétrica é percebido. Entretanto, esse fenômeno não ocorre na avaliação da condutividade térmica. Apenas um aumento linear da condutividade térmica é observado com o aumento do teor de carga (WU et al, 2016). Alguns trabalhos têm mostrado que aglomerados de NTC podem proporcionar baixas condutividades térmicas. Assim, caso um significante aumento na condutividade térmica seja desejado, a dispersão dos NTC na matriz torna-se um fator de extrema importância (GARDEA e LAGOUDAS, 2014). A Tabela 5 apresenta a condutividade térmica dos compósitos desenvolvidos neste trabalho. A adição de 1 phr de NTC melhorou a condutividade térmica cerca de 36% e 93% empregando NTC como *master batch* e em pó, respectivamente. Como o transporte térmico em compósitos poliméricos está relacionado ao mecanismo de condução de fônons, uma rede eficiente bem formada de cargas condutoras na matriz polimérica é essencial para que o transporte térmico ocorra efetivamente. Outros fatores como fração, razão de aspecto, orientação, resistência de contato térmico na região interfacial (WANG et al., 2016), propriedades de condução de calor da carga e nível de dispersão da carga na matriz também afetam a condutividade térmica do compósito (WANG et al., 2015). No caso de NTC bem dispersos, como alcançado usando *master batch*, o aumento da área interfacial criou uma grande resistência interfacial para o fluxo de calor, que reduziu o transporte de fônons. Como o transporte de fônons deve ser mais efetivo entre partículas de NTC, a proximidade dessas partículas deve promover um melhor transporte de fônons, contribuindo assim para um aumento na condutividade térmica. Isso pode ter sido a razão do melhor desempenho dos nanocompósitos preparados com NTC em pó.

A vantagem da funcionalização não covalente é que ela proporciona a dispersão dos NTC sem danificar sua estrutura e alterar suas propriedades elétricas. Embora o LI tenha atuado como um agente dispersante, neste trabalho sua

presença não afetou a condutividade térmica do nanocompósito contendo NTC em pó, mas influenciou negativamente a condutividade térmica dos nanocompósitos com NTC provenientes do *master batch*, pois proporcionou uma interação NTC-matriz mais efetiva. Segundo Gojny et al. (2006), seus resultados comprovaram a exigência de uma fraca adesão interfacial para se obter uma boa condutividade térmica, uma vez que compósitos contendo NTC funcionalizados apresentaram condutividades térmicas relativamente menores em relação aos compósitos com NTC não funcionalizados. A adesão interfacial entre a carga e a matriz influencia a condução de fônons e o comportamento de amortecimento da amplitude vibracional dos fônons na interface. Uma forte interação na interface NTC-epóxi torna o aclopamento entre os NTC, excelentes condutores térmicos, e a matriz epóxi, um pobre condutor, mais intenso e proporciona um amortecimento da amplitude de fônons, que é acompanhado por uma redução da condutividade térmica dos NTC. Ao contrário, uma fraca adesão interfacial reduz o efeito de acoplamento e aumenta a eficiência dos NTC como condutores térmicos em polímeros. Ma et al. (2008) também observaram uma redução na condutividade térmica quando utilizaram NTC funcionalizados em comparação com NTC não funcionalizados.

Tabela 5. Condutividade térmica de nanocompósitos de RE/NTC.

RE (phr)	**NTC (phr)**	**LI (phr)**	**Condutividade térmica (W/mK)**		**Aumento da condutividade térmica (%)**	
			A	B	A	B
100	0	0	0,102		-	
100	1	0	0,197	0,139	93	36
100	1	5	0,198	0,128	94	25

A = NTCP; B = NTCMB.

5.1.7. Ensaio de resistência ao cisalhamento (*Lap Shear*)

As propriedades adesivas dos nanocompósitos de RE/NTC e da RE pura foram investigadas pela análise da resistência ao cisalhamento e os resultados estão apresentados na Tabela 6 e na Figura 33. O nanocompósito RE/NTCMB1 apresentou o melhor resultado, no qual foi observado um aumento de 13% em relação à resina epóxi pura na resistência ao cisalhamento, na carga máxima suportada e na tenacidade. Esse resultado indica que uma melhor dispersão foi alcançada com a utilização do *master batch*. A adição de 1 phr de NTC em pó ocasionou um decréscimo em todas as propriedades em relação à RE pura. Esse comportamento pode ser relacionado à elevada viscosidade desse nanocompósito (RE/NTCP1), conforme observado pela análise reológica das dispersões, que dificultou a ocorrência de uma molhabilidade eficaz do adesivo na superfície do substrato e, dessa forma, resultou em uma fraca aderência. A adição de 5 phr de LI diminuiu todas as propriedades avaliada em relação aos nanocompósitos sem LI. Esse comportamento está associado ao efeito lubrificante do LI que levou à formação de uma interface mais flexível ao redor das superfícies dos NTC.

Tabela 6. Propriedades adesivas dos nanocompósitos RE/NTC.

RE (phr)	**NTC (phr)**	**LI (phr)**	**Resistência ao cisalhamento (MPa)**		**Carga máxima (N)**		**Tenacidade relativa**	
			A	B	A	B	A	B
100	0	0	21,5±0,7		6594±202		1,00	
100	1	0	20,4±1,3	24,3±0,7	6280±307	7458±221	0,20	1,33
100	1	5	14,5±1,3	11,8±1,3	4454±287	3616±269	0,15	0,40

A = NTCP; B = NTCMB.

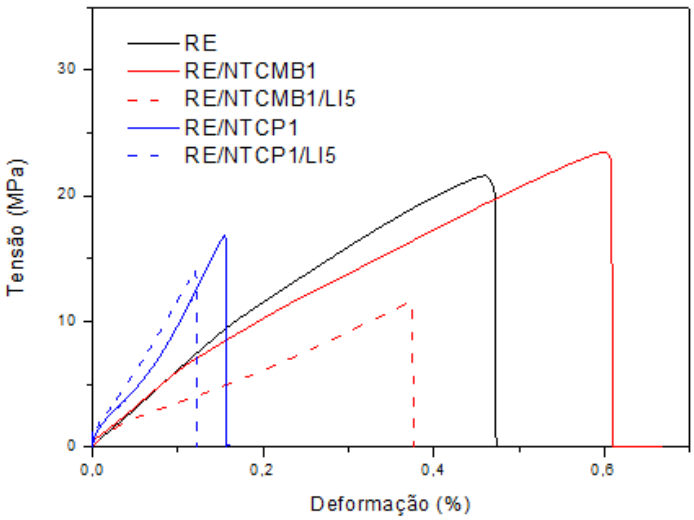


Figura 33. Tensão *versus* deformação da RE e dos nanocompósitos RE/NTCMB e RE/NTCP com e sem líquido iônico em ensaios de cisalhamento com juntas adesivas de sobreposição simples.

O mecanismo de falha pode ser determinado pela análise das superfícies do substrato após o ensaio de resistência ao cisalhamento. Pela análise da Figura 34, observou-se que o mecanismo de falha variou de acordo com a metodologia de dispersão do NTC e com a presença de LI. O nanocompósito contendo NTC na forma de *master batch* (RE/NTCMB1) apresentou um mecanismo de falha misto (adesivo-coesivo), pois resíduos do adesivo foram observados nas faces de ambos os lados do substrato. Já o nanocompósito com NTC em pó (RE/NTCP1) e os nanocompósitos contendo LI (RE/NTCMB1/LI5 e RE/NTP1/LI5) exibiram um mecanismo de falha predominantemente adesivo, pois praticamente todo adesivo ficou aderido a apenas uma face do substrato.

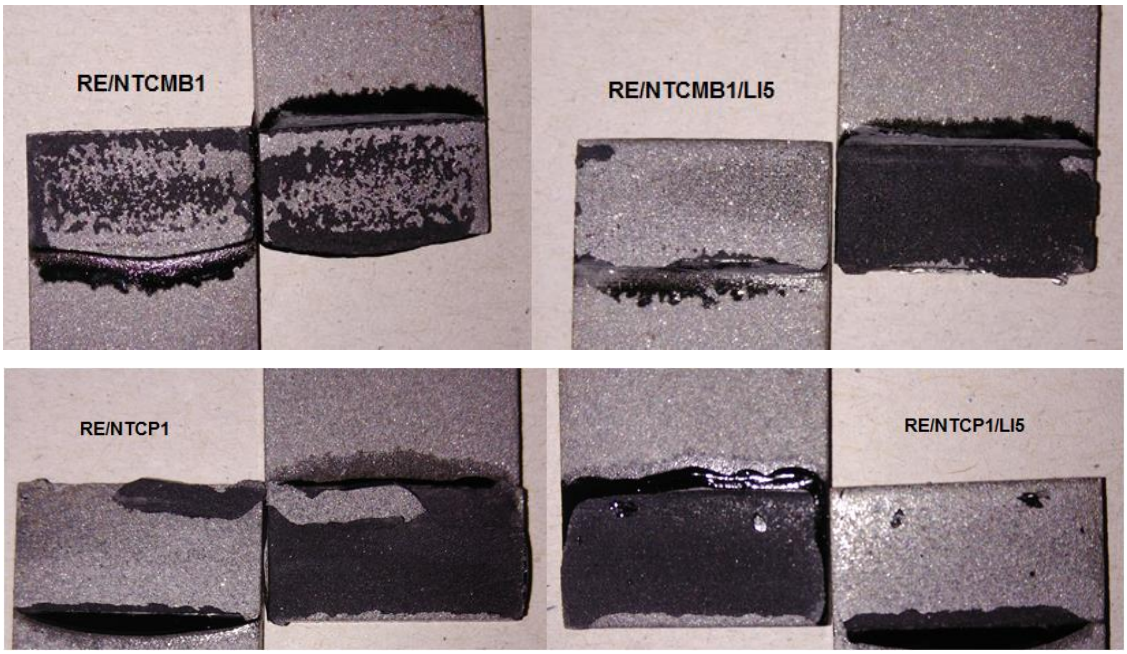


Figura 34. Perfil das superfícies fraturadas dos adesivos à base de resina epóxi.

5.2 Modificação da resina epóxi com polibutadieno líquido contendo grupos isocianatos terminais

A síntese do RE.PBLNCO, que consiste da modificação da RE com PBLNCO com o objetivo de introduzir domínios de borracha na matriz epoxídica e, assim, aumentar a tenacidade do material, foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa ocorreu a inserção de grupos isocianatos terminais no polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) pela reação dessa borracha líquida com di-isocianato tolueno (TDI). Após o término dessa etapa, o teor de aproximadamente 10% de grupamentos isocianato livres foi determinado por análise potenciométrica. Na segunda etapa, 10 phr do PBLNCO produzido anteriormente reagiu com a RE para formar um copolímero em bloco de resina epóxi-borracha líquida-resina epóxi (RE.PBLNCO). Essa etapa ocorreu até que todo grupamento isocianato do PBLNCO tivesse reagido. O consumo total desse grupamento também foi monitorado por análise potenciométrica.

Tanto a RE quanto o RE.PBLNCO foram caracterizados por FT-IR e os respectivos espectros estão apresentados na Figura 35. Conforme também observado por Barcia et al. (2002), o espectro da resina epóxi apresenta uma banda em 3500 cm^{-1}(a) responsável pela deformação axial do grupamento

hidroxila e picos, em 1250(b), 910(c) e 830 cm^{-1}(d), responsáveis pelas deformações axiais simétrica e assimétrica do anel epóxi e deformação simétrica no plano da ligação C – O – C respectivamente. No espectro do RE.PBLNCO nota-se a ausência de uma banda em torno de 2265 cm^{-1}, que é responsável pela inexistência de grupos NCO livres, e a presença das bandas entre 3380 e 3250 cm^{-1}(e) e em 3500 cm^{-1}(a), responsáveis pelas deformações axiais dos grupamentos N-H (uretana) e hidroxila (resina epóxi) respectivamente, além dos picos em 1750(f) e 910 cm^{-1}(c), referente à carbonila de grupamento uretana e ao anel epóxi, respectivamente.

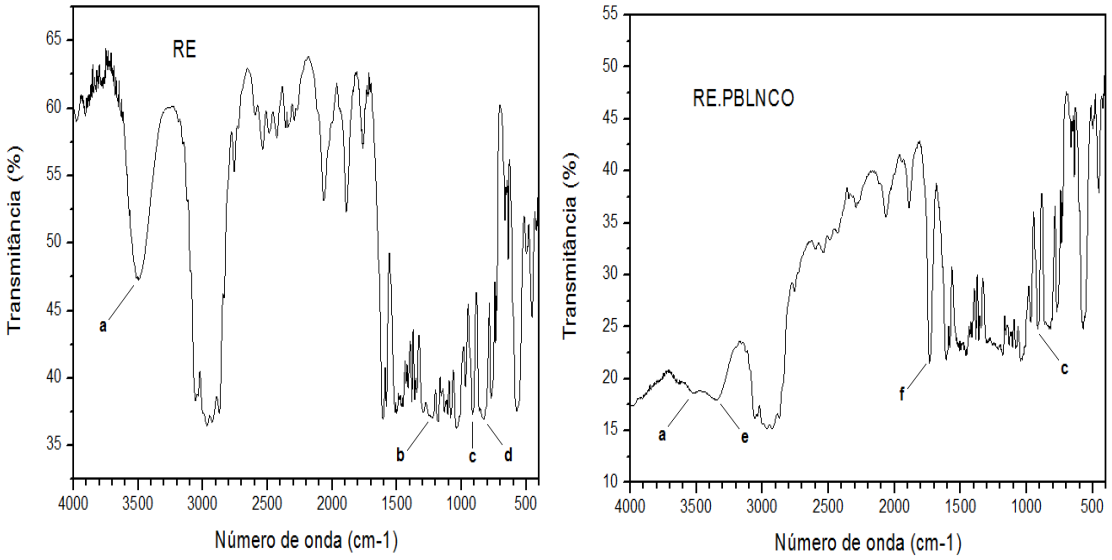
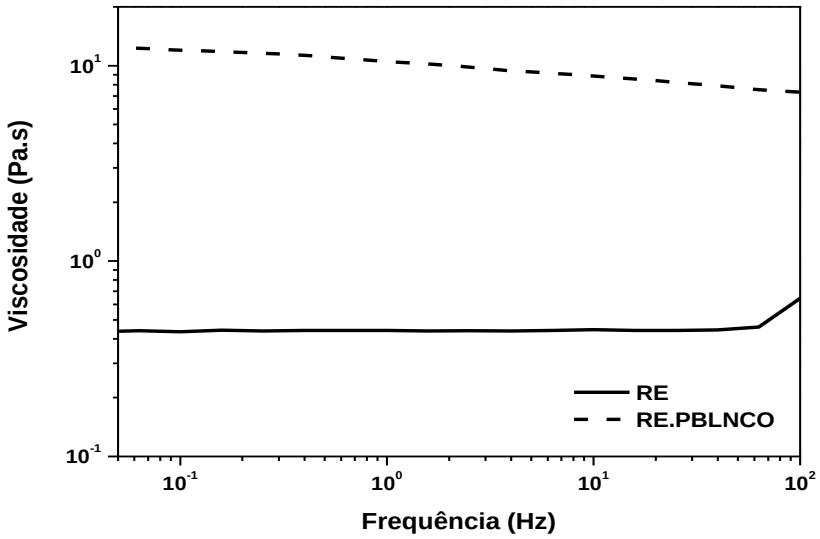


Figura 35. Espectros FT-IR da resina epóxi (RE) e do RE.PBLNCO.

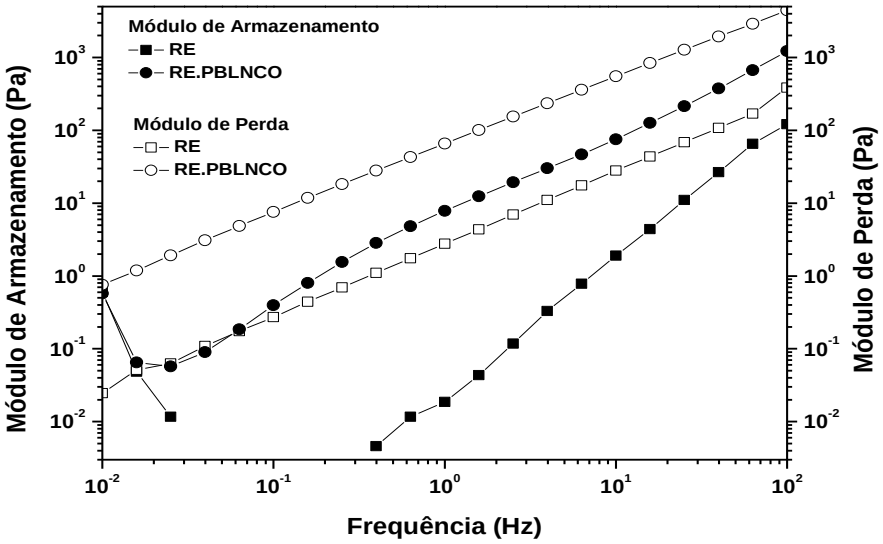
5.2.1 Propriedades reológicas

A análise reológica do pré-polímero de resina epóxi e do RE.PBLNCO foi realizada para verificar a influência da modificação da RE na processabilidade do material. A Figura 36 exibe a dependência da viscosidade complexa (a) e do módulo de armazenamento (b) em função da variação frequência para a RE e RE.PBLNCO. Conforme esperado e reportado anteriormente, modificação da resina epóxi com 10 phr de PBLNCO acarretou na formação de um copolímero em bloco com partículas de borracha covalentemente ligadas à matriz epóxi, proporcionando uma dispersão homogênea das partículas de borracha com dimensões nanométricas (SOARES et al., 2011). A elevada área superficial das

partículas de borrracha e a efetiva adesão interfacial contribuíram para um aumento tanto da viscosidade complexa quanto do módulo de armazenamento. Esses resultados também podem ser associados à presença de ligações N – H dos grupamentos uretanas, que interagem com a resina epóxi por meio de ligações de hidrogênio e restringem a mobilidade das cadeias (SOARES et al., 2008).



(a)



(b)

Figura 36. Viscosidade complexa *versus* (a) módulo de armazenamento e (b) frequência da RE e para o RE.PBLNCO.

5.2.2 Efeito da modificação da RE no processo de cura

Os efeitos da modificação da RE no processo de cura e no tempo necessário para produzir a quantidade mínima de material insolúvel (tempo de gelificação) foram avaliados por calorimetria diferencial de varredura (DSC), no modo dinâmico com taxa de aquecimento de 10ºC/min, e por análise reológica isotérmica a 80ºC, respectivamente. Esses resultados estão apresentados na Tabela 7. Conforme também observado por Calabrese e Valenza (2003) em sistemas de resina epóxi modificada com CTBN, os valores de ΔH mostraram que a modificação da RE com PBLNCO não induziu mudanças significativas no estado final das reações. A temperatura máxima de cura foi determinada pelo ponto máximo do pico exotérmico e o tempo gelificação pelo momento do cruzamento das curvas dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') na análise reológica. Para o RE.PBLNCO, tanto as temperaturas inicial e máxima de cura quanto o tempo gelificação diminuíram. Embora os grupos aminas da Jeffamine D-230 sejam agentes de cura mais efetivos, os grupos uretanas no RE.PBLNCO podem também participar do processo de cura, acelerando a formação de material insolúvel (BARCIA et al., 2002; BARCIA et al. 2003). Além disso, o RE.PBLNCO contém quatro grupos oxiranos por cadeia, enquanto a resina epóxi contém apenas dois. Essa maior quantidade de grupos oxiranos por cadeia no RE.PBLNCO pode também favorecer a formação da rede em um tempo menor (BARCIA et al., 2002).

Tabela 7. Comportamento de cura da RE e RE.PBLNCO.

Amostras	**Temperatura inicial de cura por DSC (°C)**	**Temperatura máxima de cura por DSC (°C)**	**ΔH por DSC (J/g)**	**Tempo gel por reologia (min)**
RE	86	129	414	33
RE.PBLNCO	80	126	422	26

5.2.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A influência da modificação da RE nas propriedades dinâmico-mecânicas foi analisada e os resultados estão apresentados na Figura 37 e na Tabela 8. O módulo de armazenamento na região vítrea não apresentou mudança significativa com a modificação da RE. Entretanto, o módulo de armazenamento na região de borracha apresentou um pequeno aumento, que pode ser associado ao aumento do grau de ligações cruzadas e à ação de reforço promovida pela boa adesão entre as partículas de borracha e a matriz epóxi. A T_g do RE.PBLNCO, estimada pelo ponto máximo do pico tan delta, também apresentou um pequeno aumento em relação à resina epóxi pura, confirmando que as partículas de borracha não estão dissolvidas na matriz epóxi, mas bem dispersas em dimensões nanométricas. Comportamento similar foi observado para RE.PBLNCO curado com trietiltetramina (SOARES et al., 2011).

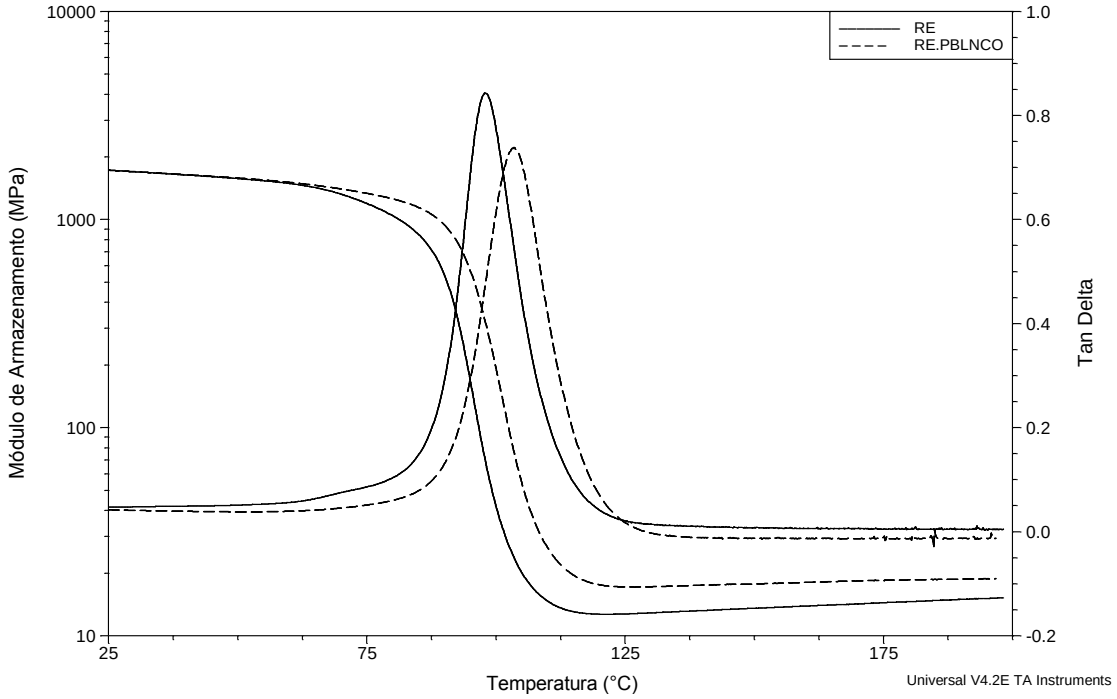


Figura 37. Módulo de armazenamento e tan delta *versus* temperatura da RE e RE.PBLNCO.

Tabela 8. Parâmetros dinâmico-mecânicas para RE e RE.PBLNCO.

Amostras	T_g (ºC)	Módulo de armazenamento a 35ºC (MPa)	Módulo de armazenamento a. 150ºC (MPa)	Densidade de ligações cruzadas (mol/cm^3)
RE	98	1697	13,6	4,078
RE.PBLNCO	103	1700	17,3	5,123

5.2.4. Ensaio de resistência ao cisalhamento (*Lap Shear*)

A resistência ao cisalhamento foi avaliada em juntas de aço tratadas mecanicamente para proporcionar uma rugosidade mais homogênea da superfície e uma melhor molhabilidade dos adesivos nas superfícies tratadas. A capacidade de adesão da RE e do RE.PBLNCO foram avaliadas em termos de resistência ao cisalhamento, cujos os resultados estão apresentados na Tabela 9 e na Figura 38. A modificação da RE com PBLNCO proporcionou um aumento em todas as propriedades avaliadas, confirmando o efeito tenacificante da incorporação de borracha líquida reativa à matriz. Essa melhoria na resistência ao cisalhamento, na carga máxima e na tenacidade está relaciona às partículas de borracha completamente aderidas à matriz epóxi. Além disso, a presença dos grupos uretana na interface resina epóxi-borracha líquida torna esse sistema mais polar e pode promover uma adesão adicional na superfície do substrato (BARCIA et al., 2004).

Tabela 9. Propriedades adesivas da RE e RE.PBLNCO.

Amostras	Resistência ao cisalhamento (MPa)	Carga máxima (N)	Tenacidade relativa
RE	21,5 ± 0,7	6594 ± 202	1,00
RE.PBLNCO	25,1 ± 1,1	7711 ± 328	1,59

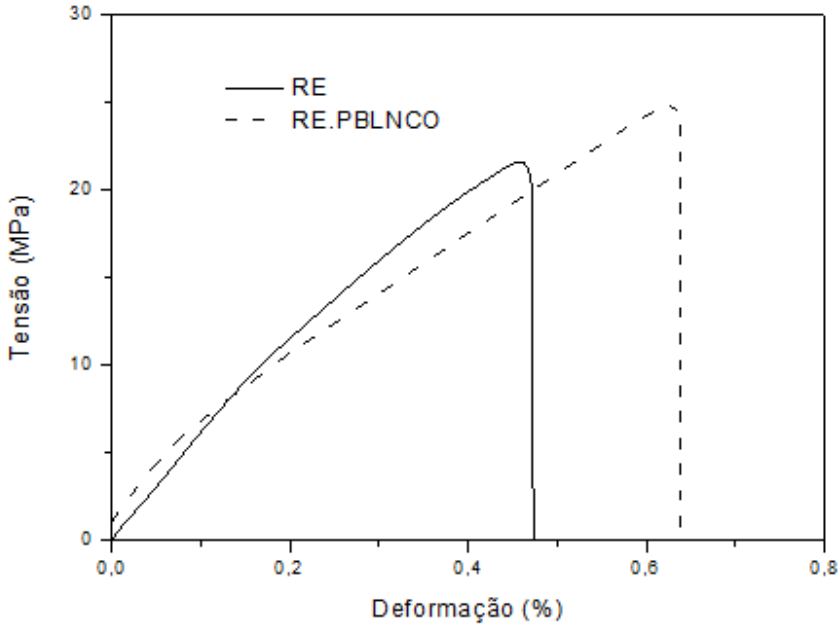


Figura 38. Tensão *versus* deformação da RE e do RE.PBLNCO em ensaios de cisalhamento com juntas adesivas de sobreposição simples.

5.3 Influência da adição de nanotubos de carbono (*master batch*) e de líquido iônico nas propriedades de nanocompósitos à base de RE.PBLNCO

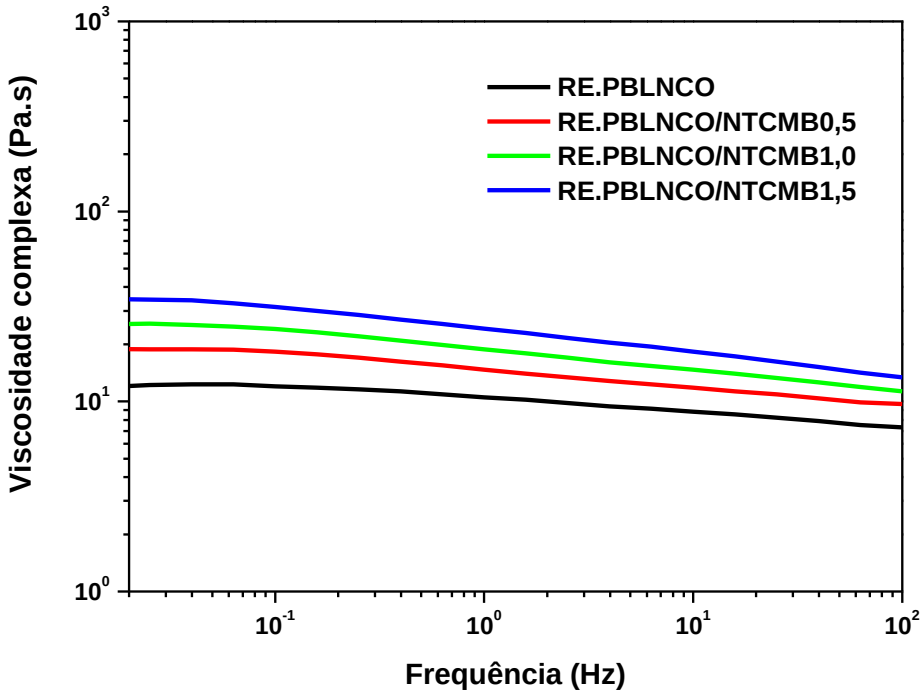
Como os melhores resultados das propriedades reológicas, dinâmico-mecânicas e resistência ao cisalhamento dos nanocompósitos de RE/NTC foram com os NTC provenientes do *master batch*, nesta seção do trabalho foi avaliada a influência do teor de NTCMB e da adição do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (bmim.BF_4), na proporção de NTC/LI de 1:5 em massa, nas propriedades reológicas das dispersões, na morfologia, no processo de cura, nas propriedades dinâmico-mecânicas, elétricas, térmicas e de resistência ao cisalhamento de nanocompósitos produzidos.

5.3.1 Propriedades reológicas

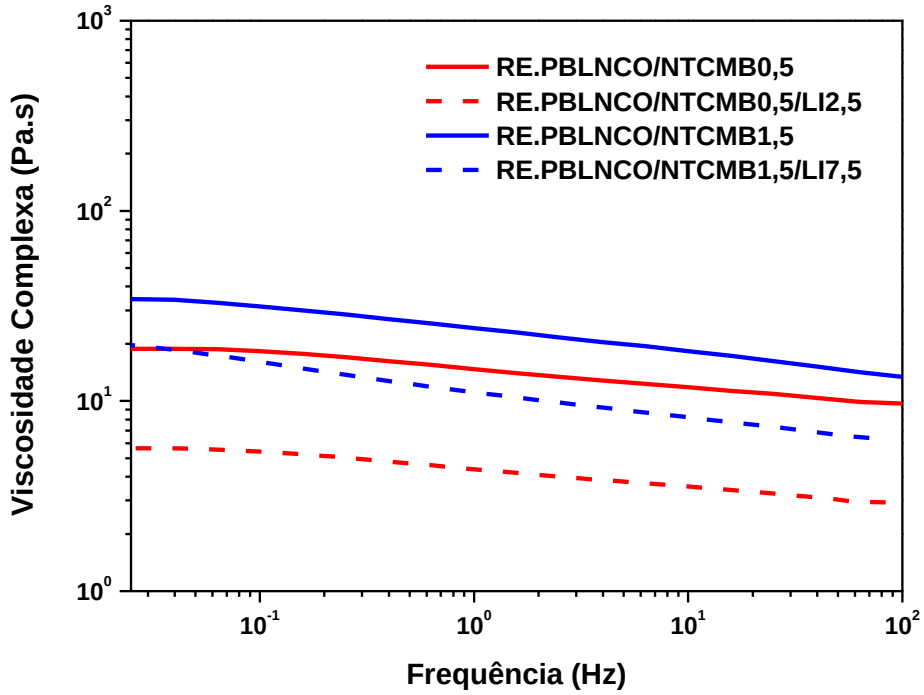
A análise reológica dos nanocompósitos antes do processo de cura foi realizada para avaliar a dispersão dos NTCMB na matriz. A Figura 39 mostra a viscosidade complexa *versus* frequência para as dispersões em função do teor de NTCMB e da adição de LI. Conforme esperado, a adição de NTCMB e o aumento do seu

teor elevou a viscosidade complexa das dispersões RE.PBLNCO/NTCMB devido à elevada área superficial dos NTCMB, principalmente na região de baixa frequência. A adição de LI proporcionou um decréscimo da viscosidade complexa dos sistemas, que pode ser relacionado ao seu efeito lubrificante, como já relatado anteriormente (MINAMI, 2009; BERMÚDEZ et al., 2011; ZHAO et al., 2012; PEREIRA e SOARES, 2016).

A Figura 40 compara a dependência dos módulos de armazenamento (G’) e de perda (G’’) com a frequência de acordo com a variação teor de NTCMB e com a presença de LI. As dispersões apresentaram G”>G’ para toda faixa de frequência estudada, caracterizando um comportamento tipo-líquido. Conforme esperado, G’ e G” aumentaram com o aumento do teor de NTCMB. O LI exerceu um efeito plasificante, pois tanto os valores de G’ quanto de G” foram menores do que as dispersões sem LI.

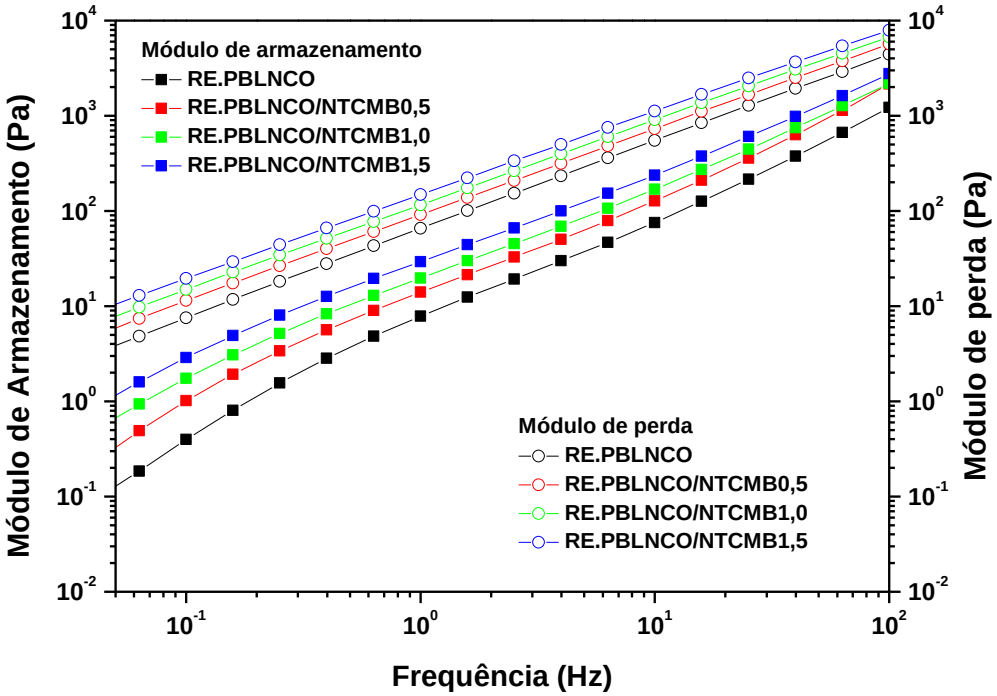


(a)

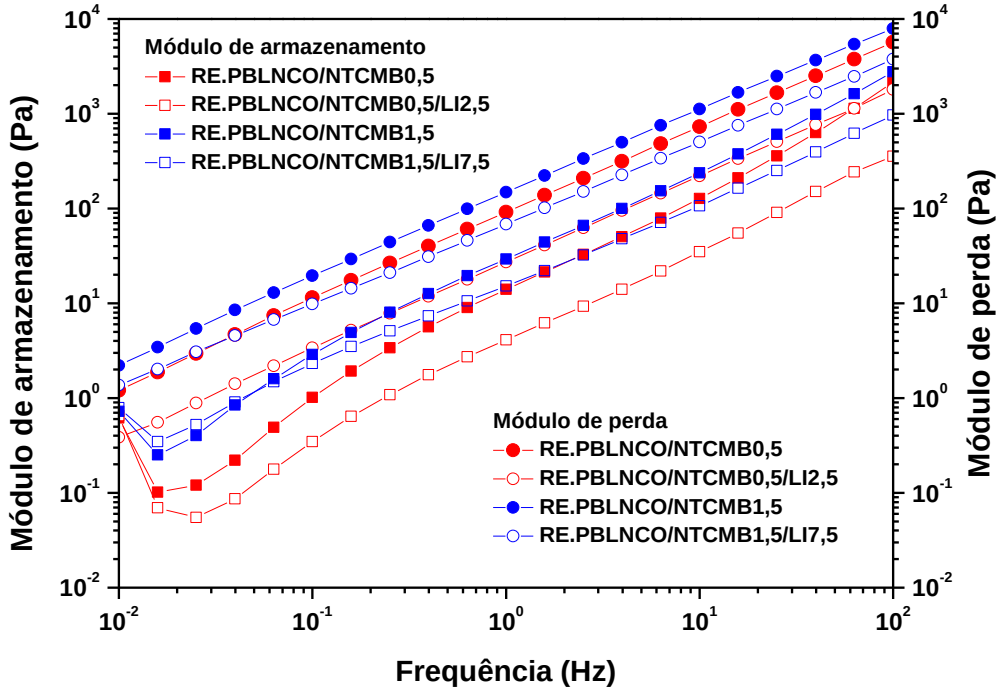


(b)

Figura 39. Viscosidade complexa *versus* frequência do (a) RE.PBLNCO puro e dispersões RE.PBLNCO/NTCMB e (b) nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB/LI.



(a)



(b)

Figura 40. Módulo de armazenamento e módulo de perda *versus* frequência para dispersões de (a) RE.PBLNCO/NTCMB e (b) RE.PBLNCO/NTCMB/LI.

5.3.2 Morfologia

As micrografias ópticas das dispersões RE.PBLNCO/NTCMB e RE.PBLNCO/NTCMB/LI estão apresentadas na Figura 41 em função da variação do teor de NTCMB e da presença de LI e mostraram uma tendência de formação de aglomerados com o aumento do teor de NTCMB e que a presença de LI na composição facilitou o processo de dispersão da carga na matriz conforme esperado, principalmente na composição com maior teor de NTC.

As micrografias de transmissão eletrônica dos nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB estão ilustradas na Figura 42. As regiões escuras estão relacionadas a fase borracha, que foram tingidas por OsO_4, indicando a formação de partículas nanométricas de borracha como também foi observado em sistemas curados com trietiltetramina (SOARES et al., 2011). Não houve um forte contraste entre os NTCMB e a matriz. Entretanto, foi possível observar que nos nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB1 e RE.PBLNCO/NTCMB1/LI5, os NTCMB foram bem dispersos dentro da matriz, sem a formação de agregados, confirmando a eficácia do uso dos NTCMB para alcançar uma boa dispersão. Nenhum efeito significante do LI na morfologia dessas composições foi observado. Comportamento similar também foi observado para sistemas em que NTCMB foi disperso em resina epóxi não modificada (ALVES et al., 2017).

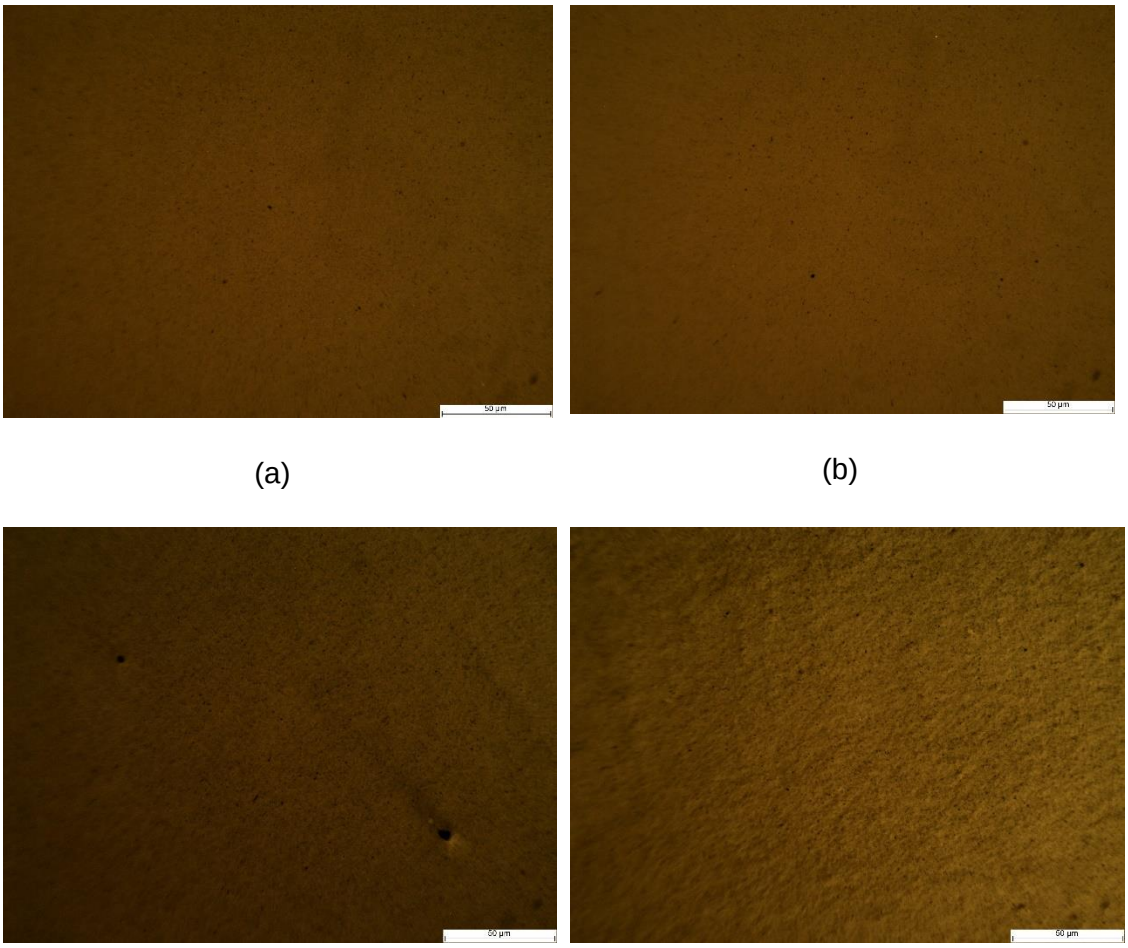


Figura 41. Micrografias ópticas de dispersões de RE.PBLNCO/NTCMB/LI (a) 0,5 phr de NCTMB; (b) 0,5 phr de NTCMB e 2,5 phr LI; (c) 1,5 phr de NTCMB e (d) 1,5 phr de NTCMB e 7,5 phr de LI.

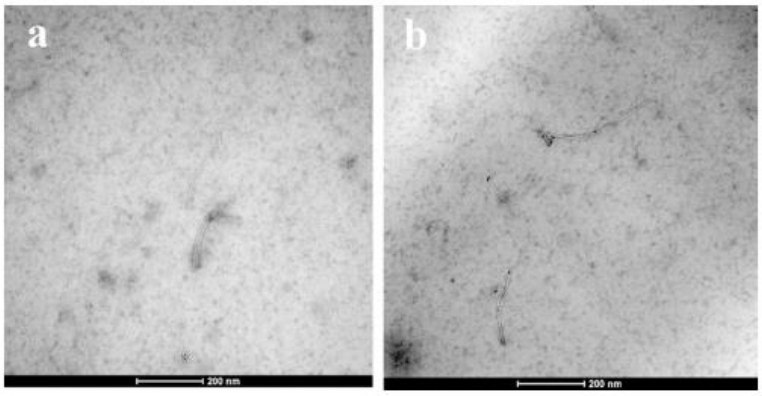


Figura 42. Micrografia de transmissão eletrônica de nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB/LI contendo (a) 1 phr de NTCMB e (b) 1 phr de NTCMB e 5 phr de LI.

5.3.3 Efeito do NTC e do LI no processo de cura

O efeito do teor de NTC e da presença de LI no comportamento de cura do RE.PBLNCO foi avaliado por DSC e reometria e os resultados estão apresentados na Tabela 10. As análises de DSC foram feitas no modo dinâmico a 10ºC/min para determinar o calor liberado durante o processo de cura e as temperaturas inicial e máxima de cura. A análise reológica a 80ºC foi realizada para determinar o tempo de gelificação.

A incorporação de NTC aos nanocompósitos promoveu um decréscimo nas temperaturas inicial e máxima de cura. Este efeito catalítico pode ser associado aos elétrons π existentes na superfície dos NTC (WANG et al., 2012; CUI et al., 2013; JAHAN et al., 2013), às impurezas metálicas presentes na composição dos NTC (SANES et al. 2016) e à boa dispersão da carga na matriz (CIVIDANES et al., 2014). Apesar do efeito de aceleração dos NTC no processo de cura, os valores de ΔH foram menores do que o do RE.PBLNCO. Esse comportamento também foi relatado por outros autores (JAHAN, et al. 2013), que relacionaram os resultados ao impedimento estérico acarretado pela elevada área superficial dos NTC, que restringe a mobilidade das cadeias de RE.PBLNCO e das espécies reativas, dificultando assim o processamento da reação de cura. O nanocompósito contendo 1,5 phr de NTC (RE.PBLNCO/NTC1,5) não apresentou uma redução do valor de ΔH como os nanocompósitos com menores teores de NTC (RE.PBLNCO/NTC0,5 e RE.PBLNCO/NTC1,0). Esse resultado sugere que o aumento do teor de carga dificultou a dispersão dos NTC e favoreceu a formação de aglomerados, que são menos eficientes na redução da mobilidade das cadeias poliméricas e, por isso, praticamente nenhum efeito no valor total do calor da reação foi observado (JAHAN, et al. 2013).

Como também observado por NAIK et al. (2014) e SOARES et al. (2014), a presença de LI promoveu uma aceleração adicional do processo de cura. Além de participar como promotor da reação de cura, o LI também assegura uma dispersão mais eficiente dos NTC, levando a uma redução da mobilidade das cadeias durante o processo de cura e, portanto, reduzindo assim o valor do ΔH (ZENGH, et al., 2015). A participação do LI na dispersão dos NTC, ficou bem

evidente no processo de cura do nanocompósito EPI/NTC1,5/LI7,5, em que a adição de LI proporcionou uma drástica redução do ΔH em relação ao compósito sem LI.

A determinação do tempo de gelificação também confirmou o efeito de aceleração do processo de cura pelos NTC. A presença do LI resultou em um decréscimo extra do tempo de gelificação, que ratifica a atuação do LI na dispersão dos NTC e como agente de cura.

Tabela 10. Comportamento de cura de nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB.

RE.PBLNCO (phr)	NTC (phr)	LI (phr)	Temperatura inicial de cura por DSC (°C)	Temperatura máxima de cura por DSC (°C)	ΔH por DSC (J/g)	Tempo de gelificação por reologia (min)
100	0	0	80	126	422	26
100	0,5	0	75	120	391	25
100	0,5	2,5	73	118	375	22
100	1,0	0	74	121	383	-
100	1,0	5,0	73	116	363	-
100	1,5	0	77	121	400	21
100	1,5	7,5	69	114	310	-

5.3.4 Análise dinâmico-mecânica

As propriedades dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB e RE.PBLNCO/NTCMB/LI foram comparadas com o RE.PBLNCO puro. A temperatura de transição vítrea (T_g) e os módulos de armazenamento nas regiões vítrea e de borracha estão apresentados na Tabela 11. A adição de NTCMB não afetou significativamente o módulo de armazenamento na região vítrea, mas um pequeno aumento foi observado na região de borracha. Esse comportamento confirmou o efeito de reforço dos NTC

e pode ser relacionado à redução de mobilidade das cadeias de RE.PBLNCO ao redor dos NTC pelas interações interfaciais (JIN et al., 2011). Nenhum efeito foi observado na T_g dos nanocompósitos sem LI em relação ao RE.PBLNCO puro.

A presença do LI nos nanocompósitos proporcionou um decréscimo tanto no módulo de armazenamento na região vítrea quanto na T_g, que pode ser atribuído à miscibilidade desse componente de baixa massa molar na matriz, que proporciona uma maior mobilidade das cadeias de RE.PBLNCO na região interfacial e à menor densidade de ligações cruzadas. O menor valor de T_g encontrado foi o do nanocompósito contendo 1,5 phr de NTCMB. Em todas as composições contendo LI, a razão NTC/LI foi de 1:5 em massa. Assim, uma maior quantidade NTCMB significa que uma maior quantidade de LI foi empregada. Dessa forma, o menor valor de T_g encontrado na composição RE.PBLNCO/NTC1,5/LI7,5 pode ser explicado pela maior quantidade de LI nesse nanocompósito. Comportamento similar foi relatado por outros autores (NAIK et al., 2014; ZHENG et al., 2015). PEREIRA e SOARES (2016) atribuíram a redução da T_g ao descréscimo da densidade de ligações cruzadas e a capacidade do LI contribuir para um aumento da mobilidade das cadeias na região interfacial.

Tabela 11. Propriedades dinâmico-mecânica de nanocompósitos de RE.PBLNCO/NTCMB.

RE.PBLNCO (phr)	**NTC (phr)**	**LI (phr)**	**T_g (°C)**	**Módulo de armazenamento a 35ºC (MPa)**	**Módulo de armazenamento a 150ºC (MPa)**	**Densidade de ligações cruzadas (mol/cm^3)**
100	0	0	103	1700	17,3	5,123
100	0,5	0	102	1860	18	5,343
100	0,5	2,5	98	1350	17	5,097
100	1,0	0	102	1760	18,4	5,462
100	1,0	5,0	96	1560	15,5	4,670
100	1,5	0	99	1750	18	5,343
100	1,5	7,5	90	1630	15	4,589

5.3.5 Condutividade elétrica AC

Neste estudo, gráficos de condutividade *versus* frequência foram usados para analisar o comportamento da condutividade elétrica AC das amostras. O efeito do teor de NTC na condutividade elétrica dos nanocompósitos de RE.PBLNCO/NTCMB está ilustrado na Figura 43. A adição de NTCMB não exerceu nenhuma influência na condutividade elétrica até 1,5 phr de carga. Tanto os nanocompósitos quanto o RE.PBLNCO puro apresentaram valores de condutividade próximos e altamente dependente da frequência, confirmando um comportamento típico de materiais isolantes. Esse comportamento pode estar relacionado à alta dispersão dos NTCMB na matriz. Segundo relatado por KASGOZ et al., 2014, a ausência do contato carga-carga faz com que a carga elétrica flua apenas por salto ou tunelamento através de um meio não condutor entre partículas adjacentes. Ou seja, não ocorreu a formação de um caminho condutor.

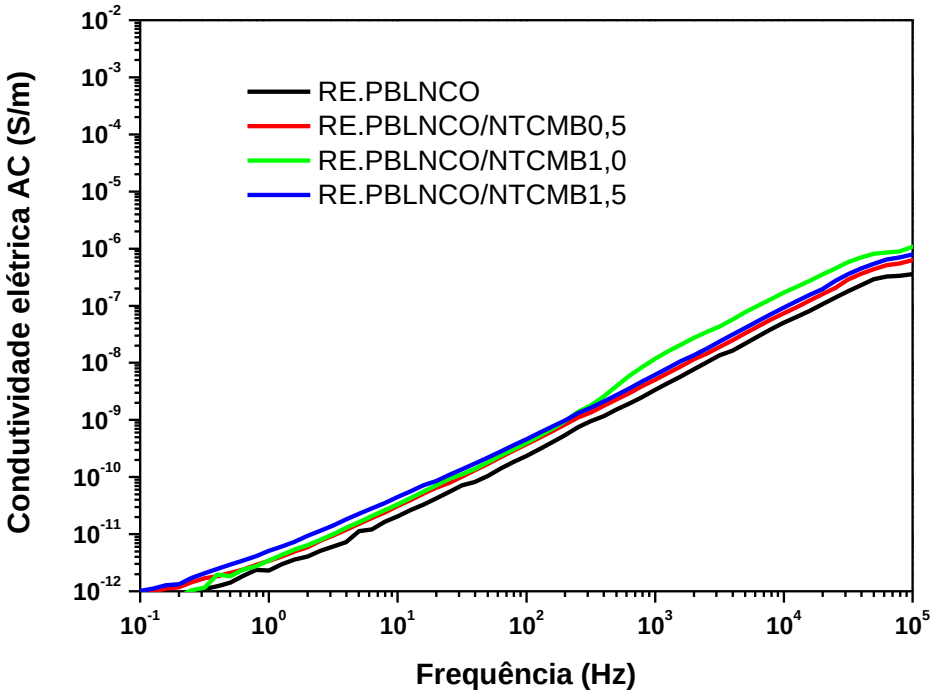


Figura 43: Condutividade elétrica AC *versus* frequência do RE.PBLNCO e dos nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB0,5; RE.PBLNCO/NTCMB1,0 e RE.PBLNCO/NTCMB1,5.

O efeito da adição de LI na condutividade elétrica dos nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB/LI está ilustrado na Figura 44. A presença de LI foi de fundamental importância para o aumento de condutividade elétrica desses nanocompósitos, principalmente para as composições com maior teor de NTCMB. Por exemplo, a adição de 2,5 phr de LI ao nanocompósito contendo 0,5 phr de NTCMB (RE.PBLNCO/NTCMB0,5/LI2,5) acarretou em um pequeno aumento na condutividade elétrica. Esse resultado está relacionado aos baixos teores de NTC e de LI e à elevada dispersão dos NTC na matriz. Por outro lado, nos compósitos contendo 1,0 e 1,5 phr de NTC a condutividade elétrica aumentou de 10^{-12} para 10^{-9} S/m e de 10^{-12} para 10^{-4} S/m, respectivamente, com a adição de LI. Esse comportamento pode ser relacionado à maior quantidade LI e à contribuição de sua condutividade iônica. A interação do LI com a superfície dos NTC por meio de interações cátion-π e/ou forças de Van der Waals facilita o transporte de carga entre as partículas condutoras, como também sugerido por ZHAO et al. (2012) quando estudou sistemas baseados em PMMA/NTC e LI. No compósito contendo 1,5 phr de NTC (EPI/NTC1,5/LI7,5), a adição de 7,5 phr de LI fez com que os valores da condutividade tornassem praticamente independentes da frequência, caracterizando um comportamento típico de um material condutor.

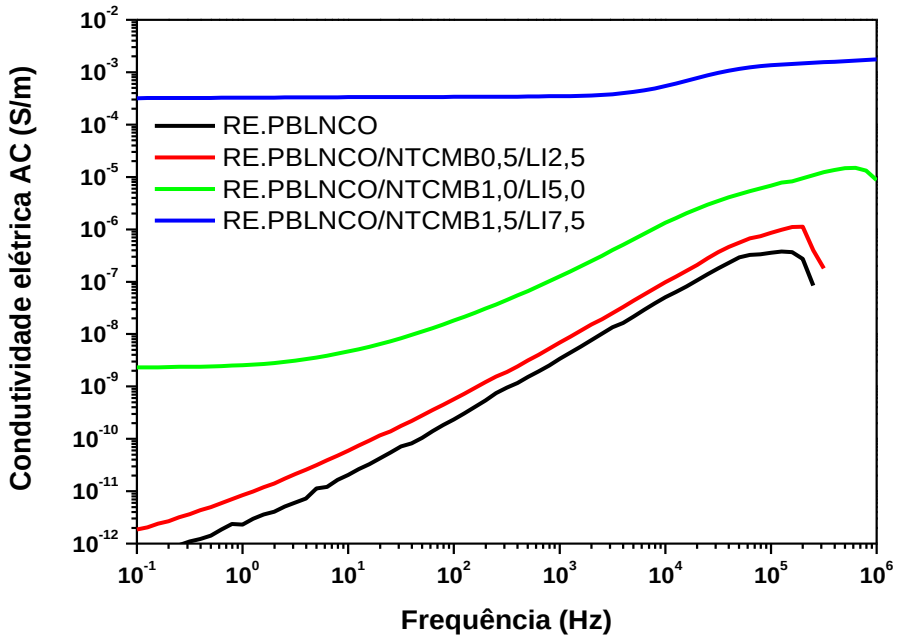


Figura 44. Condutividade elétrica AC *versus* frequência para RE.PBLNCO puro; RE.PBLNCO/NTCMB0,5/LI2,5; RE.PBLNCO/NTCMB1,0/LI5,0 e RE.PBLNCO/NTCMB1,5/LI7,5.

Um aumento elevado da condutividade elétrica está relacionado à diminuição da distância entre as partículas condutoras e à formação aleatória de contatos carga-carga. Esse fenômeno é definido como limite de percolação elétrica (KASGOZ et al., 2014), que para os nanocompósitos contendo NTCMB e LI na proporção de 1:5 em massa, encontra-se entre 1 e 1,5 phr de NTCMB, como pode ser observado pela Figura 45. Comparando a condutividade elétrica dos nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB sem e com LI (Figuras 43 e 44), os resultados obtidos indicaram que o LI interferiu no limite de percolação elétrica, devido à sua condutividade iônica.

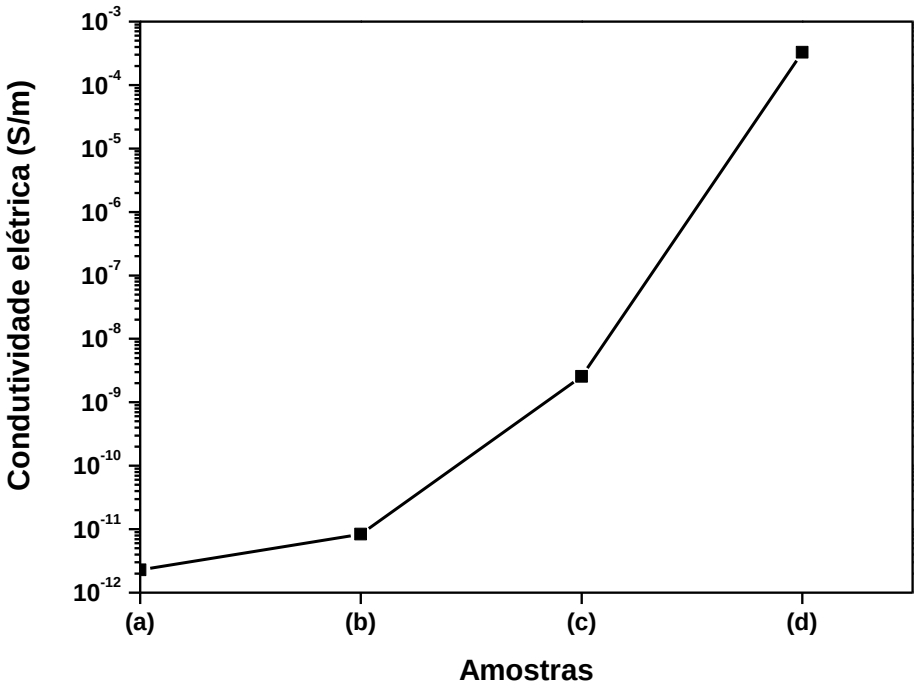


Figura 45. Condutividade elétrica AC a 1Hz em função do teor de NTC. (a) RE.PBLNCO (b) RE.PBLNCO/NTCMB0,5/LI2,5 (c) RE.PBLNCO/NTCMB1,0LI5,0 (d) RE.PBLNCO/NTCMB1,5/LI7,5.

5.3.6 Condutividade térmica

Em compósitos poliméricos, a energia térmica é transferida principalmente na forma de fônons e, por isso, uma rede eficiente bem formada de cargas condutoras na matriz polimérica é importante para que o transporte térmico seja eficaz. Assim, devido à elevada condutividade térmica dos NTC, essa

propriedade foi avaliada para nanocompósitos de RE.PBLNCO/NTCMB. A Tabela 12 apresenta a condutividade térmica dos nanocompósitos preparados neste trabalho. A adição de 0,5; 1 e 1,5 phr de NTC aumentou a condutividade térmica por volta de 21, 38 e 26%, respectivamente. O menor aumento da condutividade térmica do nanocompósito RE.PBLNCO/NTCMB1,5 em relação ao nanocompósito contendo 1 phr de NTCMB (RE.PBLNCO/NTCMB1,0) pode ser explicado devido à dificuldade de dispersão dos NTC com o aumento de seu teor, que prejudica a condução de energia térmica. Embora a presença do LI nos nanocompósitos aumente a dispersão dos NTC, a interação NTC-epóxi mais efetiva proporcionou uma redução na condutividade térmica, conforme também observado nos nanocompósitos de resina epóxi contendo NTCMB.

Tabela 12. Condutividade térmica dos nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB.

RE.PBLNCO (phr)	**NTC (phr)**	**LI (phr)**	**Condutividade térmica (W/mK)**	**Aumento da condutividade térmica (%)**
100	0	0	0,1156	-
100	0,5	0	0,1402	21
100	1,0	0	0,1594	38
100	1,0	5,0	0,1438	24
100	1,5	0	0,1452	26

5.3.7 Ensaio de resistência ao cisalhamento (*Lap Shear*)

As boas propriedades de adesão de RE.PBLNCO curada com trietiltetramina já foram reportadas por nosso grupo de pesquisa em substrato de alumínio (BARCIA et al., 2004). NTC também já foram mencionados por aumentar as propriedades de adesão de sistemas epóxi em substratos de alumínio (SYDLIK et al., 2013; JOJIBABU et al., 2016). Portanto, a resistência ao cisalhamento, a carga máxima suportada e a tenacidade dos nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB e RE.PBLNCO/NTCMB/LI foi comparada com o RE.PBLNCO puro e os resultados estão apresentados na Tabela 13 e nas

Figuras 46 e 47. A adição de NTCMB aumentou a resistência ao cisalhamento, a carga máxima suportada e a tenacidade de todos nanocompósitos, confirmando o efeito de reforço dos NTC. Conforme esperado, a presença de LI proporcionou um decréscimo da resistência ao cisalhamento em relação às amostras sem LI. Esse comportamento está associado ao seu efeito lubrificante, que levou à formação de uma interface flexível ao redor das superfícies dos NTC.

Tabela 13. Propriedades adesivas dos nanocompósitos RE.PBLNCO/NTCMB.

RE.PBLNCO (phr)	**NTC (phr)**	**LI (phr)**	**Resistência ao cisalhamento (MPa)**	**Carga máxima (N)**	**Tenacidade relativa**
100	0	0	25,1 ± 1,1	7711 ± 328	1,00
100	0,5	0	25,8 ± 0,8	7929 ± 230	1,00
100	0,5	2,5	17,9 ± 1,4	5520 ± 434	0,52
100	1,0	0	27,7 ± 0,9	8496 ± 261	1,25
100	1,0	5,0	14,7 ± 1,9	4526 ± 388	0,56
100	1,5	0	29,3 ± 1,1	9003 ± 354	1,28
100	1,5	7,5	12,6 ± 1,2	3862 ± 364	0,20

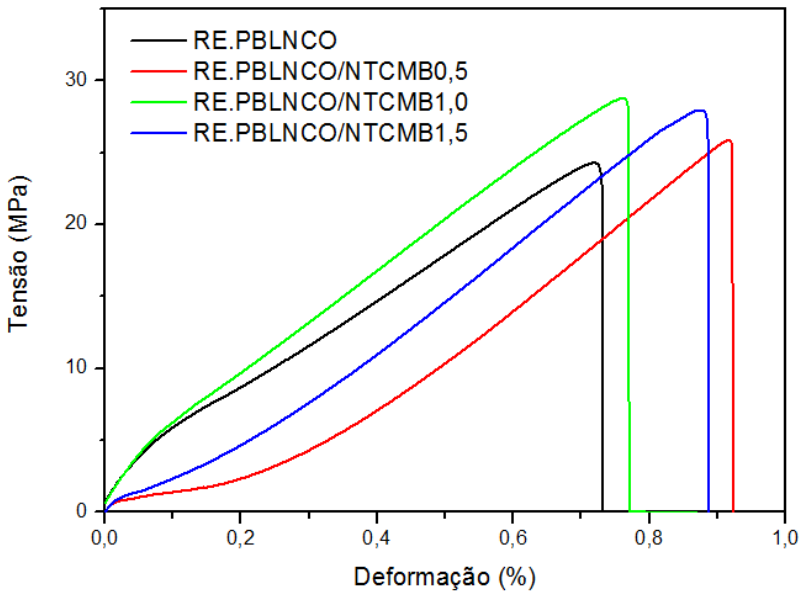


Figura 46. Tensão *versus* deformação dos adesivos de (a) RE.PBLNCO puro e nanocompósitos contendo (b) 0,5 phr de NTCMB; (c) 1,0 phr de NTCMB e (d) 1,5 phr de NTCMB.

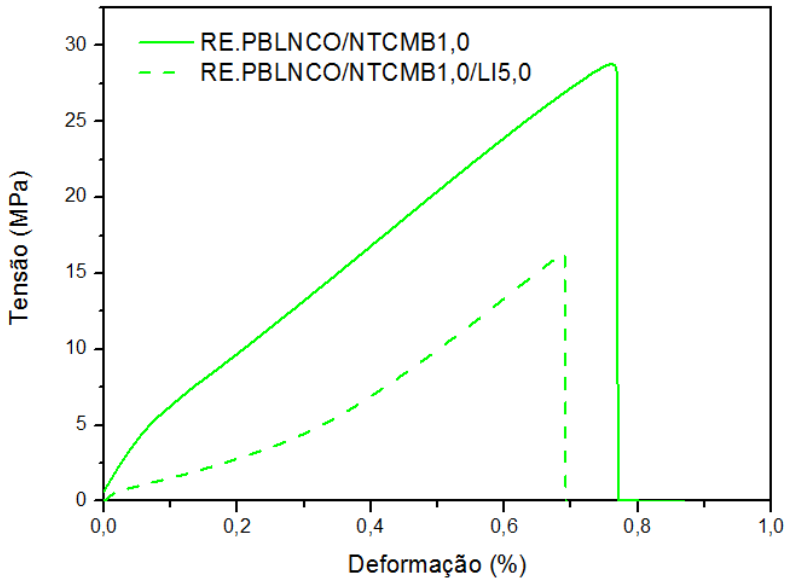


Figura 47. Carga *versus* deformação dos adesivos de RE.PBLNCO/NTCMB1,0 e RE.PBLNCO/NTCMB1,0/LI5,0.

O mecanismo de falha das juntas adesivas variou de acordo com a composição do nanocompósito e está ilustrado na Figura 48. Os nanocompósitos sem LI apresentaram um mecanismo de falha misto (adesivo-coesivo), pois resíduos do adesivo foram observados nas duas faces do substrato. Já os nanocompósito

com LI exibiram um mecanismo de falha predominantemente adesivo, pois praticamente todo adesivo ficou aderido à apenas uma face do substrato.

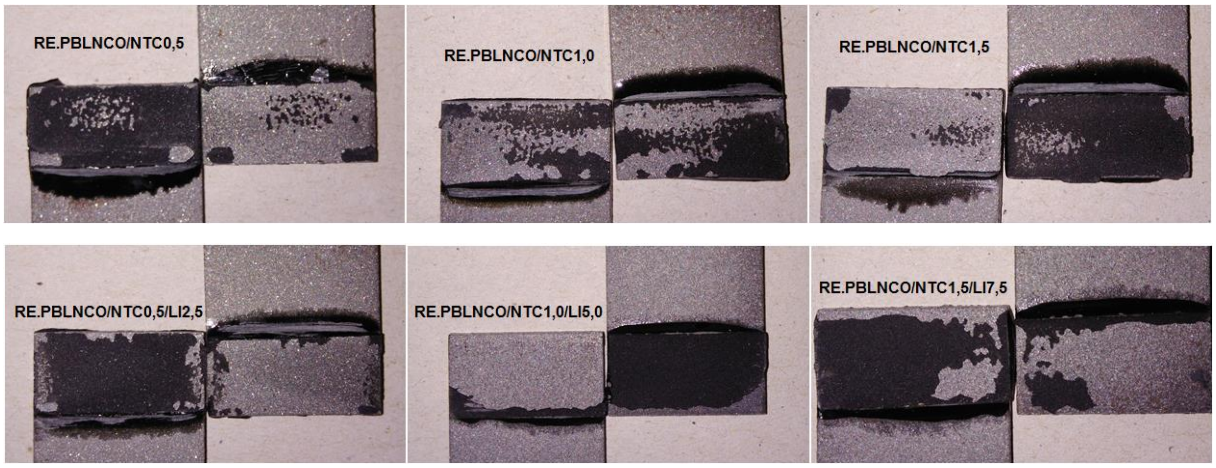


Figura 48. Perfil das superfícies fraturadas dos adesivos à base de RE.PBLNCO.

6 Conclusões

Neste trabalho, foram investigados dois diferentes procedimentos para preparar nanocompósitos de resina epóxi com NTC. O sistema preparado com base na diluição do *master batch* apresentou a melhor processabilidade devido à baixa viscosidade e ao maior grau de dispersão dos NTC que melhorou as propriedades dinâmico-mecânicas e adesivas em relação ao sistema preparado com o NTC em pó. Porém, a alta dispersão dos NTC no nanocompósito preparado com o *master batch* impediu a formação de um caminho condutor e, consequentemente, esse nanocompósito apresentou uma condutividade elétrica semelhante à da resina epóxi pura e característica de um material isolante. Já o nanocompósito preparado com NTC em pó apresentou uma melhor condutividade elétrica devido à formação de um caminho condutor, conforme observado por análises reológica e morfológica.

Principalmente no sistema contendo NTC em pó, a adição de líquido iônico foi muito importante para aumentar a dispersão devido à sua interação do tipo cátion-π e/ou forças de Van der Waals com a superfície dos NTC. Essa melhor dispersão dos NTCP proporcionou um aumento do módulo de armazenamento dos respectivos nanocompósitos. Além disso, nos sistemas preparados com o *master batch*, o mecanismo de condução iônica inerente ao líquido iônico promoveu um aumento da condutividade elétrica. Porém, a presença de LI influenciou negativamente tanto a condutividade térmica devido a uma maior adesão NTC-epóxi, quanto as propriedades adesivas devido ao seu efeito lubrificante que aumentou a mobilidade das cadeias poliméricas na região interfacial.

A incorporação do PBLNCO à resina epóxi resultou em um sistema com melhores propriedades adesivas, maiores T_g e módulo de armazenamento na região de borracha. Esse comportamento pode ser explicado pela morfologia bifásica contendo partículas de borracha de dimensões nanométricas fortemente aderidas à resina epóxi por meio de ligações covalentes.

A diluição do *master batch* com o RE.PBLNCO levou à formação de sistemas bem dispersos e possibilitou a formação de nanocompósitos com módulos de armazenamento e propriedades adesivas superiores ao copolímero puro. A adição do líquido iônico foi importante para aumentar as propriedades elétricas. Mas, devido ao seu efeito lubrificante, os respectivos nanocompósitos apresentaram um decréscimo da T_g, do módulo de armazenamento e das propriedades adesivas.

Assim, de acordo com os resultados obtidos neste trabalho, os nanocompósitos RE/NTC1, RE/NTCMB1/LI5 e RE.PBLNCO/NTC1,5/LI7,5 possuem potencial para aplicação como material de blindagem eletromagnética, interface térmica, revestimento e filmes antiestéticos e revestimentos condutores. Além disso, o nanocompósito RE.PBLNCO/NTCMB1,5 foi a composição que apresentou as melhores propriedades adesivas.

7 Sugestões

- **Compósitos à base resina epóxi:**

  - Avaliar o comportamento das propriedades elétricas, térmicas e de adesão com o aumento do teor de NTCP e NTCMB e com a diminuição da proporção NTC/LI;
  - Empregar outra metodologia de aplicação dos adesivos nos substratos;

- **Compósitos à base de RE.PBLNCO:**

  - Avaliar o comportamento das propriedades elétricas, térmicas e de adesão com o aumento do teor de NTCMB e a diminuição da proporção NTC/LI.

8 Publicações

Alves, F. F.; Silva, A. A.; Soares, B. G. Epoxy—MWCNT composites prepared from master batch and powder dilution: Effect of ionic liquid on dispersion and multifunctional properties. **Polymer Engineering and Science**. https://doi.org/10.1002/pen.24759.

Soares, B. G.; Alves, F. F. Nanostructured epoxy – rubber network modified with MWCNT and ionic liquid: electrical, dynamic-mechanical and adhesion properties. **Polymer Composites.** https://doi.org/10.1002/pc.24852

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, R. D.; COPPENDALE, J. Measurement of Elastic Moduli of Structural Adhesive by Resonant Bar Techniquen. **Journal Mechanical Engineering Science**, v. 18, p. 149-158. 1976.

ADAMSKA, M. E NARKIEWICZ, U. Fluorination of Carbon Nanotubes − A Review, **Journal of Fluorine Chemistry**. v. 200, p. 179-189, 2017.

AL-TURAIF, H. A.; Relationship between tensile properties and film formation kinetics of epoxy resin reinforced with nanofibrillated cellulose. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 477-481, 2013.

ALVES, F. F.; SILVA, A. A.; SOARES, B. G.; Epoxy-MWCNT Composites Prepared from Master Batch and Powder Dilution: Effect of Ionic Liquid on Dispersion and Multifunctional Properties. **Polymer Engineering and Science**, http://dx.doi.org/10.1002/pen.24759, 2017.

BARCIA, F. L.; ABRAHÃO, M. A.; SOARES, B. G. Modification of Epoxy Resin by Isocyanate-Terminated Polybutadiene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, p. 838–849, 2002.

BARCIA, F. L.; AMARAL, T. P.; SOARES, B. G. Synthesis and properties of epoxy resin modified with epoxy-terminated liquid polybutadiene. **Polymer,** v. 44, p. 5811–5819, 2003.

BARCIA, F. L.; SOARES, B. G.; SAMPAIO, E. Adhesive Properties of Epoxy Resin Modified by End-Functionalized Liquid Polybutadiene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 2370–2378, 2004.

BARCIA, F. L.; SOARES, G. S.; SAMPAIO, E.; GARCIA, F. G. Adhesivos epoxídicos modificados com polibutadieno líquido modificado. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, Vol. 59, p. 67-86, 2004.

BELLAYER, S.; GILMAN, J. W.; EIDELMAN, N.; BOURBIGOT, S.; FLAMBARD, X.; FOX, D. M.; DE LONG, H. C.; TRULOVE, P. C. Preparation of Homogeneously Dispersed Multiwalled Carbon Nanotube/Polystyrene Nanocomposites via Melt Extrusion Using Trialkyl Imidazolium Compatibilizer. **Advanced Functional Materials**, v. 15, p.910-916, 2005.

BEN SALEH, A. B.; MOHD ISHAK, Z. A.; HASHIM, A. S.; KAMIL, W. A.; ISHIAKU, U. S. Synthesis And Characterization Of Liquid Natural Rubber As Impact Modifier For Epoxy Resin. **Physics Procedia,** v. 55, p. 129-137, 2014.

BERA, A. e BELHAJ, H. Ionic liquids as alternative of surfactants in enhanced oil recovery-A state-of-the-art review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 177-188, 2016.

BERMÚDEZ, M. D.; CARRIÓN, F. J.; ESPEJO, C.; MARTÍNEZ-LÓPEZ, E.; SANES, J. Abrasive wear under multiscratching of polystyrene + single-walled carbon nanotube nanocomposites. Effect of sliding direction and modification by ionic liquid. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 9073-9081, 2011.

BERTOTI, A. R.; NETTO-FERREIRA, J. C. Líquido Iônico [bmim.PF_6] como solvente: um meio conveniente para estudos por fotólise por pulso de laser. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1934-1938, 2009.

CALABRESE, L.; VALENZA, A. Effect of CTBN rubber inclusions on the curing kinetic of DGEBA–DGEBF epoxy resin. **European Polymer Journal,** v. 39, p. 1355-1363, 2003.

CARRIÓN, F. J.; ESPEJO, C.; SANES, J.; BERMÚDEZ, M. D. Single-walled carbon nanotubes modified by ionic liquid as antiwear additives of thermoplastics. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 2160-2167, 2010.

CARRIÓN, F. J.; SANES, J.; BERMÚDEZ, M. D.; ARRIBAS, A. New Single-Walled Carbon Nanotubes–Ionic Liquid Lubricant. Application to Polycarbonate–Stainless Steel Sliding Contact. **Tribology Letters**, v. 41, p. 199-207, 2011.

CHAPARTEGUI, M.; MARKAIDE, N.; FLOREZ, S.; ELIZETXEA, C.; FERNANDEZ, M.; SANTAMARIA, A. Curing of Epoxy/Carbon Nanotubes Physical Networks. **Polymer Engineering & Science**, v. 52, p. 663-670, 2012.

CHEN, D.; PASCAULT, J. P.; SAUTEREAU, H. Rubber-modified epoxies. I. Influence of presence of a low level of rubber on the polymerization. **Polymer International**, v. 32, p. 361-367, 1993.

CHIKHI, N.; FELLAHI, S.; BAKAR, M. Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 251-264, 2002.

CHUN, K-Y.; OH, Y.; RHO, J.; AHN, J-H.; KIM, Y-J.; CHOI, H.R.; BAIK, S. Highly conductive, printable and stretchable composite films of carbon nanotubes and silver. **Nature Nanotechnology**, v. 5, p. 853-857, 2010.

CIVIDANES, L. S.; SIMONETTI, E. A. N.; MORAES, M. B.; FERNANDES, F. W.; THIM, G. P. Influence of Carbon Nanotubes on Epoxy Resin Cure Reaction Using Different Techniques: A Comprehensive Review. **Polymer Engineering & Science**, v. 54, p. 2461-2469, 2014.

CRESCENZO, A. D.; DEMURTAS, D.; RENZETTI, A.; SIANI, G.; DE MARIA, P.; MENEGHETTI, M.; PRATO, M.; FONTANA, A. Disaggregation of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) promoted by the ionic liquid-based surfactant 1-hexadecyl-3-vinyl-imidazolium bromide in aqueous solution. **Soft Matter**, v. 5, n. 1, p. 62-66, 2009.

CRESCENZO, A. D.; ASCHI, M.; CANTO, E. D.; GIORDANI, S.; DEMURTASD, D.; FONTANA, A. Structural modifications of ionic liquid surfactants for improving the water dispersibility of carbon nanotubes: an experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 23, p. 11373-11383, 2011.

CUI, S.; CANET, R.; DERRE, A.; COUZI, M.; DELHAES, P. Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing. **Carbon,** v. 41, p. 797-809, 2003.

CUI, L. J.; WANG, Y. B.; XIU, W. J.; WANG, W. Y.; XU, L. H.; XU, X. B.; MENG, Y.; LI, L. Y.; GAO, J.; CHEN, L. T.; GENG, H. Z. Effect of functionalization of multi-walled carbon nanotube on the curing behavior and mechanical property of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. **Materials and Design**, v. 49, p. 279-284, 2013.

DONG, B.; SU, Y.; LIU, Y.; YUAN, J.; XU, J.; ZHENG, L. Dispersion of carbon nanotubes by carbazole-tailed amphiphilic imidazolium ionic liquids in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 1, p. 190-195, 2011.

ESPINOZA-GONZÁLES, C. J.; ESPINOZA-MARTÍNEZ, A. B.; ÁVILA-ORTA, C. A.; Martínez-Colunga, G. Dispersión de nanotubos de carbono em polímeros, Limitaciones y retos. **Ide@as CONCYTEG**, v. 6, n. 72, p. 760-771, 2011.

FILHO, A. G. S.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30. n. 7, p. 1695-1703, 2007.

FU, Y. X.; HE, Z. H.; MO, D. C.; LU, S. S. Thermal conductivity enhancement of epoxy adhesive using graphene sheets as additives. **International Journal of Thermal Sciences,** v. 86, p. 276-283, 2014.

FUKUSHIMA, T.; KOSAKA, A.; ISHIMURA, Y.; YAMAMOTO, T.; TAKIGAWA, T.; ISHII, N.; AIDA, T. Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes. **Science**, v. 300, n.5628, p. 2072–2074, 2003.

FUKUSHIMA, T.; ASAKA, K.; KOSAKA, A.; AIDA T. Fully plastic actuator through layer-by-layer casting with ionic-liquidbased bucky gel. **Angewandet Chemie**, v. 44, n. 16, p. 2410-2413, 2005.

GARDEA, F. e LAGOUDAS, D. C. Characterization of electrical and thermal properties of carbon nanotube/epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 56, p. 611-620, 2014.

GKIKAS, G.; BARKOULA, N.-M.; PAIPETIS, A.S. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy. **Composites: Part B**, v. 43, p.2697-2705, 2012.

GOJNY, F. H.; WICHMANN, M. H. G.; FIEDLER, B.; KINLOCH, I. A.; BAUHOFER, W.; WINDLE, A. H.; SCHULTE, K. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. **Polymer**, 47, 2036-2045, 2006.

GONG, X.; LIU, J.; BASKARAN, S.; VOISE, R. D.; YOUNG, J. S. Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites. **Chemistry of Materials,** v. 12, p. 1049-1052, 2000.

HAMMED, N.; SALIM, N. V.; HANLEY, T. L.; SONA, M.; FOX, B. L.; GUO, Q. Individual dispersion of carbon nanotubes in epoxy via a novel dispersion-curing approach using ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 15, p. 11696-11703, 2013.

HAN, Z.; FINA, A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. **Progress in Polymer Science,** v. 36, p. 914-944, 2011.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e Perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova,** v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

HONG, S.H.; TUNG, T.T.; TRANG, L.K.H.; KIM, T.Y.; SUH, K.S. Preparation of single-walled carbon nanotube (SWNT) gel composites using poly(ionic liquids). **Colloid and Polymer Science**, v. 288, n.9, p. 1013-1018, 2010.

JAHAN, N.; NARTEH, A-T.; HOSUR, M.; RAHMAN, M.; JEELANI, S. Effect of Carboxyl Functionalized MWCNTs on the Cure Behavior of Epoxy Resin. **Open Journal of Composite Materials**, v. 3, p. 40-47, 2013.

JAKUBINEK, M. B.; ASHRAFI, B.; ZHANG, Y.; MARTINEZ-RUBI, Y.; KINGSTON, C. T.; JOHNSTON, A.; SIMARD, B. Single-walled carbon nanotube–epoxy composites for structural and conductive aerospace adhesives. **Composites. Part B: Engineering**, v. 69, p. 87-93, 2015.

JIMÉNEZ-SUÁREZ, A.; CAMPO, M.; GAZTELUMENDI, I.; MARKAIDE, N.; SÁNCHEZ, M.; UREÑA, A. The influence of mechanical dispersion of MWCNT in epoxy matrix by calendering method: Batch method versus time controlled. **Composites: Part B**, v. 48, p. 88-94, 2013.

JIN, F. L.; PARK, S. J. Thermal properties and toughness performance of hyperbranched-polyimide-modified epoxy resins. **Journal of Polymer Science:** Part B Polymer Physics, v. 44, p. 3348–3356, 2006.

JIN, F. L.; MA, C. J.; PARK, S. J. Thermal and mechanical interfacial properties of epoxy composites based on functionalized carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, p. 8517-8522, 2011.

JIN, F. L.; LI, X.; PARK, S. J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry,** v. 29,p. 1-11, 2015.

JOJIBABU, P.; JAGANNATHAM, M.; HARIDOSS, P.; RAM, G. D. J.; DESHPANDE, A. P.; BAKSHI, S. R. Effect of different carbon nano-fillers on rheological properties and lap shear strength of epoxy adhesive joints. **Composites: Part A**, v. 82, p. 53-64, 2016.

KALEEMULLAH, M.; KHAN, S. U.; KIM, J. K. Effect of surfactant treatment on thermal stability and mechanical properties of CNT/polybenzoxazine nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 1968-1976, 2012.

KASGOZ, A.; AKIN, D.; DURMUS, A. Rheological and electrical properties of carbon black and carbon fiber filled cyclic olefin copolymer composites. **Composites Part B: Engineering** Vol. 62, p. 113-120, 2014.

KHOEE, S.; HASSANI, N. Adhesion strength improvement of epoxy resin reinforced with nanoelastomeric copolymer. **Materials Science and Engineering:** A, v. 527, p. 6562-6567, 2010.

KIM, J. K. e ROBERTSON, R. E.; Toughening of thermoset polymers by rigid crystalline particles. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 161-174, 1992.

KIM, D. S. e KIM, S. C. Rubber Modified Epoxy Resin. II: Phase Separation Behavior. **Polymer Engineering and Science**, v. 34, n.21, p. 1598–1604, 1994.

KIM, D. H.; KIM, S. H. Waterproof characteristics of nanoclay/epoxy nanocomposite in adhesively bonded joints. **Composites Part B: Engineering** v. 55, p. 86-95, 2013.

KOCHAROVA, N.; AARITALO, T.; LEIRO, J.; KANKARE, J.; LUKKARI, J. Aqueous dispersion, surface thiolation, and direct selfassembly of carbon nanotubes on gold. **Langmuir**, v. 23, n. 6, p. 3363-3371, 2007.

KOSMIDOU, Th. V.; VATALIS, A. S.; DELIDES, C. G.; LOGAKIS, E.; PISSIS, P.; PAPANICOLAOU, G. C. Structural, mechanical and electrical characterization of epoxy-amine/carbon black nanocomposites. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 2, n.5, p. 364-372, 2008.

KOTSILKOVA, R.; NESHEVA, D.; NEDKOV, I.; KRUSTEVA, E.; STAVREV, S. Rheological, electrical, and microwave properties of polymers with nanosized carbon particles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 2220-2227, 2004.

KUNZ, S. C.; SAYRE, J. A.; ASSINK, R. A. Morphology and toughness characterization of epoxy resins modified with amine and carboxyl terminated rubbers. **Polymer**, v. 23, p. 1897-1906, 1982.

LE, H. H.; DAS, A.; BASAK, S.; TAHIR, M.; WIEBNER, S.; FISCHER, D.; REUTER, U.; STOCKELHUBER, K. W.; BHOWMICK, A. K.; DO, Q. K.; HEINRICH, G.; RADUSCH, H. J. Effect of different ionic liquids on the dispersion and phase selective wetting of carbon nanotubes in rubber blends. **Polymer**, v. 105, p. 284-297, 2016.

LEE, S. B.; LEE, H. J.; HONG, I. K.; Diluent filler particle size effect for thermal stability of epoxy type resin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.18, p. 635-641, 2012.

LINÉ, C.; LARUE, C.; FLAHAUT, E.; Carbon nanotubes: Impacts and behavior in the terrestrial ecosystem - A review. **Carbon**, v. 123, p. 767-785, 2017.

LIU, Y.; YU, L.; ZHANG, S.; YUAN, J.; SHI, L.; ZHENG, L. Dispersion of multiwalled carbon nanotubes by ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 359, p. 66-70, 2010.

MA, P. C.; KIM, J-K.; TANG, B. Z. Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 2965-2972, 2007.

MA, P.C.; TANG, B. Z.; KIM, J. K. Effect of CNT decoration with silver nanoparticles on electrical conductivity of CNT–polymer composites. **Carbon**, v. 46, p. 1497-1505, 2008.

MA, P-C.; LIU, M-Y.; ZHANG, H.; WANG, S-Q.; WANG, R.; WANG, K.; WONG, Y-K.; TANG, B-Z.; HONG, S-H.; PAIK, K-W.; KIM. J-K.; Enhanced Electrical Conductivity of Nanocomposites Containing Hybrid Fillers of Carbon Nanotubes and Carbon Black. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, n. 5, p. 1090–1096, 2009.

MA, P. C.; SIDDIQUI, N. A.; MAROM, G.; KIM, J. K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites: Part A** v. 41, p. 1345-1367, 2010.

MA, P. C; ZHENG, Q. B; MADER, E.; KIM, J. K. Behavior of load transfer in functionalized carbon nanotube/epoxy nanocomposites. **Polymer**, v. 53, p. 6081-6088, 2012.

MACEDO, B.B. **Desenvolvimento de adesivos estruturais à base de sílica organicamente modificada (ormosil) e resina epóxi tenacificada com borracha líquida**. 2016. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros)–Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

MAKA, H.; SPYCHAJ, T.; PILAWKA, R. Epoxy Resin/Ionic Liquid Systems: The Influence of Imidazolium Cation Size and Anion Type on Reactivity and Thermomechanical Properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 51, n.14, p. 5197-5206, 2012.

MAKA, H.; SPYCHAJ, T.; ZENKER, M. High performance epoxy composites cured with ionic liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 31, p. 192-198, 2015.

MINAMI, I. Ionic Liquids in Tribology. **Molecules**, v. 14, p. 2286-2305, 2009.

MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; LEE, W. R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry,** v. 21, p. 11-25, 2015.

MUKAI, K.; ASAKA, K.; KIYOHARA, K.; SUGINO, T.; TAKEUCHI, I.; FUKUSHIMA, T.; AIDA, T. High performance fully plastic actuator based on ionic-liquid-based bucky gel. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 17, p. 5555-5562, 2008.

MUKAI, K.; ASAKA, K.; SUGINO, T.; KIYOHARA, K.; TAKEUCHI, I.; TERASAWA, N.; FUTABA, D. N.; HATA, K.; FUKUSHIMA, T. Highly conductive sheets from millimeter-long single-walled carbon nanotubes and ionic liquids: application to fast-moving, low-voltage electromechanical actuators operable in air. **Advanced Materials**, v. 21, n.16. p. 1582-1595, 2009.

NAIK, R. B.; JAGTAP, S. B.; NAIK, R. S.; MALVANKAR, N. G.; RATNA, D. Effect of non-ionic surfactants on thermomechanical properties of epoxy/multiwall carbon nanotubes composites. **Progress in Organic Coatings,** v. 77, n. 11, p. 1883-1889, 2014.

NIETO DE CASTRO, C. A.; LOURENÇO, M. J. V.; RIBEIRO, A. P. C.; LANGA, E.; VIEIRA, S. I. C.; GOODRICH, P.; HARDACRE, C. Thermal properties of ionic liquids and ionanofluids of imidazolium and pyrrolidinium liquids. **Journal Chemical Engineering Data**, v.55, n. 2, p. 653-661, 2009.

NIGAM, V.; SETUA, D. K.; MATHUR, G. N. Characterization of liquid carboxy terminated copolymer of butadiene acrylonitrile modified epoxy resin. **Polymer Engineering Science.** v. 39, p. 1425-1432, 1999.

OZTURK, A.; KAYNAK, C.; TINCER, T. Effects of liquid rubber modification on the behavior of epoxy resin. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 2353-2363, 2001.

PATTI, A.; RUSSO, P; ACIERNO, D.; ACIERNO, S. The effect of filler functionalization on dispersion and thermal conductivity of polypropylene/multi wall carbon nanotubes composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 94, p. 350-359, 2016.

PAUL, N. C.; RICHARDS, D. H.; THOMPSON, D.; An aliphatic amine cured rubber modified epoxide adhesive: 1. Preparation and preliminary evaluation using a room temperature cure. **Polymer**, v. 18, p. 945-950, 1977.

PEREIRA, E. C. L. **Líquido Iônico como Agente de Dispersão de Nanotubos de Carbono em Resina Epoxídica**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros)–Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

PEREIRA, E. C. L. e SOARES, B. G. Conducting epoxy networks modified with non-covalently functionalized multi-walled carbon nanotube with imidazolium-based ionic liquid. **Journal of Applied Polymer Science**, http://dx.doi.org/10.1002/app.43976, 2016.

POLO-LUQUE, M. L.; SIMONET, B. M.; VALCÁRCEL, M. Functionalization and dispersion of carbon nanotubes in ionic liquids. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 47, p. 99-110, 2013.

QIAO, M.; RANB, Q.; WU, S.; Novel star-like surfactant as dispersant for multi-walled carbon nanotubes in aqueous suspensions at high concentration. **Applied Surface Science**, v. 433, p. 975-982, 2018.

RAHMAN, M.; HOSUR, M; ZAINUDDIN, S.; VAIDYA, U; TAUHID, A.; KUMAR, A.; TROVILLION, J.; JEELANI, S. Effects of amino-functionalized MWCNTs on ballistic impact performance of E-glass/epoxy composites using a spherical projectile. **International Journal of Impact Engineering**, v. 57, p. 108-118, 2013.

RAHMATHULAH, M. A. M.; JEYARAJASINGAM, A.; MERRITT, B.; VANLANDINGHAM, M.; MCKNIGHT, S. H.; PALMESE, G. R. Room Temperature Ionic Liquids as Thermally Latent Initiators for Polymerization of Epoxy Resins. **Macromolecules**, vol. 42, n. 9, p. 3219-3221, 2009.

RASHAD, A. M. Effect of carbon nanotubes (CNTs) on the properties of traditional cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 81-101, 2017.

RATNA, D.; PATRI, M.; CHAKRABOTRY, B. C.; DEB, P. C. Amine-terminated polysulfone as modifier for epoxy resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, p. 901–907, 1997.

RATNA, D. e BANTHIA, A. K. Toughened epoxy adhesive modified with acrylate based liquid rubber. **Polymer International**, v. 49, n.3, p. 281-287, 2000.

RATNA, D. Phase separation in liquid rubber modified epoxy mixture. Relationship between curing conditions, morphology and ultimate behavior. **Polymer,** v. 42, p. 4209-4218, 2001.

RATNA, D. Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy.

Rapra Review Reports, v. 16, n. 5, p. 9-13, 2005.

SAADATI, P.; BAHARVAND, H.; RAHIMI, A.; MORSHEDIAN, J. Effect of Modified Liquid Rubber on Increasing Toughness of Epoxy Resins, **Iranian Polymer Journal,** v. 14, n.7, p. 637-646, 2005.

SAHOO, N. G.; RANA, S.; CHO, J. W.; LI, L.; CHAN, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 837-867, 2010.

SALAM, F. A-E; SALAM, M. H. A-E; MOSTAFA, M. T.; NAGY, M. R.; MOHAMED, M. I. Effect of the Vulcanizing System on the Mechanical Properties of Butyl Rubber/Ethylene Propylene Diene Monomer–Carbon Black Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 1539–1544, 2003.

SALIM, M. S. **Reforço Estrutural com Fibra de Carbono - Proposta para Inspeção e Ensaios Não-destrutivos em Reparo de Colagem de Material Compósito em Chapa de Aço, em Reparos de Chapeamentos em FPSO's**. 2004. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica)–COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SANES, J.; SAURÍN, N; CARRIÓN, F. J.; OJADOS, G.; BERMÚDEZ, M. D. Synergy between single-walled carbon nanotubes and ionic liquid in epoxy resin nanocomposites. **Composites Part B**, v. 105, p. 149-159**,** 2016.

SANTOS, W. N.; FILHO R. G.; MUMMERY, P.; WALLWORK, A. Propriedades térmicas de polímeros por métodos transientes de troca de calor. **Polímeros**, v. 13, p. 265-269, 2003.

SANTOS, D. J. **Estudo Experimental da Resistência Mecânica de Junções Adesivas**. 2007. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)–Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SEKITANI, T.; NOGUCHI, Y.; HATA, K.; FUKUSHIMA, T.; AIDA, T.; SOMEYA, T. A Rubberlike stretchable active matrix using elastic conductors. **Science**, v. 321, n. 5895, p. 1468-1472, 2008.

SHIH W. C.; MA, C. C. M.; YANG, J. C.; CHEN, H. D. Polydimethylsiloxane containing isocyanate group-modified epoxy resin: Curing, characterization, and properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, p. 2739–2747, 1999.

SILVA, A. A.; LIVI, S.; NETTO, D. B.; SOARES, B. G.; DUCHET, J.; GÉRARD, J-F. New epoxy systems based on ionic liquid. **Polymer**, vol. 54, p. 2123-2129, 2013.

SYDLIK, S. A.; LEE, J. H.; WALISH, J. J.; THOMAS, E. L.; SWAGER, T. M. Epoxy functionalized multi-walled carbon nanotubes for improved adhesives. **Carbon**, v. 59, p. 109-120**,** 2013.

SOARES, B. G.; GONÇALEZ, V.; GALIMBERTI, R.; SIRQUEIRA, A. S.; BARCIA, F. L.; SIMÃO, R. A. Toughening of an Epoxy Resin with an Isocyanate-Terminated Polyether. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 159–166, 2008.

SOARES, B. G; LIVI, S.; RUMEAU, J. D.; FRANÇOIS, G. J. Synthesis and Characterization of Epoxy/MCDEA Networks Modified with Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Macromolecular Materials and Engineering**: v. 296, p. 826–834, 2011.

SOARES, B. G.; LIVI, S.; DUCHET-RUMEAU, J.; GERARD, J. F. Preparation of epoxy/MCDEA networks modified with ionic liquids. **Polymer**, v. 53, p. 60-66, 2012.

SOARES, B. G.; SILVA, A. A.; LIVI, S.; DUCHET-RUMEAU, J.; GERARD, J. F. New Epoxy/Jeffamine networks modified with ionic liquids. **Journal of Applied Polymer Science**, Journal Applied Polymer Science, v. 131, 39843, 2014.

SOARES, B. G.; RIANY, N.; SILVA, A. A.; BARRA, G. M. O.; LIVI, S. Dual-role of phosphonium – Based ionic liquid in epoxy/MWCNT systems: Electric, rheological behavior and electromagnetic interference shielding effectiveness. **European Polymer Journal,** v. 84, p. 77-88, 2016.

SPRENGER, S. Epoxy resins modified with elastomers and surface-modified silica Nanoparticles, **Polymer,** v. 54, p. 4790-4797, 2013.

SUBRAMANIAM, K.; DAS, A.; HEINRICH, G. Development of conducting polychloroprene rubber using imidazolium based ionic liquid modified multi-walled carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 11, p. 1441-1449, 2011.

SUBRAMANIAN, A. S.; TEY, J. N.; ZHANG, L.; NG, B. H.; ROY, S.; WEI, J. HU, X. M. Synergistic bond strengthening in epoxy adhesives using polydopamine/MWCNT hybrids. **Polymer** v. 82, p. 285-294, 2016.

SUNG, P-C.; CHIU, T-H.; CHANG, S. H. Microwave curing of carbon nanotube/epoxy adhesives. **Composites Science and Technology,** v. 104, p. 97-103, 2014.

TAKIGUCHI, M; IZUMI, S.; YOSHIDA. Rate-dependent shear deformation of ductile acrylic adhesive and its constitutive modelling. **Journal Mechanical Engineering Science**, v. 218, p. 623-629, 2004.

TAN, S. K.; AHMAD, S.; CHIA, C. H.; MAMUM, A.; HEIN, H. P. HEIM. A Comparison Study of Liquid Natural Rubber (LNR) and Liquid Epoxidized Natural Rubber (LENR) as the Toughening Agent for Epoxy. **American Journal of Materials Science**, v. 3, p. 55-61, 2013.

TAO, K.; YANG, S.; GRUNLAN, J. C.; KYM, Y. S.; DANG, B.; DENG, Y.; THOMAS, R. L.; WILSON, B. L.; WEY, X. Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 5248-5254, 2006

THOMAS, R.; DURIX, S.; SINTUREL, C.; OMONOV, T.; GOOSSENS, S.; GROENINCKX, G.; MOLDENAERS, P.; THOMAS, S. Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin e Effects of a liquid rubber inclusion. **Polymer**, v. 48, p. 1695-1710, 2007.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899-1912, 2001.

TUNCKOL, M.; DURAND, J.; SERP, P. Carbon nanomaterial-ionic liquid hybrids. **Carbon**, v.50, p.4303-4334, 2012.

VAISMAN, L.; WAGNER, H. D.; MAROM, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid Interface Science**, V. 128-130, p. 37-46, 2006.

XU, Z.; MIN, C.; CHEN, L.; LIU, L.; CHEN, G.; WU, N. Modification of surface functionality and interlarger spacing of multi-walled carbon nanotubes using-rays. **Journal of Applied Physics**, v. 109, 2011.

YEE, A. F.; PEARSON, R. A. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 2462-2474, 1986.

YU, J.; GROSSIORD, N.; KONING, C. E.; LOOS, J. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. **Carbon**, v. 45, p. 618-623, 2007.

WANG, J. Y.; CHU, H. B.; LI, Y. Why single-walled carbon nanotubes can be dispersed in imidazolium-based ionic liquids. **ACS Nano,** v. 2, p. 2540-2546, 2008.

WANG, Y. T.; WANG, C. S.; YIN, H. Y.; WANG, L. L.; XIE1, H. F.; CHENG, R. S. Carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile-toughened epoxy/carboxyl-modified carbon nanotube nanocomposites: Thermal and mechanical properties. **eXPRESS Polymer Letters**, v.6, n.9, p. 719–728, 2012.
WANG, Z.; QI, R.; WANG, J.; QI, S. Thermal conductivity improvement of epoxy composite filled with expanded graphite. **Ceramics International**, v. 41, p. 13541-13546, 2015.

WANG, F.; DRZAL, L. T.; QIN, Y.; HUANG, Z. 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.

WERNIK, J. M.; MEGUID, S. A. On the mechanical characterization of carbon nanotube reinforced epoxy adhesives. **Material & design**, v. 59, p. 19-32, 2014.

WU, K.; XUE, Y.; YANG, W.; CHAI, S.; CHEN, F.; FU, Q. Largely enhanced thermal and electrical conductivity via constructing double percolated filler network in polypropylene/expanded graphite – Multi-wall carbon nanotubes ternary composites. **Composites Science and Technology** v. 130, p. 28-35, 2016.

ZHANG, J.; DENG, S.; WANG, Y.; YE, L. Role of rigid nanoparticles and CTBN rubber in the toughening of epoxies with different cross-linking densities. **Composites: Part A**, v. 80, p. 82-94, 2016.

ZHAO, F.; WU, X.; WANG, M.; LIU, Y.; GAO, L.; DONG, S. Electrochemical and bioelectrochemistry properties of room-temperature ionic liquids and carbon composite materials. **Analytical Chemistry**, v.76, n. 17, p. 4960-4967, 2004.

ZHAO, L.; LI, Y.; CAO, X.; YOU, J.; DONG, W. Multifunctional role of an ionic liquid in melt-blended poly(methyl methacrylate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. **Nanotechnology**, v. 23, n. 25, 255702, 2012.

ZHAO, K.; WANG, J.; SONG, X.; LIANG, C.; XU, S. Curing kinetics of nanostructured epoxy blends toughened with epoxidized carboxyl-terminated liquid rubber. **Thermochimica Acta,** v. 605, p. 8-15, 2015.

ZHENG, X.; LI, D.; FENG, C.; CHEN, X. Thermal properties and non-isothermal curing kinetics of carbon nanotubes/ionic liquid/epoxy resin systems. **Thermochimica Acta**, v. 618, p. 18-25, 2015.

ZHOU, X.; WU, T.; DING, K.; HU, B.; HOU, M.; HAN, B. The dispersion of carbon nanotubes in water with the aid of very small amounts of ionic liquid. **Chemical Communications**, v. 14, p. 1897-1899, 2009.