



EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO NO COMPORTAMENTO TIXOTRÓPICO DA RESINA EPÓXI

Pereira, A. C. M.^{1*}; Klein, T.¹; Romanzini, D.²; Amico, S. C.¹; Bianchi, O.¹

¹ PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, Brasil. E-mail: caroline.muller@ufrgs.br*; taina.klein@ufrgs.br; amico@ufrgs.br; otavio.bianchi@ufrgs.br

² Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais (PPGTEM). Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS), R. Princesa Isabel, 60, Feliz, Brasil. E-mail: daiane.romanzini@feliz.ifrs.edu.br

**autor para correspondência*

RESUMO

O uso de nanopartículas como cargas para obtenção de diferentes funcionalidades em epóxi tem atraído muita atenção. Entretanto, tais partículas modificam as características reológicas e o processamento da epóxi. Neste estudo, 0,05 wt.% de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) foi incorporado em epóxi e o efeito dessa carga foi investigado por ensaios reológicos, utilizando curvas de fluxo em temperaturas de 25, 40 e 60 °C. A resina epóxi com endurecedor foi preparada por meio de agitação mecânica, os MWCNTs foram dispersos utilizando ultrassom de ponteira, seguido da dispersão do acelerador. Foi analisada a área de histerese na curva de taxa de cisalhamento vs tensão de cisalhamento. As curvas de fluxo a 25 °C para resina pura não mostraram tixotropia devido à sua natureza Newtoniana, enquanto, com adição de carga, as amostras apresentaram fluxo não-Newtoniano e loop de histerese.

Palavras chave: epóxi, cargas, reologia.

INTRODUÇÃO

A resina epóxi se destaca por apresentar vantagens como a ausência de emissões voláteis durante a cura, mínima ou insignificante contração de volume, excelentes propriedades de adesão a diversos materiais devido aos grupos polares em sua estrutura, e a capacidade de incorporar diferentes cargas para melhorar as propriedades do sistema (1).

Recentemente, cargas em escala nanométrica têm atraído a atenção de diversos pesquisadores devido à elevada área superficial, que contribui para a reação e ligação dos materiais, resultando em melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas (2). Por exemplo, é possível obter revestimentos com ação microbiana utilizando nanopartículas de prata, melhorar a adesividade utilizando grafeno (GN), materiais condutores com nanotubos de carbono (CNT) e materiais antifalsificação, como pontos quânticos de carbono (CQDs) (3–6). As nanoargilas e nanossílicas são adequadas para diversas aplicações em nanocompósitos como agentes de retardamento de chamas (7,8).

Ay e Tanoğlu (9) estudaram a incorporação de nanotubos de carbono de parede única (SWCNT) em resina epóxi. Com base em medições reológicas, a resina epóxi pura apresentou um comportamento visivelmente Newtoniano, que desapareceu à medida que a concentração de SWCNTs aumentou. Ademais, Bianchi *et al.* (10) relataram que a adição de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) aumentou a viscosidade da resina epóxi.

A tixotropia pode ser medida em teste de loop, que consiste em aumentar linearmente a taxa de cisalhamento ou a tensão de cisalhamento de zero até um valor máximo e, em seguida, retornar a zero (11). A área formada pela curva de histerese é utilizada para quantificar a tixotropia (12), sendo que uma área maior representa uma maior tixotropia. A área e a forma do *loop* de histerese podem variar significativamente dependendo do material (13,14). Demoliner *et al.* (15) relataram que a área indica a quantidade de energia necessária para romper a estrutura tixotrópica.

Neste trabalho, foi avaliado o efeito tixotrópico da adição de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), 0,05 wt.% nas propriedades reológicas da resina epóxi. Utilizou-se curvas de fluxo, nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C, com o objetivo de compreender como essas partículas alteram as propriedades reológicas e melhorar o processamento da resina para compósitos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A resina epóxi utilizada foi do tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), doada pela Olin Corporation. Como endurecedor, foi usada a dicianodiamida (dicy) da Sigma Aldrich Company com um acelerador do tipo imidazol. MWCNT, com diâmetro de ~ 140 nm e comprimento de ~ 7 μm , foram adquiridos da Strem Chemicals, Inc. EUA.

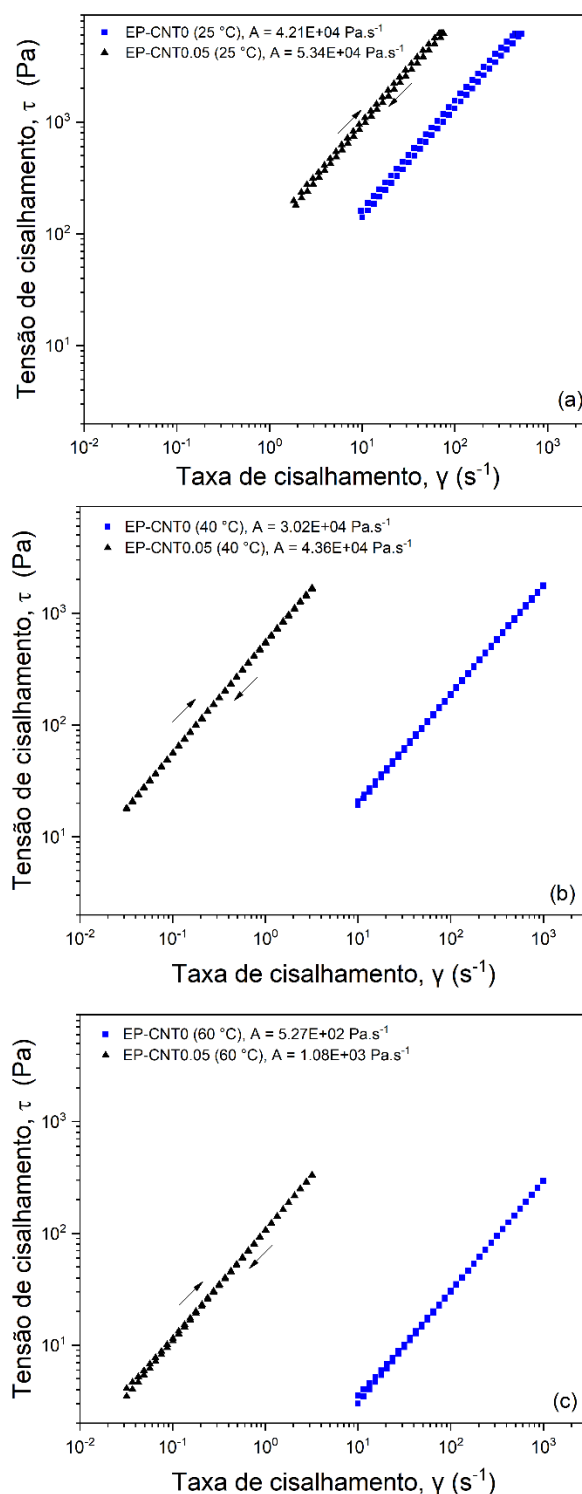
A resina epóxi e a dicy foram misturados mecanicamente (ULTRA-TURRAX® - IKA T18). Em seguida, os MWCNTs foram dispersos no ultrassom de ponteira (UP400St), seguido pela dispersão do acelerador. A mistura foi degaseificada por 20 min a temperatura ambiente na estufa a vácuo. A amostra contendo epóxi pura sem carga foi denominada por EP-CNT0, onde EP representa epóxi, e CNT representa MWCNT, seguido pelo percentual em massa da nanopartícula. Desta forma, a amostra contendo 0,05% em massa de MWCNT é denominada de EP-CNT0.05.

A análise do comportamento tixotrópico foi realizada com um reômetro MCR 101 (Anton Paar) equipado com uma placa paralela de 50 mm de diâmetro, um gap de 0,5 mm e uma tensão controlada de 1 Pa, nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C. Foi realizado um teste de loop de histerese, que consiste em aumentar a taxa de cisalhamento inicialmente de 10 para 10^3 s^{-1} (rampa ascendente), seguido por uma redução de 10^3 para 10 s^{-1} (rampa descendente). A área do loop de histerese foi calculada integrando a curva de tensão de cisalhamento vs taxa de cisalhamento utilizando um software Rheoplus v3.62 (Anton Paar, Germany).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados reológicos estão apresentados na Figura 1, com curvas de fluxo ascendentes e descendentes e áreas obtidas para as diferentes formulações nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C. A amostra EP-CNT0, sem nanocarga, demonstraram comportamento não-Newtoniano e comportamento tixotrópico, notavelmente a 25 °C. Entretanto, nas temperaturas de 40 e 60 °C, não apresentaram loops de histerese.

Figura 1. Curvas de histerese para as amostras EP-CNT0 e EP-CNT0.05 nas temperaturas de: (a) 25 °C, (b) 40 °C e (c) 60 °C



Ao adicionar a nanocarga à resina epóxi, ocorre um aumento da viscosidade devido ao tamanho e à forma das partículas. A tixotropia é um fenômeno reversível que representa a dependência da viscosidade do fluido em

relação ao tempo (12,15). A tixotropia é afetada por várias características microestruturais, incluindo o tamanho dos agregados, a forma dos agregados e a uniformidade da fase dispersa (16). Klein *et al.* (8) comentam que introdução de nanopartículas, como CNTs, pode levar ao surgimento de estruturas hierárquicas complexas e, conseqüentemente, ao aumento da viscosidade devido à restrição espacial imposta por essas partículas.

Na Figura 1 nota-se que, ao adicionar CNT, os valores de área aumentaram. Vê-se também a influência da temperatura nos materiais analisados, como relatado no estudo de Klein *et al.*, (8). Ao aumentar a temperatura, promove-se agitação molecular, ocasionando uma maior mobilidade. Porém, quanto mais rápida a reestruturação, maior será a tixotropia do material e menor a área de histerese correspondente (15). Portanto, a dependência da tixotropia com a temperatura é um fator crucial a ser considerado no desenvolvimento de materiais baseados em resina epóxi para aplicações futuras, como em compósitos.

CONCLUSÃO

A investigação reológica mostrou que a resina epóxi apresentou comportamento puramente Newtoniano. As suspensões com carga no sistema de resina epóxi mostrou comportamento de fluxo não-Newtoniano e *loops* de histerese na amostra a 25 °C. A área de histerese nas amostras EP-CNT0.05 foi maior, confirmando o aumento da tixotropia.

A análise mostrou que a adição de cargas nanométricas, como os nanotubos de carbono, impacta significativamente as propriedades reológicas da resina epóxi. A elevação da temperatura reduziu os loops de histerese, indicando que a tixotropia é altamente dependente da temperatura e pela interação partícula-partícula e partícula-polímero.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERGS (projeto Inova Clusters Tecnológicos nº 22/2551-0000839-9) e CAPES pelo suporte financeiro. Além disso, o apoio do

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) e à Olin Corporate pela doação de materiais.

REFERÊNCIAS

- (1) FIORE, V.; VALENZA, A. Epoxy resins as a matrix material in advanced fiber-reinforced polymer (FRP) composites. *ADVANCED FIBRE-REINFORCED POLYMER (FRP) COMPOSITES FOR STRUCTURAL APPLICATIONS*, p. 88-121 2013. doi.org.10.1533/9780857098641.1.88.
- (2) NANDA, T.; SINGH, K.; SHELLY, D.; MEHTA, R. Advancements in multi-scale filler reinforced epoxy nanocomposites for improved impact strength: A review. *CRITICAL REVIEWS IN SOLID STATE AND MATERIALS SCIENCES*, v. 46, p. 281, 2021. doi.org.10.1080/10408436.2020.1777934.
- (3) BERTANI, R.; BARTOLOZZI, A.; PONTEFISSO, A.; QUARESIMIN, M.; ZAPPALORTO, M. Improving the antimicrobial and mechanical properties of epoxy resins via nanomodification: An overview. *MOLECULES*, v. 26, p. 5426, 2021. doi.org.10.3390/molecules26175426.
- (4) WANG, Z.; JIA, Z.; FENG, X.; ZOU, Y. Graphene nanoplatelets/epoxy composites with excellent shear properties for construction adhesives. *COMPOSITES PART B: ENGINEERING*, v. 152, p. 311, 2018. doi.org.10.1016/j.compositesb.2018.08.113.
- (5) MECKLENBURG, M.; MIZUSHIMA, D.; OHTAKE, N.; BAUHOFFER, W.; FIEDLER, B.; SCHULTE, K. On the manufacturing and electrical and mechanical properties of ultra-high wt.% fraction aligned MWCNT and randomly oriented CNT epoxy composites. *CARBON*, v. 91, p. 275, 2015. doi.org.10.1016/j.carbon.2015.04.085.
- (6) LEE, U.; HEO, E.; LE, T. H.; LEE, H.; KIM, S.; LEE, S.; et al. Carbon dots for epoxy curing: Anti-forgery patterns with long-term luminescent stability. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, v. 405, p. 126988, 2021. doi.org.10.1016/j.cej.2020.126988.
- (7) GIBSON, G. Epoxy resins. In: *BRYDSON'S, Plastics Materials*. Elsevier, 2017. p. 773–797. doi.org.10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X.
- (8) KLEIN, T.; PEREIRA, A. C. M.; BECKER, C.; AMICO, S. C.; ROMANZINI, D.; BIANCHI, O. Effect of nano-silica and carbon nanotubes on the rheology and

flammability behavior of epoxy. *NANO-STRUCTURES & NANO-OBJECTS*, v. 39, p. 101260, 2024. doi.org.10.1016/j.nanoso.2024.101260.

(9) AY, Z.; TANOĞLU, M. The effect of single-walled carbon nanotube (SWCNT) concentration on the mechanical and rheological behavior of epoxy matrix. *MECHANICS OF COMPOSITE MATERIALS*, v. 56, p. 523, 2020. doi.org.10.1007/s11029-020-09900-7.

(10) BIANCHI, O.; CRUZ, J. A.; PAIM, L.; LAVORATTI, A.; AL-MAQDASI, Z.; AMICO, S. C.; et al. Rheology, curing and time-dependent behavior of epoxy/carbon nanoparticles systems. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, v. 141, p. 1, 2024. doi.org.10.1002/app.54821.

(11) BARNES, H. A. Thixotropy—A review. *JOURNAL OF NON-NEWTONIAN FLUID MECHANICS*, v. 70, p. 1, 1997. doi.org.10.1016/S0377-0257(97)00004-9.

(12) TANG, J.; BAI, Y.; CHEN, X. An investigation of inorganic fillers on rheological properties and tensile strength of epoxy repair coating using mixture design method. *CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS*, v. 307, p. 124866, 2021. doi.org.10.1016/j.conbuildmat.2021.124866.

(13) MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Thixotropy. *ADVANCES IN COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, v. 147–148, p. 214, 2009. doi.org.10.1016/j.cis.2008.09.005.

(14) LIU, F.; YU, W.; WANG, Y.; SHANG, R.; ZHENG, Q. Curing kinetics and thixotropic properties of epoxy resin composites with different kinds of fillers. *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY*, v. 18, p. 2125, 2022. doi.org.10.1016/j.jmrt.2022.03.102.

(15) DEMOLINER, L. B.; AGNOL, L. D.; ZANOTTI, S. B.; DIAS, F. T. G.; ANGELI, V. W.; BIANCHI, O. Correlation between rheological properties and capillary fixation for modelling creams. *BRAZILIAN JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES*, v. 54, p. 1, 2018. doi.org.10.1590/s2175-97902018000317642.

(16) LEE, D.; KOO, S. Thixotropic behavior and particulate aggregation in a suspension of carbon nanotubes. *KOREA-AUSTRALIA RHEOLOGY JOURNAL*, v. 35, p. 127, 2023. doi.org.10.1007/s13367-023-00060-3.

EFFECT OF THE CNT ADDITION ON THE THIXOTROPIC BEHAVIOR OF EPOXY RESIN

ABSTRACT

The use of nanoparticles as fillers to obtain different functionalities in thermosetting polymers, such as epoxy, has attracted great attention. However, such particles modify the rheological characteristics and processing. In this study, 0.05 wt.% multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were incorporated into epoxy and the effect of this filler was investigated with rheological tests using flow curves at temperatures of 25, 40, and 60 °C. The epoxy resin with hardener was prepared by mechanical stirring, the MWCNTs were dispersed using tip ultrasound, followed by dispersion of the accelerator. The hysteresis area observed in the shear rate vs shear stress curve was analyzed. The flow curves at 25 °C for pure resin showed that no thixotropy due to its Newtonian nature, while with the addition of filler, the samples showed non-Newtonian flow and hysteresis loops.

Keywords: epoxy, fillers, rheology.