

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

**ESTRATÉGIAS DE OBTENÇÃO DE SISTEMAS EPOXÍDICOS CONDUTORES
PARA APLICAÇÃO COMO ABSORVEDORES DE ONDAS
ELETROMAGNÉTICAS**

Anna Paula Azevedo de Carvalho

Rio de Janeiro

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

A33le Azevedo de Carvalho, Anna Paula
ESTRATÉGIAS DE OBTENÇÃO DE SISTEMAS EPOXÍDICOS
CONDUTORES PARA APLICAÇÃO COMO ABSORVEDORES DE
ONDAS ELETROMAGNÉTICAS / Anna Paula Azevedo de
Carvalho. -- Rio de Janeiro, 2019.
132 f.

Orientadora: Bluma Guenther Soares.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora
Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Polímeros, 2019.

1. Nanocargas de carbono. 2. Resina epóxi. 3.
Líquido iônico. 4. Cura. 5. Blindagem
eletromagnética. I. Guenther Soares, Bluma, orient.
II. Título.

ANNA PAULA AZEVEDO DE CARVALHO

**ESTRATÉGIAS DE OBTENÇÃO DE SISTEMAS EPOXÍDICOS CONDUTORES
PARA APLICAÇÃO COMO ABSORVEDORES DE ONDAS
ELETROMAGNÉTICAS**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutora em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovada em 12/07/2019

BANCA EXAMINADORA



Orientadora Prof.^a Dra. Bluma Guenther Soares

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ




Dra. Valéria Gonçalves Costa

Instituto Nacional de Tecnologia – INT



Dra. Márcia Gomes de Oliveira

Instituto Nacional de Tecnologia – INT



Prof.^a Dra. Daniele Cruz Bastos

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO



Prof.^a Dra. Luciana Spinelli Ferreira

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Dedico à minha mãe, Ilenir, minha melhor amiga,
colaboradora e incentivadora.

AGRADECIMENTOS

Meu mais sincero e profundo agradecimento a todos os amigos e familiares que me encorajaram e ajudaram a terminar o doutorado. Foram quatro anos vividos com muita intensidade, estresse e alguns obstáculos. Entretanto, foi também um período de enorme construção de conhecimento e amadurecimento com apoio de amigos que levarei para o resto da vida.

Agradeço a minha orientadora, Bluma, pela oportunidade e, sobretudo pela paciência e voto de confiança. Reconheço que levar adiante um projeto com todas as adversidades que surgiram ao longo desses quatro anos foi difícil e complicado. Mas com esforço e dedicação nós conseguimos. Sua energia e entusiasmo com a pesquisa sempre foram muito motivadores.

Agradeço a minha grande amiga Danielle Ferreira, pela amizade atemporal, pelo incentivo e pela companhia na bancada durante todo o doutorado. Meu eterno agradecimento a Ana Luisa, minha amiga de longa data, pelo apoio até o dia da defesa. Exemplo de perseverança e generosidade.

Agradeço também ao professor Ailton, que me acompanhou desde os primeiros passos do doutoramento. Obrigada pelos ensinamentos na disciplina de Reações químicas em polímeros: motivadora e fundamental para minhas escolhas de projeto.

Aos amigos do IMA que me acompanharam desde o nivelamento, em especial à Ana Luísa, Elisângela, Camila, Laiza e Moisés. A todos os colegas do laboratório J-112 pelo auxílio no dia a dia com os trabalhos de bancada, em especial Elisângela e Loan; aos sempre solícitos funcionários do LAPIN, Dalva e Carlos; e a todo corpo social do IMA pela contribuição com a minha formação.

Aos membros da banca examinadora Valéria Costa, Márcia Gomes, Daniele Bastos e Luciana Spinelli, que se dispuseram a ler este trabalho, discutí-lo e contribuir para sua concretização como uma tese de doutorado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Obrigada mãe querida por estar ao meu lado apoiando meus sonhos incondicionalmente, pelo tanto que sempre lutou pela minha formação acadêmica. Obrigada também ao meu irmão Marcelo, meu grande amigo, e a minha incentivadora Maria Irene que me deu forças até a última página. À minha amiga querida de longa data, Karina Araújo.

Em especial, ao meu companheiro Nando que esteve ao meu lado em todos os momentos desta jornada, sempre me encorajando a transcender limites e romper barreiras.

“(...) we must not forget that when radium was discovered no one knew that it would prove useful in hospitals. The work was one of pure science. And this is a proof that scientific work must not be considered from the point of view of the direct usefulness of it. It must be done for itself, for the beauty of science, and then there is always the chance that a scientific discovery may become like the radium a benefit for humanity.”

Marie Skłodowska Curie

Parte do seu discurso no Vassar College em 1921. Conduziu pesquisas pioneiras no ramo da radioatividade e foi a primeira pessoa a ser laureada com o prêmio Nobel duas vezes.

“Foi o tempo que dedicaste à tua rosa que a fez tão importante.”

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

Nesta pesquisa foi apresentada pela primeira vez a habilidade do LI bmim.BF₄ de aumentar a absorção de micro-ondas de resina epóxi, dielétrica e transparente, apenas com o controle dos parâmetros de polimerização e procedimentos simples de mistura, trazendo novas perspectivas de aplicações. A adição de nanocargas de carbono traz a promessa de aumento da condutividade elétrica e da absorção de micro-ondas. Porém, as propriedades ópticas da resina são comprometidas, limitando sua aplicação. Diferentes estratégias foram adotadas para aumento da absorção de micro-ondas. A 1ª estratégia envolve o controle da estrutura eletrônica da RE para aumento da absorvidade de micro-ondas, através do sistema de cura, sem adição de cargas condutoras. Outra estratégia envolve sistemas condutores elétricos através de híbridos de carbono de geometria diferenciada: NPG (2D)/NTC (1D). Buscou-se avaliar se bmim.BF₄ poderia potencializar o ganho de absorvidade para qualquer dos dois sistemas. Inicialmente, bmim.BF₄ foi estudado como iniciador da polimerização (agente de cura para a RE por si só), e como aditivo para agentes de cura de alta temperatura: MTHPA e MCDEA. Realizou-se estudo preliminar para avaliar a sinergia das nanocargas, por ação dispersante de NPG em alta concentração favorecendo as interações do tipo π . Em seguida, foi avaliado o efeito do LI como agente dispersante secundário. Bmim.BF₄ foi confirmado como agente de cura para RE apesar da sua baixa reatividade comparada a outros LI. A combinação do LI com agentes de cura convencionais ocasionou a redução da T_g, provavelmente devido a reações laterais na cura e ao efeito plastificante do LI. As redes RE/LI/MTHPA são capazes de absorver cerca de 98% da radiação EM (-16 dB em 11 GHz). Mecanismos para compreensão da relação cura-propriedades foram propostos. Nos nanocompósitos com MTHPA, a adição do híbrido NTC/NPG (0.25/5 phr), sem LI, resultou em propriedades superiores de condutividade elétrica e de absorção de micro-ondas (-24 dB em 10,2 GHz). Provavelmente, resultante das interações π e da formação da rede 3D mais eficiente. Nos nanocompósitos com MCDEA foram observados problemas com a viscosidade e processabilidade. Entretanto, LI reduziu a viscosidade das dispersões antes da cura, melhorando a dispersão dos nanocompósitos curados com MCDEA.

Palavras-chave: Nanocargas de carbono. Resina epóxi. Líquido iônico. Cura. Blindagem eletromagnética.

ABSTRACT

This work shows for the first time the ability of IL bmim.BF₄ to increase the microwave absorption of a dielectric material, based on epoxy resin, just by control of polymerization parameters and simple mixing procedures, bringing the new perspectives of applications to epoxy coatings. The addition of carbon nanofillers promises the increasing in electrical conductivity and microwave absorption. However, the optical properties of resin are compromised, limiting its application. Different strategies were adopted in this work to increase the ER microwave absorption. The first strategy involves the control of the electronic structure of ER, preserving the dielectric character and transparency, just by the system of cure. Another strategy involves the development of electrical conductive systems through differentiated geometric carbon nanohybrids: GNP (2D)/CNT (1D). We aimed to evaluate if bmim.BF₄ could potentiate the absorbance gain for any of the systems. Firstly, bmim.BF₄ was studied as curing agent (polymerization initiator) and curing additive (catalyst) for high curing temperature conventional curing agents: MTHPA e MCDEA. A preliminary study was carried out to evaluate the synergism of nanofillers through the dispersing action of high content of GNP. After that, the effect of LI as secondary dispersing agent was evaluated. Bmim.BF₄ was confirmed as curing agent for ER despite its low reactivity compared to other IL. The combination of bmim.BF₄ with conventional curing agents resulted in the reduction of T_g, probably due to side reactions during the curing process and plasticizing effect of IL. ER/LI/MTHPA networks are capable to absorbing about 98% of incoming EM radiation (up to -16 dB at 12 GHz). Mechanisms for understanding the relationship between the curing process and properties were proposed. The addition of CNT/GNP (0.25/5 phr) hybrid, without LI, resulted in higher properties of electrical conductivity (10⁻¹ S/m) and electromagnetic shielding (-24 dB at 10 GHz) in MTHPA nanocomposites. Probably, it was a result of the π interactions and the formation of the more efficient 3D network formation. Problems with viscosity dispersions and processability were observed in the MCDEA nanocomposites. However, bmim.BF₄ reduced the viscosity before curing and improved the dispersion of the nanofillers into ER cured with MCDEA.

Keywords: Carbon Nanofillers. Epoxy. Ionic liquid. Curing behavior. Eletromagnetic Shielding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Unidade estrutural do pré-polímero de DGEBA	21
Figura 2. Mecanismos de cura co-reativa e catalítica da resina epóxi	23
Figura 3. Estrutura química do anidrido 3-metiltetrahidroftálico	24
Figura 4. Reações envolvidas a cura de resina epóxi com anidrido.....	25
Figura 5. Estrutura química do MCDEA usado neste trabalho	25
Figura 6. Esquema de reação entre DGEBA e uma amina aromática	26
Figura 7. Mecanismo de formação do aduto de adição para cura de PGE com 2,4-EMI (esquema 1) e 1,2-BMI (esquema 2)	28
Figura 8. Organização espacial das formas alotrópicas do carbono	29
Figura 9. Representação de nanoplaquetas de grafeno do tipo xGNP®.....	30
Figura 10. Representação esquemática de SWNTC (a) e MWNTC (b)	31
Figura 11. Estrutura genérica do LI a base de metilimidazol.....	33
Figura 12. Mecanismo genérico de cura de DGEBA através de LI imidazólico	35
Figura 13. Mecanismo de cura de resina epóxi por LI imidazólico: ataque ao grupo epóxido através nitrogênio menos ácido	36
Figura 14. I-Espectro Raman de NTC e NTC-LI na faixa de 1000-3000 cm ⁻¹ . II- Dependência da eficiência de blindagem eletromagnética com a frequência para as redes Epóxi/NTC/LI contendo 0 (a), 0,5 (b) e 1 phr de carga. III-Imagens de TEM: NTC-LI disperso pelo método A (a) e D (d).....	37
Figura 15. I-Espectro de DRX de GO e GO funcionalizado com LI-silano. II-Imagens de microscopia óptica das dispersões epóxi/GO-LI. III- Termograma de DSC dos sistemas epóxi/GO-LI.....	38
Figura 16. Compósitos com híbridos de NTC e Grafeno: esquema de interação(a), imagem de SEM (b) e ganho de condutividade térmica (c)	39
Figura 17. Representação esquemática da conservação de energia com placa metálica, na medição pelo método de reflexão de uma porta.	52
Figura 18. Termograma de DSC da RE pura (a), curada com bmim.BF4 1,25 (b), 2,5 (c) e 5 (d) phr.....	55
Figura 19. Proposta de mecanismo de cura da resina epóxi com bmim.BF4(a)(b)...	56
Figura 20. Espectros de FTIR de RE/bmim.BF4 5 phr (a). Conversão de epóxidos (b) durante o processo de cura para os aumentos progressivos de temperatura.....	59

Figura 21. Espectro de ^{13}C -NMR no estado sólido de RE/bmim.BF ₄ (5 phr) curada a 230 °C, 2 h.	60
Figura 22. Termogramas de DSC (modo dinâmico) para a RE curada com MTHPA/bmim.BF ₄	61
Figura 23. Proposta de mecanismo para cura do sistema RE/bmim.BF ₄ /MTHPA: adição nucleofílica via ativação do anidrido pelo derivado alquil-imidazol	62
Figura 24. Proposta de mecanismo para cura do sistema RE/bmim.BF ₄ /MTHPA por abertura do anel epóxido via ataque nucleofílico	63
Figura 25. Espectros de FTIR durante o processo de cura de RE/MTHPA com 5 phr de bmim.BF ₄	64
Figura 26. Termogramas de DSC (modo dinâmico) para a RE curada MCDEA/bmim.BF ₄	65
Figura 27. Proposta de mecanismo das reações envolvidas durante a cura de ER com MCDEA e LI.....	66
Figura 28. Espectros de FTIR durante o processo de cura de RE/MCDEA com 5 phr de bmim.BF ₄ a 25°C (a), após 140°C (b) e após 200°C (c)	67
Figura 29. Conversão de epóxidos durante o processo de cura da RE com MTHPA/bmim.BF ₄	68
Figura 30. Conversão de epóxidos durante o processo de cura com MCDEA/bmim.BF ₄	69
Figura 31. Análise termogravimétrica dos termorrígidos epoxídicos com 5 phr de bmim.BF ₄	70
Figura 32. A influência do agente de cura nos valores de $\tan \delta$ e T_g das redes epoxídicas correspondentes em função do teor de bmim.BF ₄	72
Figura 33. Visão macroscópica das placas de 2 mm dos sistemas epoxídicos: (a) RE/bmim.BF ₄ , (b) RE/bmim.BF ₄ /MCDEA e (c) RE/bmim.BF ₄ /MTHPA.....	73
Figura 34. Espectros de absorção na região UV-vis das redes no estado sólido em função do sistema de cura e teor de LI	74
Figura 35. Condutividade AC dos sistemas RE/LI/MTHPA e RE/LI/MCDEA em função da concentração de LI	75
Figura 36. Perda reflexiva das redes epoxídicas em função do teor de LI e do sistema de cura	77
Figura 37. Dependência da viscosidade complexa com a frequência angular das dispersões de RE e nanocompósitos antes da cura.	81

Figura 38. Esquema proposto da dimensionalidade das nanoestruturas de carbono hibridizadas em sp^2 antes e após dispersão na resina epóxi.....	82
Figura 39. Imagens de SEM da superfície criogenicamente fraturada dos nanocompósitos curados com anidrido: RE/NTC 0,25 (a), RE/NPG 5 (b) e RE/NTC/NPG (0,25/5) (c).....	84
Figura 40. Termogramas de DSC (modo dinâmico) dos compósitos obtidos da cura com anidrido.....	87
Figura 41. À esquerda: condutividade AC dos nanocompósitos com NTC e NPG. À direita: representação sugerida da disposição entre híbridos NTC-NPG (adaptado de Dang et. al. 2016).....	89
Figura 42. Propriedades termomecânicas em termos de módulo de armazenamento E' (a) e Tan delta (b) para os compósitos com híbridos de NTC/NPG curados com anidrido ftálico	90
Figura 43. Perda de reflexão (atenuação de radiação EM) para os nanocompósitos contendo NTC, NPG e híbridos NTC/NPG para os teores 1 e 5 phr de NPG	91
Figura 44. Visão macroscópica da aglomeração e separação de fases das nanocargas na matriz epóxi na amostra RE/NTC/NPG 1	92
Figura 45. Imagens de SEM (5000x) da superfície fraturada dos nanocompósitos curados com anidrido: RE/NTC 0,25 (a), RE/NPG 5 (b) e RE/NTC/NPG (0,25/5) (c).	93
Figura 46. Termogramas de DSC (modo dinâmico) dos nanocompósitos obtidos da cura com MCDEA contendo 0,25 phr de NTC e 5 phr de NPG.....	95
Figura 47. Espectros de FTIR dos nanocompósitos obtidos durante a cura com MCDEA contendo 0,25 phr de NTC e 5 phr de NPG	96
Figura 48. Propriedades termomecânicas em termos de Módulo E' (a) e Tan delta (b) para os nanocompósitos com híbridos de NTC/grafite curados com amina aromática	97
Figura 49. Condutividade elétrica dos nanocompósitos com híbridos de 0,25 phr de NTC e 5 phr de NPG (a) e visão macroscópica da separação de fases do CP analisado (b).....	98
Figura 50. Perda de reflexão (atenuação de radiação EM) para os compósitos contendo NTC, NPG e híbridos NTC/NPG para os teores de 0,25 phr de NTC e 5 phr de NPG	99
Figura 51. Representação esquemática do uso do LI como agente de dispersão das nanocargas híbridas NTC e NPG através de interações não covalente envolvendo sistemas π	100
Figura 52. Espectro de FTIR para LI, NTC/LI 1:5 m/m e NPG/LI 1:5 m/m	101

Figura 53. Dependência da viscosidade complexa com a frequência angular das dispersões antes da cura: RE pura e nanocompósitos com híbridos NCT/NPG (0,25/5 phr) e NTC/NPG/LI (0,25/5/2,5 phr)	102
Figura 54. Imagens de SEM (5000x) da superfície fraturada de RE/híbridos NTC/NPG (0,25/5 phr) em função do sistema de cura e da presença de LI: sem LI (a e c) e com LI (b e d)	104
Figura 55. Termogramas de DSC (modo dinâmico) em função do sistema de cura e da presença de LI. RE/NCT/NPG (0,25/5 phr) e RE/NTC/NPG/LI (0,25/5/2,5 phr). 106	
Figura 56. Propriedades de módulo de armazenamento E' (a) e tan delta (b) para epóxi e híbridos-LI em função do sistema de cura. RE/NCT/NPG (0,25/5 phr) e RE/NTC/NPG/LI (0,25/5/2,5 phr).....	108
Figura 57. Condutividade elétrica da RE e compósitos com híbridos s e híbridos-LI em MTHPA. RE/NCT/NPG (0,25/5 phr) e RE/NTC/NPG/LI (0,25/5/2,5 phr).....	109
Figura 58. Condutividade elétrica da RE e dos nanocompósitos com híbridos-LI curados com MCDEA.....	110
Figura 59 Perda de reflexão (atenuação de radiação EM) para os nanocompósitos contendo híbridos-LI em função do sistema de cura. RE/NCT/NPG (0,25/5 phr) e RE/NTC/NPG/LI (0,25/5/2,5 phr).....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Vantagens e limitações de alguns métodos de funcionalização de NTC ..	32
Tabela 2. Características dos materiais e reagentes utilizados.....	44
Tabela 3. Formulação e protocolo de cura dos sistemas epóxi obtidos	46
Tabela 4. Formulação dos compósitos via funcionalização não covalente	47
Tabela 5. Protocolo de tratamento térmico utilizado durante o estudo de cura por FTIR	50
Tabela 6. Temperaturas de decomposição dos termorrígidos de epóxi em função do sistema de cura	70
Tabela 7. Propriedades elétricas em 1 Hz dos sistemas RE/LI em função do teor de LI e ag. de cura	75
Tabela 8. Efeito da adição do agente de cura sobre a viscosidade complexa à 25°C, em 0.1 Hz, das dispersões (após homogeneização e antes da cura)	83
Tabela 9. Efeito das nanocargas sobre o comportamento de cura da RE curada com MTHPA.....	85
Tabela 10. Propriedades elétricas em 1 Hz dos nanocompósitos em função do sistema de cura	88
Tabela 11. Comportamento de cura da RE com MCDEA	94
Tabela 12. Efeito da adição do agente de cura sobre a viscosidade complexa à 25°C, em 0,1 Hz, das dispersões (antes da cura): RE/NCT/NPG (0,25/5 phr) e RE/NTC/NPG/LI (0,25/5/2,5 phr).....	103
Tabela 13. Comportamento de cura da RE curada com MTHPA e com MCDEA: RE/NCT/NPG (0,25/5 phr) e RE/NTC/NPG/LI (0,25/5/2,5 phr)	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**Para as espécies químicas, reagentes ou produtos, recorrentes no texto foram utilizadas siglas e abreviaturas.*

LI – Líquido iônico

RE – Resina epóxi

DGEBA – Pré-polímero de diglicidil éter de bisfenol A

MTHPA – Anidrido metil-tetra-hidroftálico

MCDEA – 4,4'-metilenobis(3-cloro-2,6-dietilanilina)

BF₄ – Tetrafluoroborato

bmim – 1-butil-3-metilimidazol

bmim.BF₄ – Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol

2,4-EMI – 2-etil-4-metil-imidazol

1,2-BMI – 1-butil-2-metil-imidazol

NTC – Nanotubos de carbono

SWNTC – Nanotubos de carbono de paredes simples

MWNTC – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

NPG – Nanoplaquetas de grafeno

KBr – Brometo de potássio

PGE – Fenil glicidil éter

GO – Óxido de grafeno

AC – Corrente Alternada

ΔH – Entalpia da reação de cura

T_c – Temperatura máxima de cura

T_g – Temperatura de transição vítrea

ϵ' – Permissividade Relativa Real

T_d – Temperatura de decomposição

T_{gel} – Tempo de gelificação

EMI SE – Eficiência de blindagem contra a interferência eletromagnética

Radiação EM – Radiação eletromagnética

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	RESINAS EPÓXI	21
2.1.1	O processo de cura	22
2.1.1.1	Cura com anidrido	23
2.1.1.2	Cura com amina aromática	25
2.1.1.3	Cura imidazólica	27
2.2	MATERIAIS CARBONÁCEOS	28
2.2.1	Nanoplaquetas de grafeno – NPG	29
2.2.2	Nanotubos de carbono – NTC	30
2.2.3	Funcionalização	31
2.3	LÍQUIDO IÔNICO	33
2.4	LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ADITIVO de cura PARA EPÓXI E ADITIVO PARA NANOCOMPÓSITOS	34
2.5	USO DE MATERIAIS HÍBRIDOS CARBONÁCEOS EM RESINA EPÓXI	39
3	OBJETIVOS E HIPÓTESES	41
4	EXPERIMENTAL	43
4.1	MATERIAIS E REAGENTES	43
4.2	EQUIPAMENTOS	43
4.3	METODOLOGIA	45
4.3.1	Preparo das misturas binárias RE/bmim.BF4 e RE/bmim.BF4/endurecedor	45
4.3.2	Preparo dos compósitos de resina epóxi e híbridos NTC/NPG	46
4.4	CARACTERIZAÇÕES	48
4.4.1	Reologia de placas paralelas	48
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	48
4.4.3	Estudo de cura por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	48

4.4.4	Estudo de cura por Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):	49
4.4.5	Análise Termogravimétrica – TGA	51
4.4.6	Análise Termo dinâmico-mecânica – DMTA	51
4.4.7	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-vis)	51
4.4.8	Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS)	51
4.4.9	Blindagem de radiação eletromagnética pelo método de reflexão	52
4.4.10	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de carbono-13 (¹³C-NMR) no estado sólido	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	LI COMO ADITIVO DE CURA PARA EPÓXI	53
5.1.1	Cura de resina epóxi com Bmim.BF4	54
5.1.2	Efeito de bmim.BF4 na cura dos sistemas RE/MTHPA e RE/MCDEA	60
5.1.2.1	Cura com anidrido	60
5.1.2.2	Cura com amina aromática	64
5.1.3	Estabilidade térmica – diferentes sistemas de cura	69
4.1.4	Propriedades termomecânicas – diferentes sistemas de cura	71
5.1.5	Estrutura eletrônica e propriedades ópticas	73
5.1.6	Propriedades dielétricas	74
5.1.7	Blindagem eletromagnética	76
5.1.8	Conclusões Parciais	79
5.2	NANOCOMPÓSITOS DE RESINA EPÓXI COM HÍBRIDOS DE NANOTUBOS DE CARBONO/NANOPLAQUETAS DE GRAFENO	80
5.2.1	Ação dispersante de altos teores de nanoplaquetas de grafeno	80
5.2.1.1	Avaliação da dispersão das nanocargas na matriz (antes da cura)	80
5.2.1.2.1	<i>Dispersão das nanocargas por Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM</i>	83
5.2.1.2.2	<i>Comportamento de cura</i>	85
5.2.1.2.3	<i>Propriedades elétricas</i>	87

5.2.1.2.4	<i>Propriedades termo dinâmico-mecânicas</i>	89
5.2.1.2.5	<i>Blindagem eletromagnética</i>	91
5.2.1.3	Cura com MCDEA	92
5.2.1.3.1	<i>Análise da dispersão das nanocargas por SEM</i>	92
5.2.1.3.2	<i>Comportamento de cura</i>	94
5.2.1.3.3	<i>Propriedades termo dinâmico-mecânicas</i>	97
5.2.1.3.4	<i>Propriedades elétricas</i>	98
5.2.1.3.5	<i>Blindagem eletromagnética</i>	99
5.2.2	Líquido iônico como agente de dispersão	100
5.2.2.1	Verificação da funcionalização não covalente	100
5.2.2.2	Avaliação da dispersão das nanocargas na matriz (antes da cura)	101
5.2.2.3	Dispersão das nanocargas por SEM	103
5.2.2.4	Comportamento de cura	104
5.2.2.5	Propriedades termo dinâmico-mecânicas	107
5.2.2.6	Propriedades elétricas	108
5.2.2.7	Blindagem eletromagnética	110
5.2.3	Conclusões parciais	112
6	CONCLUSÕES GERAIS	113
7	SUGESTÕES	114
	REFERÊNCIAS	116
	APÊNDICE A – RESULTADOS ADICIONAIS	126
	APÊNDICE B – PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO DOUTORADO	130
	APÊNDICE C – CONGRESSOS	131

1 INTRODUÇÃO

Comunicação por satélite, radar, navegação, controle de trânsito aéreo e indústria militar são apenas algumas das várias aplicações da banda-X, na região de micro-ondas do espectro eletromagnético. Além da exposição de muitos usuários a estas no ambiente de trabalho, a radiação micro-ondas pode causar perturbações e interferências eletromagnéticas em equipamentos elétricos e eletrônicos (ROHINI; BOSE, 2018). A interação das micro-ondas com a matéria se dá através de dipolos elétricos e ligações químicas deslocalizadas na molécula. Assim, materiais absorvedores de ondas EM têm recebido grande atenção na redução da interferência EM sobre equipamentos eletrônicos sofisticados. A maioria destes materiais consiste de compósitos poliméricos carregados com partículas condutoras (polímeros condutores, negro de fumo, nanotubos de carbono, entre outros) (WU; CHUNG, 2002; AL-SALEH; SUNDARARAJ, 2012; SOARES et. al. 2016). Em razão de sua baixa densidade, alta resistência mecânica, comportamento térmico e elétrico – aliados a facilidade de processamento e moldagem –, os compósitos epoxídicos constituem o conjunto de materiais de grande interesse para revestimentos no setor de aplicações da banda-X e de eletro-eletrônicos. Estes materiais podem ainda ser utilizados em componentes de aeronaves, materiais de encapsulamento para sistemas eletrônicos, aplicações estruturais e em robótica (RAY, 2006; OGASAWARA; HIRANO; YOSHIMURA, 2010; GOLFMAN, 2016).

As características únicas e aplicabilidade da RE são governadas pelo processo de cura (reticulação) e pela natureza do agente de cura – modificadores estruturais e de propriedades. Essas resinas podem ser curadas com uma ampla variedade de agentes de cura incluindo grupos anidridos, aminas, poliamidas, mercaptans e imidazóis (BRESSERS; GOUMANS, 1987; PASCAUT et. al. 2002). Recentemente, líquidos iônicos (LI) apareceram como candidatos promissores para a cura de epóxidos devido às características latentes associadas às propriedades mecânicas dos materiais reticulados correspondentes. O processo de cura com Lis de diferentes tipos de ânions, tem sido estudado por vários pesquisadores (KOWALCZYK; SPYCHAJ, 2003; RAHMATHULLAH et. al. 2009; NGUYEN et. al. 2014, 2016; SOARES et. al. 2016). De acordo com Binks et. al. (2018) a reatividade de Lis baseados em imidazol dependem do caráter base de Lewis do ânion. Alguns

LIs já foram empregados como catalisadores para agentes de cura convencionais, como aminas (SOARES et. al. 2011) e anidridos (FEDOSEEV et. al. 2014)); para aumentar a dispersão de nanotubos de carbono na matriz epóxi (LOPES PEREIRA; SOARES, 2016; SOARES; ALVES, 2018; ALVES et. al. 2018); ou para reduzir o coeficiente de fricção e aumentar o “*pot-life*” de revestimentos epoxídicos (SAURIN et. al. 2015; SANES et. al. 2016).

A capacidade de diferentes LIs de aumentar a dispersão de partículas condutoras na epóxi já foi reportada (SOARES et. al. 2016, 2018). Entretanto, as aplicações como revestimento são limitadas devido à falta de transparência. Além de atuar como agente de dispersão de cargas condutoras, LIs podem por si só ser candidatos promissores para absorção de micro-ondas devido a sua densidade de dipolos relativamente elevada (TANG et. al. 2018). Estes materiais são transparentes, com perda dielétrica relativamente alta na região de altas frequências – devido a sua polaridade –, o que os torna adequados para interação com a radiação EM. Entretanto, são necessárias rotas sintéticas específicas para a produção do LI que limitam a aplicação em planta industrial. Nanotubos de carbono (NTC) e nanoplaquetas de grafeno (NPG) são as nanocargas mais reportadas na literatura para aumento de propriedades elétricas e mecânicas de matrizes poliméricas, tais como a resina epóxi (YUE, et. al. 2014; MAKI et. al. 2016; PEREIRA; SOARES, 2016; SAEB, et. al. 2018; ALVES, et. al. 2018). Altos teores de NPG auxiliam também na dispersão de NTC na matriz RE e para o efeito sinérgico (LYU, et. al. 2014; YU, et. al. 2008).

Nesse contexto, este trabalho aborda diferentes estratégias para obtenção de sistemas epoxídicos absorvedores de radiação EM, na região de micro-ondas. A adição de nanocargas carbonáceas à matriz epóxi tem sido a estratégia mais utilizada, pois traz a promessa de aumento da condutividade elétrica do sistema e da absorção de radiação micro-ondas em razão da polarização eletrônica das cargas de carbono. No entanto, as propriedades ópticas da resina são comprometidas, limitando sua aplicação. Por outro lado, controlar as propriedades intrínsecas da matriz epóxi – conservando-se propriedades dielétricas e de transparência – através da modificação de sua estrutura eletrônica durante a reação de cura, com procedimentos simples de mistura, poderia trazer novas perspectivas de aplicações no setor de revestimentos. Poderia um anidrido ftálico, uma amina aromática e/ou LI

tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol (bmim.BF₄), em razão de sua polaridade e especificidade das ligações químicas, potencializar esse ganho de absorvidade para qualquer dos sistemas, tanto a matriz epóxi dielétrica quanto seus nanocompósitos condutores? Esta é a pergunta central que essa Tese se propôs a responder através da validação de duas hipóteses principais.

Em um 1º momento, esta pesquisa compara a eficiência de bmim.BF₄ como agente de cura isolado, isto é, como iniciador da polimerização da RE baseada em diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA); e como aditivo para cura com agentes de cura convencionais de alta temperatura: um anidrido ftálico (anidrido metil-tetra-hidroftálico – MTHPA) e uma amina aromática (4,4'-metilenobis(3-cloro-2,6-dietilanilina) – MCDEA). O bmim.BF₄ foi escolhido devido à sua alta temperatura de decomposição, resultante da alta acidez do contra-íon. Esta característica torna bmim.BF₄ adequado aos sistemas de cura de alta temperatura. Apesar de alguns relatos na literatura apresentarem bmim.BF₄ em sistemas epóxi, um estudo comparativo envolvendo eficiência de cura e comportamento térmico contendo este LI como agente de cura/ aditivo para sistemas de cura convencionais, não está disponível na literatura. Adicionalmente, esta pesquisa discute pela primeira vez a proposta da RE contendo LI bmim.BF₄ como um material absorvedor de radiação EM, via procedimentos simples de mistura, sem adição de cargas condutoras.

Em um 2º momento, este trabalho buscou incorporar nanohíbridos de carbono de geometria diferenciada – NPG(2D)/NTC(1D) – na matriz epóxi para obtenção de um nanocompósito condutor elétrico com potencial para blindagem EM, com base na formação de uma rede 3D mais eficiente no caminho condutor, favorecida por bmim.BF₄. Os sistemas de cura são comparados para ver qual apresenta maior efeito nas propriedades elétricas e de blindagem EM. Nesta etapa do estudo, o LI bmim.BF₄ foi aplicado com propósito de atuar como agente de dispersão secundário das nanocargas com o objetivo de favorecer o efeito sinérgico através de interações do tipo cátion- π . Assim, são apresentadas nesta Tese diferentes estratégias tanto para obtenção de sistemas dielétricos quanto para obtenção de sistemas condutores elétricos, que sejam absorvedores de micro-ondas, para emprego em novas aplicações em revestimentos com eficiência de blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SE).

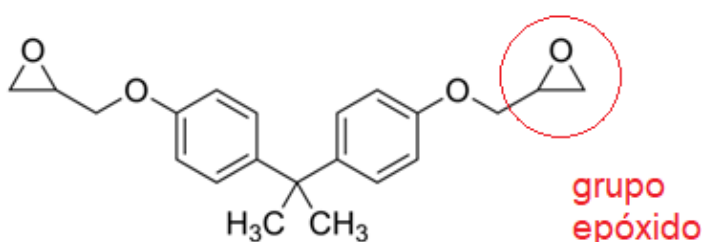
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESINAS EPÓXI

A resina epóxi é um pré-polímero de baixa massa molar caracterizada pela presença de grupos funcionais epóxidos altamente reativos (um éter cíclico de três membros). Enquanto pré-polímero, apresenta-se sob a forma de um líquido viscoso. Para que apresente propriedades e utilização satisfatórias é necessário submetê-la a um processo de formação de ligações cruzadas entre suas cadeias através do uso de um agente de cura (endurecedor) (ABREU, 2008).

Existe uma ampla variedade de resinas epóxi disponíveis comercialmente, que vão desde aquelas com estruturas alifáticas até aromáticas. Destaca-se neste trabalho aquela obtida da reação de epícloridrina em excesso com bisfenol A, conhecida como resina epóxi de DGEBA (Figura 1).

Figura 1. Unidade estrutural do pré-polímero de DGEBA



Fonte: Elaborado pela autora

Depois de curada, a resina epóxi adquire características de um termorrígido, se torna um sólido insolúvel e infusível com propriedades desejáveis para diversas aplicações na tecnologia de resinas: elevada rigidez, resistência química, isolamento elétrico, estabilidade térmica, módulo de elasticidade, etc. A resistência e a rigidez são provenientes da cadeia do bisfenol A e a resistência química, das suas ligações químicas (CARVALHO, 2015). Tais propriedades são desejáveis para o setor de materiais de alto desempenho. É comum encontrá-las em tintas e vernizes; isolantes e encapsulamento de componentes eletrônicos; em adesivos estruturais para indústria aeronáutica; componentes estruturais; e revestimentos especiais para a indústria de construção civil.

As propriedades finais da resina epóxi são diretamente influenciadas pela composição, tipo de agente de cura, relação estequiométrica resina/agente de cura, condições em que ocorre a reação de cura. A razão molar resina/endurecedor pode ser estimada através da quantificação dos grupos funcionais reativos de cada componente. Mas de forma geral, a quantidade resina/agente de cura equimolar é quase sempre preferível por resultar nas melhores propriedades (PEREIRA, 2014; ALVES, 2018).

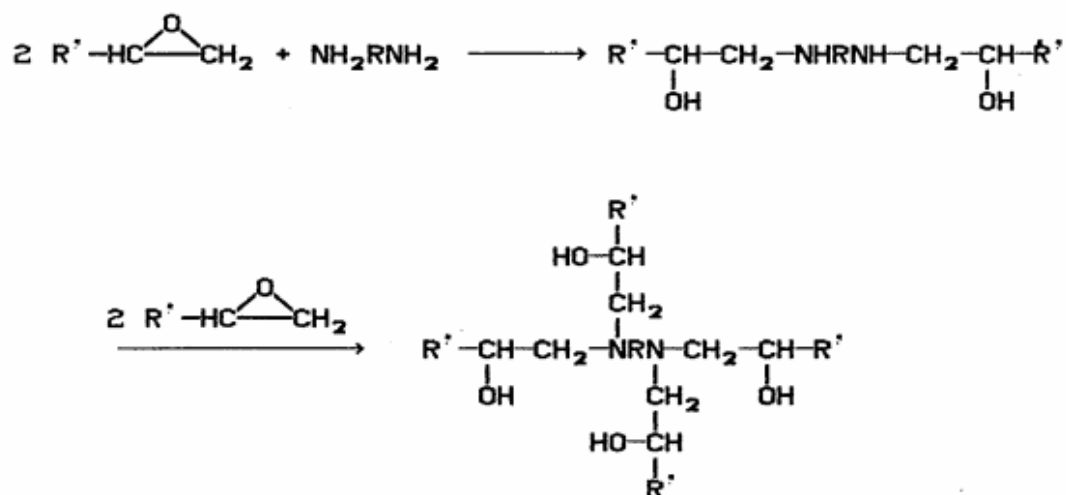
2.1.1 O processo de cura

Os processos de cura das resinas epóxi ocorrem por meio de mecanismos de abertura de anel epóxido bifuncional e monofuncional quando utilizados agentes de cura com hidrogênios ativos (ZAIONCZ, 2009 *apud* PEREIRA, 2014).

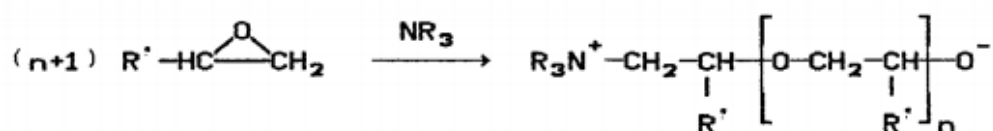
A reação de cura também pode ser afetada por grupos funcionais adjacentes à resina epóxi e outros fatores como impedimento estérico. Grupos doadores de elétrons acentuam a reatividade da resina epóxi na presença de nucleófilos e retardam na presença de eletrófilos (RICCIARDI, et. al.1983). O anel epóxido pode sofrer ataque por compostos de diferentes estruturas. Destacam-se aqueles com hidrogênios ativos, tais como: aminas, ácidos carboxílicos, fenóis, grupos tióis e álcoois. Têm-se ainda os imidazóis e anidridos. Assim, os agentes de cura podem reagir com os grupos epóxidos via mecanismo catiônico e ser do tipo catalítico – quando atuam como iniciador da homopolimerização da resina epóxi – ou co-reativos – quando atuam como um co-monômero na reação de polimerização. A Figura 2 apresenta um esquema de reação com agente de cura do tipo catalítico e co-reativo.

Figura 2. Mecanismos de cura co-reativa e catalítica da resina epóxi

Co-reativo:



Catalítico:



Fonte: RODRIGUES, 1992.

Na cura catalítica os iniciadores são do tipo ácido de Lewis (como o trifluoreto de boro – BF₃) ou base de Lewis (como as aminas terciárias). Aminas terciárias podem ser utilizadas como co-agentes de cura para homopolimerização de poliaminas ou como grupos aceleradores em sistemas de cura com anidridos ácidos (RODRIGUES, 1992). Como exemplo tem-se a benzildimetil amina.

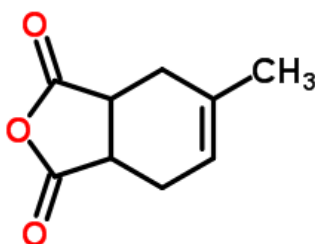
As reações químicas envolvidas no processo de cura podem ocorrer em baixas ou em altas temperaturas, dependendo do sistema de cura empregado – escolhido sempre em função das propriedades desejadas e aplicação do produto final que se destina a resina. Destacam-se neste trabalho os agentes de cura do tipo anidrido e amina aromática.

2.1.1.1 Cura com anidrido

O anidrido ftálico é um precursor para uma variedade de reagentes muito utilizados em síntese orgânica. Na tecnologia de resina epóxi, é o tipo de anidrido mais

utilizado na polimerização de resinas que apresentam uma diversidade de aplicações tecnológicas. O produto final possui boa resistência química, resistência ao calor e propriedade isolante – são muito utilizadas na indústria de eletroeletrônico, indústria de adesivos e compósitos (RODRIGUES, 1992; PETRI, 2006). A Figura 3 apresenta a estrutura química de um anidrido ftálico.

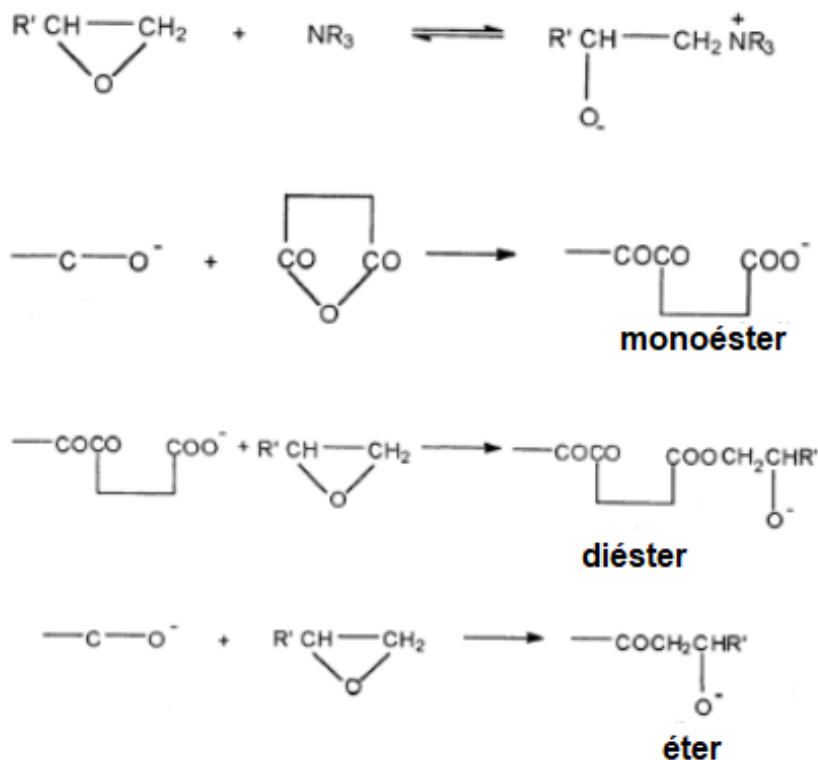
Figura 3. Estrutura química do anidrido 3-metiltetrahidroftálico



Fonte: Elaborado pela autora.

A cura com anidridos exige temperaturas relativamente altas através de um processo mais demorado, fazendo-se necessário o uso de aceleradores do tipo aminas terciárias (FISCHER, 1960; PARK; LEE; KWON, 1996; FEEDOSEV et. al. 2014). Este processo é governado por diversas reações, sendo as principais delas as reações de esterificação e eterificação. Apesar da divergência existente na literatura com relação ao mecanismo de iniciação (FISCHER, 1960; TANAKA; KAKIUCHI, 1966; *apud* RODRIGUES, 1992; PARK; LEE; KWON, 1996; YIN, et. al. 2017), de forma geral, é bem compreendido que a abertura do anel epóxido através de uma amina terciária produza um *zwitterion*. Em seguida, o ânion alcóxido da cadeia principal do epóxi reage com um anidrido para gerar um monoéster, que por sua vez, irá reagir com um grupo epóxi formando um diéster. Em competição a esta reação pode se processar também a reação entre o ânion alcóxido e um grupo epóxi formando ligações do tipo éter. Todavia, já foi descrito por Park et. al. (1996) que a eterificação é mais lenta frente à esterificação. A Figura 4 esquematiza a cura descrita acima para epóxi-anidrido, catalisada por amina terciária.

Figura 4. Reações envolvidas a cura de resina epóxi com anidrido

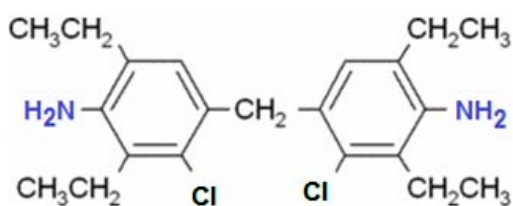


Fonte: adaptado de PARK; LEE; KWO, 1996.

2.1.1.2 Cura com amina aromática

A amina aromática é caracterizada por um grupo amino ligado a um anel aromático. A Figura 5 ilustra a estrutura química do 4,4'-metilenobis (3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA). Possui elevado ponto de ebulição (devido aos anéis aromáticos de sua cadeia e do momento dipolo causado pelo nitrogênio), são solúveis em água (devido às ligações de hidrogênio que se formam entre o nitrogênio e a água) e apresentam-se no estado sólido a temperatura ambiente (DYAKONOV et. al. 1996).

Figura 5. Estrutura química do MCDEA usado neste trabalho

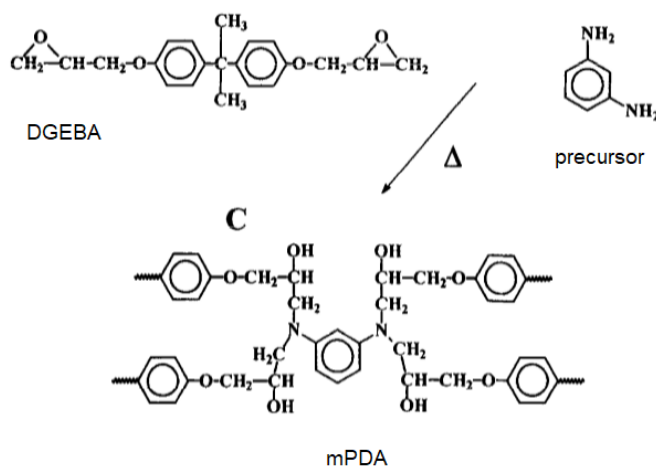


Fonte: Elaborado pela autora

Seu uso na tecnologia de cura de resinas epóxi através de compostos propicia a formação de produtos finais com longo “*pot-life*” (tempo útil para aplicação da resina), resistência química (principalmente contra álcalis e solventes) e resistência ao calor. Possuem alta rigidez proveniente da cura em temperaturas muito mais elevadas (> anidrido) por longos tempos de cura. Os produtos obtidos são direcionados para o setor de adesivos, compósitos, laminados, tintas e encapsulantes (PETRIE, 2006 *apud* PEREIRA, 2016). Por estas razões, foi um dos agentes de cura de alta temperatura selecionados neste trabalho.

Comparadas às aminas alifáticas, as aromáticas apresentam maior basicidade e cura mais lenta à temperatura ambiente devido ao impedimento estérico causado pelos anéis aromáticos. A reação de cura para aminas se processa em etapas, sendo interrompida no segundo estágio de formação de um polímero linear sólido devido às diferenças de reatividade entre aminas primárias e secundárias. Sendo assim, a cura com aminas aromáticas requer aquecimento em duas etapas: a primeira já ocorre em cerca de 80°C e a segunda, em altas temperaturas que podem ir de 150 a 200°C. Como exemplos de aminas aromáticas utilizáveis na cura da resina epóxi têm-se: m-fenileno diamina (m-PDA) (DYAKONOV, et. al. 1996), diamina difenil metano (MDA) (DON; BELL, 1998); 4,4'-metilenobis(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA) (SOARES, et. al. 2011). A Figura 6 ilustra um mecanismo proposto por DYAKONOV, et. al. (1996) para a cura de epóxi com aminas aromáticas.

Figura 6. Esquema de reação entre DGEBA e uma amina aromática



2.1.1.3 Cura imidazólica

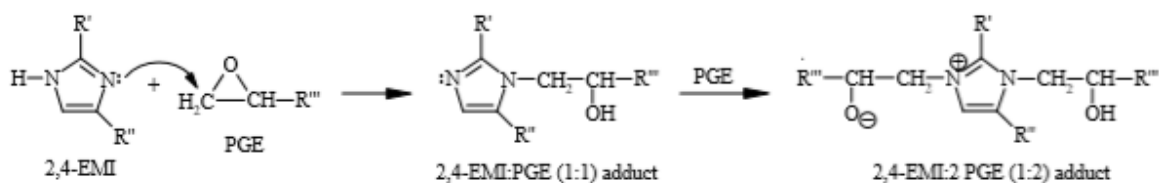
Assim como as aminas terciárias, grupos imidazóis funcionam como agente de cura para polimerização aniônica de resina epóxi e vêm sendo estudados há bastante tempo (RICCIARDI,1996). São conhecidos pelo “*pot-life*” relativamente longo; habilidade de formar resinas com elevada deformação ao calor; e disponibilidade de vários derivados de reatividade moderada com melhores condições de cura (cura rápida em temperaturas que variam de 100 a 180°C). As resinas obtidas de imidazol podem ser utilizadas, entre outras aplicações, em adesivos multicomponentes.

Como exemplo têm-se os compostos imidazol, imidato, adutos epóxi-imidazol e os complexos metálicos com imidazol (HAM et. al. 2010). Estes compostos podem ser usados com agentes de cura para reagir com grupos ácidos. Alternativamente a outras aminas terciárias, imidazóis costumam na literatura como aceleradores ou co-agentes de cura para anidridos (PARK; LEE; KWON, 1996), dicianamida (HAM et. al. 2011) e aminas aromáticas (SOARES et. al. 2011). Comparados a outros tipos de aminas terciárias, os produtos obtidos apresentam maior *pot-life*, maiores taxas de reação de cura e elevada resistência térmica (OOI et. al. 2000)

Vários estudos reportam que Imidazóis atuam na cura de resina epóxi como iniciadores da polimerização por crescimento de cadeia. Imidazóis 1,3-substituídos (sem grupo substituinte no átomo de nitrogênio) podem iniciar o processo tanto por ataque ao grupo epóxido através do par de elétrons nitrogênio do tipo pirrol (–NH–), quanto pelo par de elétrons do nitrogênio do tipo piridina (–N=). Entretanto, ainda existe bastante divergência sobre a cura de resina epóxi com imidazóis substituídos (BARTON; SHEPARD, 1975; FARKAS; STROHM, 1968; BRESSERS; GOUMAN, 1987; RICCIARDI et. al; 1983; JISOVA; 1987; SOARES et. al. 2011; MAKI et. al. 2012; YIN et. al. 2017; BINKS et. al. 2018). A Figura 7 ilustra um esquema do processo de cura entre um fenil glicidil éter (PGE) com 2-etil-4-metil-imidazol (2,4-EMI) e com 1-butil-2-metil-imidazol (1,2-BMI).

Figura 7. Mecanismo de formação do aduto de adição para cura de PGE com 2,4-EMI (esquema 1) e 1,2-BMI (esquema 2)

Esquema 1



Esquema 2

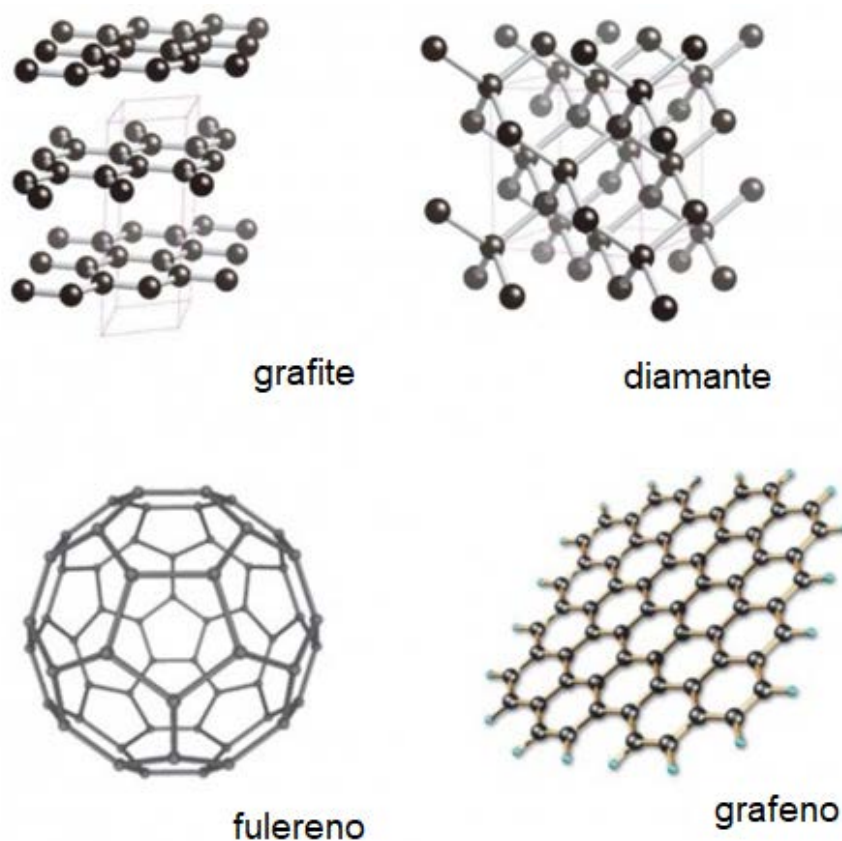


Fonte: OOI, et. al.. 2000

2.2 MATERIAIS CARBONÁCEOS

A adição de nanocargas carbonáceas às matrizes poliméricas se mostra bastante vantajosa frente aos materiais metálicos devido ao seu menor custo relativo, menor densidade, boa resistência química e compatibilidade. Esses materiais são formas alotrópicas do carbono, organizadas tridimensionalmente na forma de grafeno, grafite, diamante e fulerenos (Figura 8) (SELVAM; HIMAJA; SINGH, 2014). Os nanotubos de carbono (1D) e as nanoplaquetas de grafeno na forma grafite (3D) são as nanocargas mais reportadas na literatura para aumento de propriedades elétricas e mecânicas de matrizes poliméricas, tais como a resina epóxi (SAEB et. al. 2018; ALVES et. al. 2018; PEREIRA; SOARES, 2016; YUE et. al. 2014) .

Figura 8. Organização espacial das formas alotrópicas do carbono

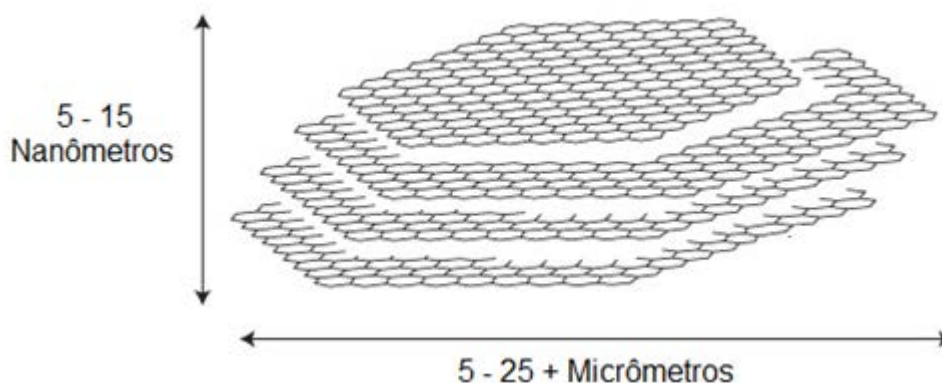


Fonte: SELVAM; HIMAJA; SINGH, 2014.

2.2.1 Nanoplaquetas de grafeno – NPG

As nanoplaquetas de grafeno são uma forma alotrópica do carbono que possui propriedades condutoras e características lubrificantes, devidas ao arranjo dos átomos, formando estruturas (1D) em forma de camadas unidas por forças de Van der Waals e interações do tipo π . A hibridização do tipo sp^2 origina três ligações do tipo sigma (σ) responsável por sua maleabilidade e condutividade. A camada de grafeno contém átomos organizados em forma hexagonal onde cada átomo ocupa um vértice (Figura 9). A forma grafite (3D) é mais abundante e de menor custo para obtenção de grafeno (2D) após processo de esfoliação.

Figura 9. Representação de nanoplaquetas de grafeno do tipo xGNP®



Fonte: adaptado de XG SCIENCES, 2019.

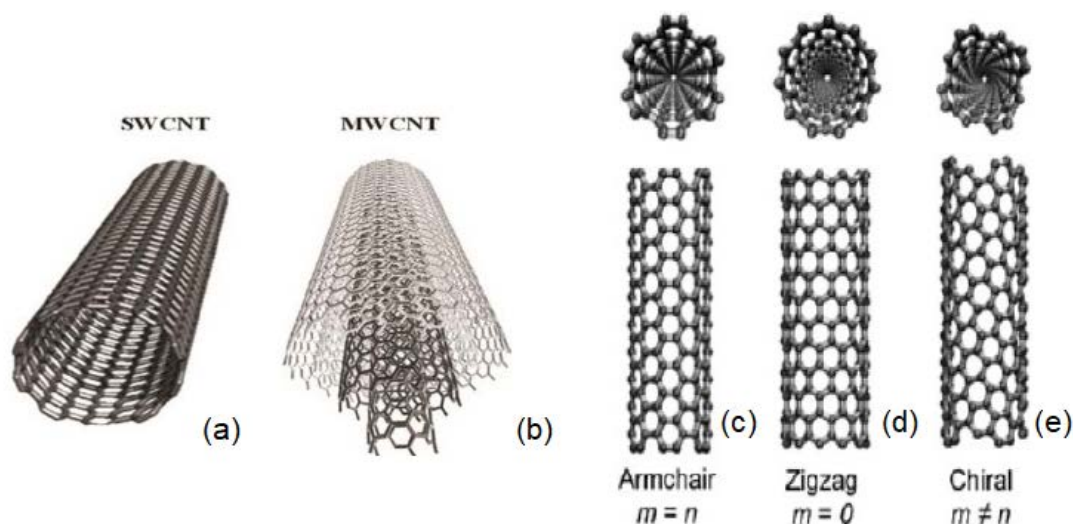
SILVA (2011) verificou a eficiência da obtenção de grafeno a partir do óxido de grafite e sua aplicação em nanocompósitos epoxídicos. Foi demonstrado que o uso dos produtos derivados do grafite resultou em melhores propriedades mecânicas: os sistemas apresentaram maior tenacidade e um incremento de até 70% na resistência à tração. Embora o módulo de Young tenha sido reduzido. Entretanto, concluiu em seu estudo que resultados mais significativos a respeito das propriedades avaliadas, maiores teores do material reforçante e diferentes métodos de dispersão devem ser estudados (SILVA, 2011).

2.2.2 Nanotubos de carbono – NTC

Os nanotubos de carbono constituem uma das formas alotrópicas do carbono elementar que estão tridimensionalmente organizados como folhas de grafeno (2D) enroladas com geometria cilíndrica em escala nanométrica (THOMASSIN et. al., 2013). A estrutura particular dos NTC proporciona a formação de um material com características excepcionais, tais como: excelente condutividade elétrica e térmica; baixa densidade; alta razão de aspecto; elevada área superficial; e propriedades mecânicas (SAEB, et. al. 2018). Desta forma, pequenas quantidades desta carga podem ser utilizadas como aditivos para formação de nanocompósitos com propriedades sinérgicas.

NTCs existem na forma de paredes simples (SWNTC), constituídos de uma única folha de grafeno enrolada, ou de paredes múltiplas (MWNTC), constituído de folhas de grafeno enroladas sob a forma de cilindros concêntricos (Figura 10).

Figura 10. Representação esquemática de SWNTC (a) e MWNTC (b)



Fonte: SELVAM; HIMAJA; SINGH, 2014

As propriedades elétricas do NTC são as mais cobiçadas pelos pesquisadores, e são dependentes do seu tipo. Relativo aos SWNTC, os MWNTC possuem um custo menor e propriedades elétricas situadas entre a de um metal e um semicondutor. Podem ser condutores ou semicondutores, com condutividade elétrica em torno de 0,1 S/cm para semicondutores e 10³ a 10⁴ S/cm para os condutores (RAMOA, 2015). Seu diâmetro varia de 0,3 a 100 nm e comprimento na faixa de 100 nm – 100 µm (BERTOLINI, 2018). Dependendo da forma como as folhas de grafeno podem ser enroladas, NTCs podem ser formados com diferentes quiralidades e propriedades sob três formas: *armchair*, *zig-zag* e *chiral* (SELVAM; HIMAJA; SINGH, 2014).

2.2.3 Funcionalização

Nanoestruturas carbonáceas apresentam aplicações na fabricação de componentes eletrônicos e de sensores. Além dessas, destaca-se seu uso como aditivos em matrizes poliméricas para aumento da resistência mecânica e condutividade elétrica

(YUE et. al. 2014). Entretanto, as excelentes propriedades das nanocargas não garantem propriedades superiores aos nanocompósitos.

As propriedades de um compósito não dependem apenas das propriedades do reforço, mas também do grau com que a carga aplicada é transferida da matriz para o reforço na interface. Diversos métodos de funcionalização têm sido desenvolvidos com o objetivo de aumentar a dispersão e a adesão à interface polimérica, com destaque para o uso de solventes e a sonificação (KALEEMULLAH et. al. 2012; MA et. al. 2012; RAHMAN et. al. 2013; SOARES et. al. 2016). Os métodos existentes de funcionalização de NTC podem ser divididos em covalentes (via modificação química) ou não covalentes (dispersão física) e são dependentes do tipo de interação entre o NTC e o agente de modificação. Alves (2018) resumiu as vantagens e as limitações de alguns desses métodos (Tabela 1).

Tabela 1. Vantagens e limitações de alguns métodos de funcionalização de NTC

Métodos		Princípios	Possíveis danos ^a	Facilidade de aplicação ^a	Interação com a matriz	Reaglomeração de NTC na matriz ^b
Químicos	Parede lateral	Mudança de hibridização 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.

Fonte: ALVES, 2018.

Mais recentemente, NAIDEK (2018) obteve grafeno a partir da redução de óxido de grafeno e utilizou para produção de nanocompósitos de polipirrol com NTC obtido *in situ* após a funcionalização direcionada, através de ligações covalentes das nanocargas com grupos amida. Foram verificadas diferenças significativas na

morfologia, com distribuição homogênea do polímero sobre a superfície do material carbonáceo, devido à presença dos monômeros ancorados.

A funcionalização dos NTC com grupos amino, carboxílico e glicidil permitem a formação de ligações covalentes com a matriz polimérica melhorando a morfologia. Entretanto, esse tipo de modificação química pode alterar as propriedades eletrônicas, estruturais e a reatividade dos NTC (RAHMAN et. al. 2013 *apud* ALVES, 2018). Líquidos iônicos têm sido utilizados para funcionalização não-covalente de nanocargas carbonáceas (PEREIRA; SOARES, 2016).

2.3 LÍQUIDO IÔNICO

Líquidos iônicos (LI) compõem uma subclasse de sais fundíveis com ponto de fusão abaixo de 100°C. São sais formados por um cátion orgânico volumoso e um ânion orgânico/inorgânico fracamente coordenado (KUBISA, 2009). Existe uma série de componentes catiônicos e aniônicos típicos de líquidos iônicos, porém, os grupos mais comuns são derivados do metil-imidazol, os quais podem apresentar diferentes grupos alquílicos em sua cadeia lateral (MIGLIORINI, 2008). A Figura 11 apresenta a estrutura geral do LI a base de metil-imidazol.

Figura 11. Estrutura genérica do LI a base de metil imidazol



Fonte: KUBISA, 2009 *apud* CARVALHO, 2015.

Os LI compõe uma classe de aditivos que tem chamado muita atenção de pesquisadores devido as suas excelentes propriedades, tais como: baixa volatilidade, baixíssima pressão de vapor, boa condutividade iônica, excelente estabilidade térmica, além da versatilidade de afinidades com diversas matrizes poliméricas moduladas através do controle da natureza química do ânion e do cátion combinado (NGUYEN, et. al.. 2014).

Nas últimas duas décadas, LI têm sido muito utilizados na área de polímeros em diferentes campos de estudo: polimerização (KUBISA 2009; CHIAPPE; PIERACCIN, 2005), solventes e lubrificantes (GREEN;LONG, 2009), plastificantes (SCOTT et. al., 2003; RAHMAN; BRAZEL, 2006), surfactantes (CARVALHO, et. al.. 2016), como estratégia para aumento da estabilidade térmica, da condutividade elétrica e condutividade térmica (PEREIRA; SOARES, 2016).

2.4 LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ADITIVO DE CURA PARA EPÓXI E ADITIVO PARA NANOCOMPÓSITOS

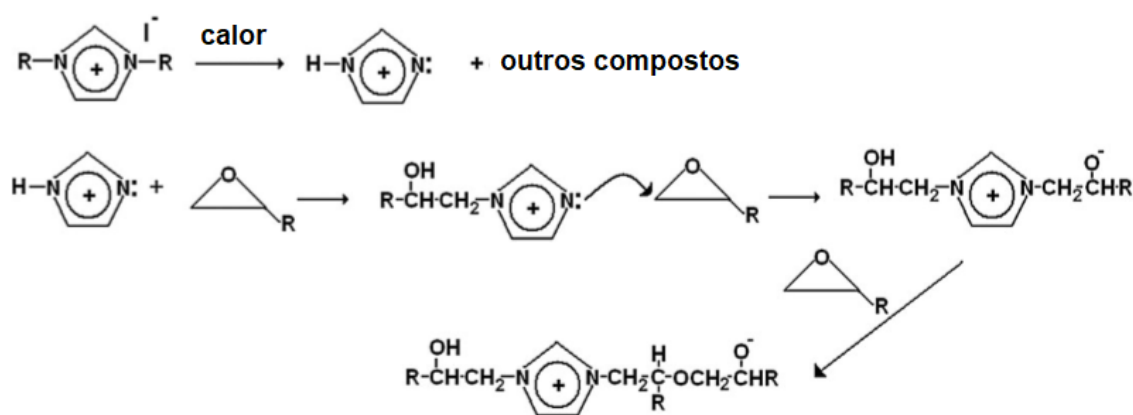
O processo de cura com LI imidazólicos com diferentes tipos de ânions tem sido estudado por vários pesquisadores. Iodeto de N,N-octadecilimidazol é capaz de curar a resina epóxi com temperatura de cura inicial em torno de 250 °C, que diminui com o aumento do teor de LI (SOARES et. al. 2011). Arnold et. al. (2015) e Binks et. al. (2018) investigaram o processo de cura de resina epóxi empregando, isoladamente, 1-etil-3-metilimidazol combinado com acetato, dietil fosfato, dicianamida e tioacetato. O LI contendo grupos acetatos como contra-íon promoveu uma rápida reação de cura, enquanto aqueles contendo dicianamida ou dietil fosfato resultaram em menores taxas de cura e maiores temperaturas de cura. Maka et. al. (2014) observaram que sistemas curados com 1-decil-3-metilimidazol (d.mim) combinados com ânions BF₄ e cloreto apresentaram baixas taxas de cura quando comparados com os ânions dicianamida. Por outro lado, Yin et. al. (2017) não identificaram nenhum pico exotérmico relativo à cura da resina epóxi através de 1-hexil-3-metilimidazol.BF₄, sugerindo que este tipo de LI não é capaz de reagir com o anel epóxido. Todavia, os autores realizaram os experimentos em faixas de temperatura de 30 a 250 °C, que pode ter sido muito baixo, considerando a baixa reatividade deste LI. De acordo com Binks et. al. (2018) a reatividade desses LI baseados em imidazol dependem do caráter base de Lewis do ânion.

Recentemente a atuação de LI como aditivo de cura para reação de polimerização de resinas epóxi-amina (NGUYEN, et. al. 2014) e epóxi- anidrido (YIN et. al. 2017) foi verificada. Foi demonstrada sua atuação tanto na síntese a partir do monômero epóxi (MCDANEL et. al. 2014; LIVI et. al. 2019) quanto como agente de cura para o

pré-polímero de epóxi (RAHMATHULLA et. al. 2009; SOARES et. al. 2011; 2012; MAKHA et. al. 2012; SILVA et. al. 2013).

Soares et. al. (2011) prepararam misturas de epóxi com líquido iônico iodeto de N,N'-dioctadecilimidazol com diferentes teores de LI/MCDEA em altas temperaturas. Os autores confirmaram a capacidade do LI de atuar sozinho como agente de cura, através de um mecanismo de iniciação que envolvia a decomposição do LI em derivados de imidazol (Figura 12).

Figura 12. Mecanismo genérico de cura de DGEBA através de LI imidazólico

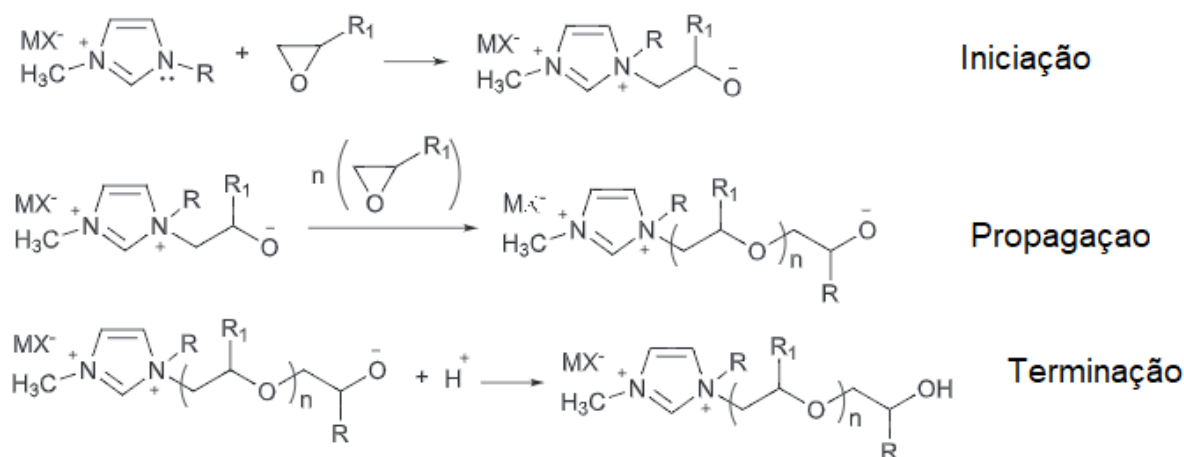


Fonte: SOARES et. al.. 2011

Mais recentemente, YIN et. al. (2017) estudaram a influência de LI hexametilimidazol (Hmim) com diferentes ânions: dicianamina (N[NC₂]), tetracloreto de ferro (FeCl₄), BF₄ e hexafluorofosfato (PF₆) sobre a reatividade e as propriedades da resina epóxi. Os autores encontraram que os LIs contendo ânions mais ácidos, como BF₄ e PF₆, não eram capazes de induzir a reação de polimerização da epóxi de maneira independente. Importante ressaltar que a investigação da cura e mecanismo com os ânions menos ácidos não foi realizada. Diferentemente, os LI com ânions menos ácidos como N[NC₂] e FeCl₄ foram mostrados como aqueles com as maiores reatividades. Os autores propuseram um mecanismo em dois estágios para explicar a cura do epóxi a partir de diferentes ânions. Ressaltaram que a ocorrência através deste mecanismo é dependente da reatividade do ânion, mas que de modo geral o nitrogênio pirrol do imidazol ataca o grupo epóxido facilitando a adição nucleofílica 1:1. Em seguida, o oxigênio negativo facilita a abertura do

epóxido para formar uma amina quaternária capaz de se combinar com outro epóxido desencadeando a reação de reticulação (YIN, et. al.. 2017) (Figura 13).

Figura 13. Mecanismo de cura de resina epóxi por LI imidazólico: ataque ao grupo epóxido através nitrogênio menos ácido



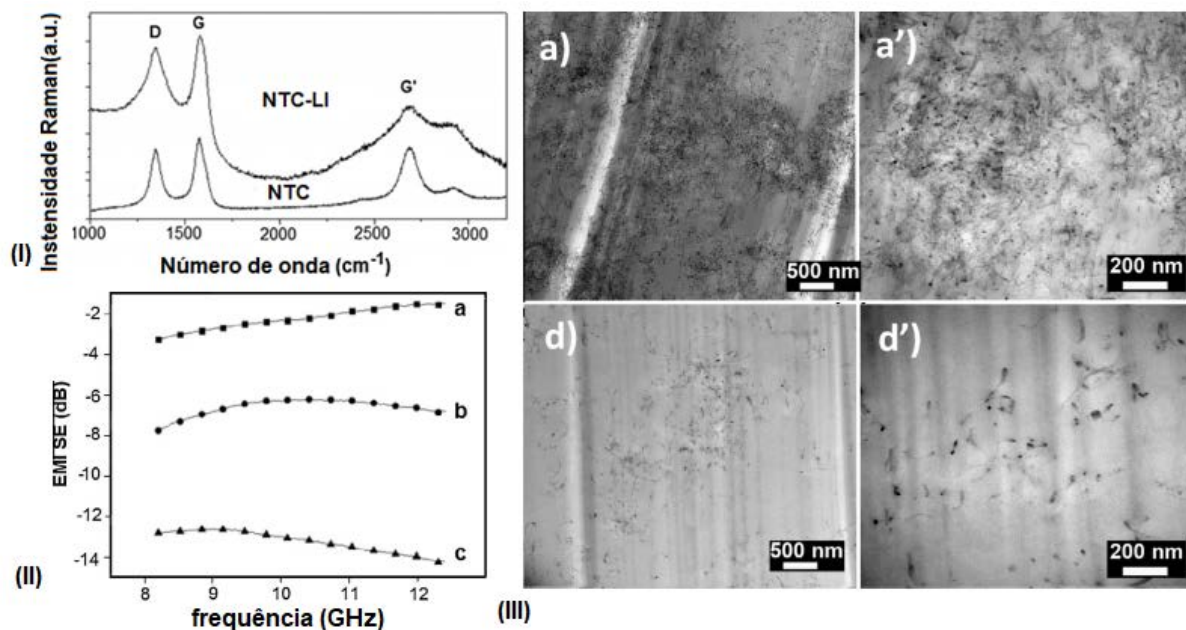
Fonte: YIN *et. al.* 2017

LIs também já foram explorados como agente de dispersão em nanocompósitos de resina epóxi e cargas condutoras através da funcionalização não-covalente de MWNTC com LI à base de imidazol (PEREIRA; SOARES, 2016; Alves, et. al.. 2018) e à base de fosfônio (SOARES, et. al..2016). Melhor eficiência de blindagem eletromagnética foi alcançada com o uso do LI a base de fosfônio, através de estudos detalhados da melhor metodologia de dispersão, com e sem solvente, que foi verificada ser por Sonificação utilizando acetona, chamado de método D. Esta metodologia foi suficiente para melhora da dispersão e distribuição carga-matriz reduzindo a formação de agregados de NTC (Figura 14). A Figura mostra o espectro Raman obtido por Soares et. al. (2016), onde pequeno alargamento nas bandas D e G' confirmaram a funcionalização não covalente e foram atribuídas a inserção de defeitos na superfície de NTC através de interações não covalentes cátion- π entre a superfície de NTC e o fosfônio. Entretanto não foram verificados deslocamentos na posição dos picos D e G.

Nanocompósitos de resina epóxi com sílica organicamente modificada com LI imidazólico contendo silano, via funcionalização covalente, com maior redução de

tamanho de partícula, aumento da área superficial, maior interação carga-matriz e maior módulo E' foram alcançados por Carvalho et. al. (2016).

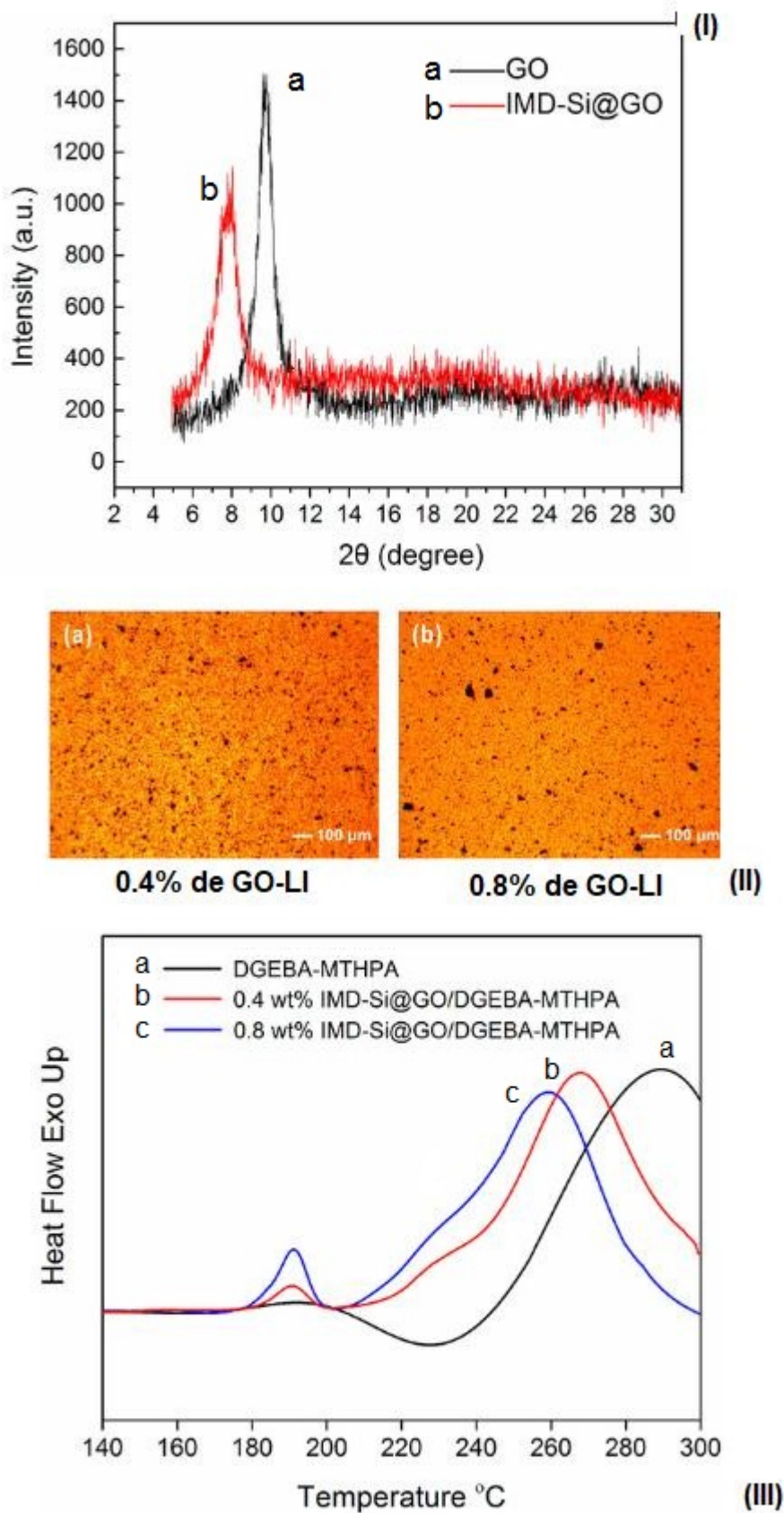
Figura 14. I-Espectro Raman de NTC e NTC-LI na faixa de 1000-3000 cm^{-1} . II-Dependência da eficiência de blindagem eletromagnética com a frequência para as redes Epóxi/NTC/LI contendo 0 (a), 0,5 (b) e 1 phr de carga. III-Imagens de TEM: NTC-LI disperso pelo método A (a) e D (d).



Fonte: SOARES et. al. 2016.

Lyu et. al. (2018) prepararam nanocompósitos de epóxi DGEBA/grafeno a partir da modificação superficial de óxidos de grafeno (GO) com LI imidazólico (contendo silano). Os autores verificaram através de análise morfológica que o espaço interlamelar das folhas de GO foi aumentado, facilitando a dispersão na resina epóxi (Figura 15-I e II). Verificaram também aumento da condutividade e estabilidade térmica; aumento de 12%-52% nas propriedades mecânicas usando a nanocarga modificada com LI; e efeito catalítico na cura do sistema epóxi-anidrido (Figura 15-III).

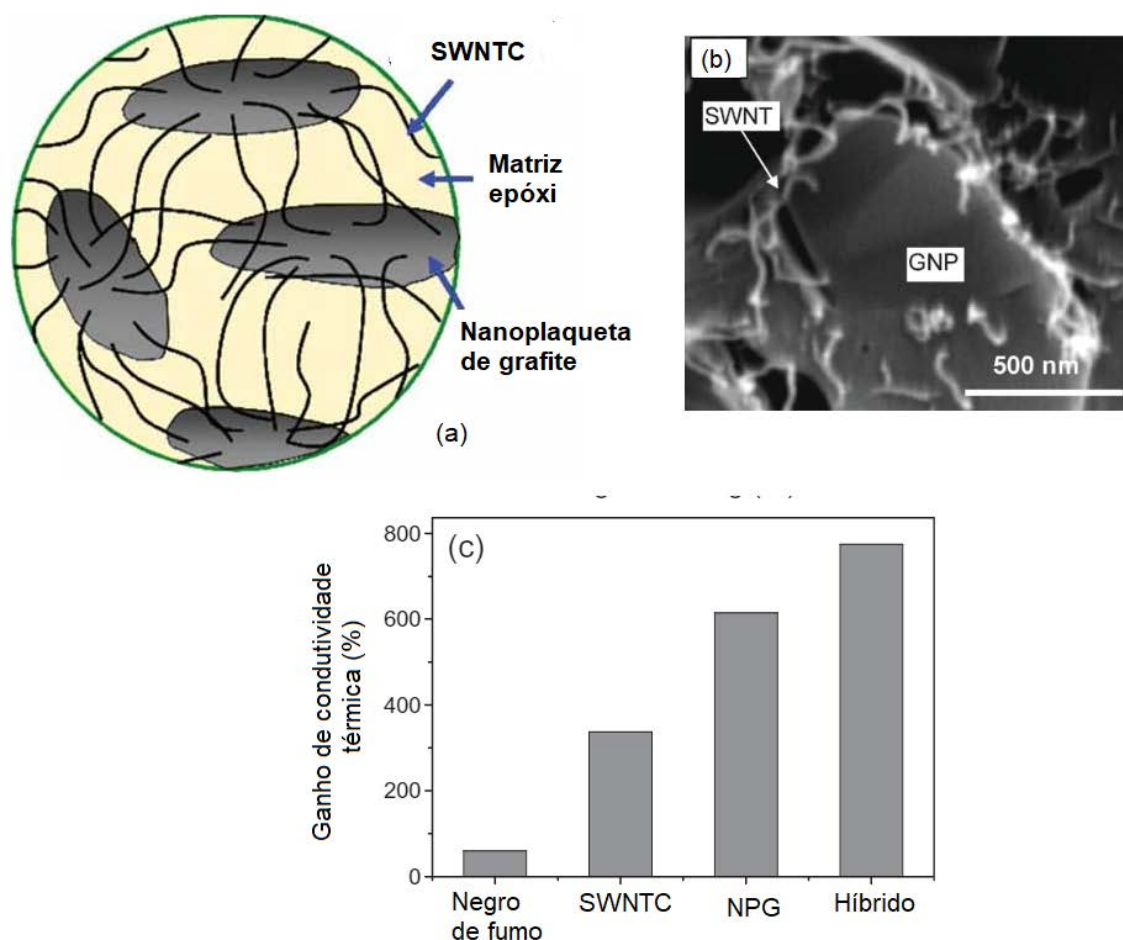
Figura 15. I-Espectro de DRX de GO e GO funcionalizado com LI-silano. II-Imagens de microscopia óptica das dispersões epóxi/GO-LI. III- Termograma de DSC dos sistemas epóxi/GO-LI



2.5 USO DE MATERIAIS HÍBRIDOS CARBONÁCEOS EM RESINA EPÓXI

O uso de nanocargas híbridas de formas geométricas diferentes consiste em uma forma estratégica de aumentar as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas de materiais compósitos com epóxi (YU et. al. 2008; MA et. al. 2009; YANG et. al. 2011; CHATTERJEE et. al. 2012; LYU et. al. 2014). Embora o mecanismo que rege o efeito sinérgico não seja bem compreendido, a forma geométrica e a concentração da carga são consideradas fatores importantes no controle do reforço (LYU et. al. 2014; YU et. al. 2008). Foi reportado também um efeito sinérgico sobre a condutividade térmica de compósitos com híbridos de NTC e grafeno (YU et. al. 2008) (Figura 16)

Figura 16. Compósitos com híbridos de NTC e Grafeno: esquema de interação (a), imagem de SEM (b) e ganho de condutividade térmica (c)



Fonte: adaptado de YU, et. al.. 2008

Baixo limite de percolação elétrica e melhores propriedades mecânicas foram reportados por Ma et. al. (2009) para compósitos epoxídicos com 0,2% de negro de fumo e 0,2% de NTC. O alcance foi justificado pela formação de uma rede condutora mais eficiente. Também foram reportados efeitos sinérgicos no módulo de flexão (CHATTERJEE et. al. 2012), na tenacidade e na dureza (PRASAD et. al. 2009) de nanocompósitos com híbridos de NTC e NPG.

Mais recentemente, NTCs e NPGs em diferentes concentrações foram dispersados em resina epóxi para investigação do efeito da concentração sobre as propriedades mecânicas e elétricas dos compósitos híbridos. Os autores verificaram que a proporção NTC/NPG 8:2 forneceu o melhor efeito sinérgico sobre o módulo de flexão e redução do limiar de percolação elétrica dos compósitos através da ação dispersante de NPG. Neste estudo foi sugerido que o NPG possui oxigênios responsáveis pela melhor interação com a matriz epóxi (LYU et. al. 2014). Entretanto, haja vista o recente interesse no estudo da dispersão de cargas híbridas, o mecanismo do comportamento sinérgico continua mal compreendido.

Podendo ser esfoliado com facilidade relativa aos NTC, nanoplaquetas de grafeno a partir de altos teores podem se apresentar como novas possibilidades para aumento da eficiência de blindagem eletromagnética e descarga eletrostática. Os estudos realizados anteriormente trazem novas perspectivas no campo da defesa em aplicações militares, uma vez que, além de condutividade e menor densidade proporcionam também melhor processabilidade.

Muitos materiais vêm sendo desenvolvidos para a aplicação na blindagem contra a interferência eletromagnética de modo a evitar que circuitos eletrônicos reduzam a eficiência ou diminuam o tempo de vida útil devido à interferência causada pela radiação gerada por outros equipamentos ou sistemas elétricos. Estes materiais também são utilizados a fim de eliminar ou minimizar as radiações do meio ambiente e até mesmo na produção de aviões militares que são invisíveis a sistemas de radar (FAEZ et. al. 2000a; KIM et. al. 2011). Materiais magnéticos e condutores estão entre os diversos materiais desenvolvidos estrategicamente para uso em blindagem eletromagnética (THOMASSIN et. al. 2013). Misturas de polímeros utilizando aditivos condutores vêm sendo bastante estudadas como materiais atenuadores de radiação EM, através da absorção como mecanismo de blindagem. Ainda que apresentem

como principal mecanismo de atenuação a reflexão da onda incidente (SOUTO, 2017). Comparado a partículas metálicas, o uso de nanocargas carbonáceas em misturas poliméricas oferece como vantagem: melhor compatibilidade, resistência química, processabilidade, menor densidade, além de menor custo (BERTOLINI, 2018). Uma desvantagem de aplicação destes sistemas pode se concentrar no fato de apresentar coloração preta, proveniente da pigmentação dos materiais carbonáceos. Buscou-se, então, explorar neste trabalho o potencial de blindagem eletromagnética nos sistemas desenvolvidos a partir de diferentes estratégias. De modo a se obter um material com diferentes propriedades ópticas, foi empregado tanto sistemas dielétricos quanto sistemas condutores.

3 OBJETIVOS E HIPÓTESES

Os objetivos desta pesquisa convergem para a investigação da ação multipropósito de líquido iônico imidazólico em sistemas epóxi isolantes e em nanocompósitos condutores elétricos absorvedores de radiação EM a partir de um procedimento simples de mistura. As estratégias utilizadas para atingir o objetivo geral desta Tese buscam a validação das principais hipóteses descritas a seguir, subdivididas em dois momentos.

1º momento: o sistema de cura da resina epóxi e suas variáveis (agente de cura, catalisador, tipo de reação e produto formado) são aspectos chave para obtenção de um sistema dielétrico, transparente e com propriedades intrínsecas de absorção na região de micro-ondas. Modificadores estruturais para resina epóxi a partir de anidrido ftálico, amina aromática e bmim.BF₄, possuem polaridade e ligações químicas deslocalizadas que alteram a estrutura eletrônica da resina epóxi, constituindo a principal estratégia para obtenção dos sistemas absorvedores de micro-ondas.

Por consequência, apresenta-se o primeiro estudo detalhado da relação processo de cura-propriedades para obtenção do sistema epóxi de potencial utilização em materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) com propriedades ópticas diferenciadas, obtidas através de um procedimento simples de mistura. Com relação à química do processo, este trabalho tenta compreender os mecanismos de reação para os sistemas desenvolvidos com o LI bmim.BF₄. Os objetivos específicos são apresentados a seguir:

- Avaliar o papel do LI como iniciador/ catalisador da reação de cura para resina epóxi.
- Combinar o LI de alta estabilidade térmica com agentes de cura convencionais de alta temperatura (do tipo anidrido ftálico e amina aromática).
- Realização do estudo de cura detalhado dos sistemas com foco na compreensão das reações envolvidas para entendimento das propriedades desejadas.
- Obtenção de sistemas transparentes e dielétricos com propriedades absorvedoras de radiação EM.

2º momento: O desenvolvimento de nanocompósitos, com nanocargas de carbono híbridas NPG/NTC, de condutividade elétrica e absorção de micro-ondas em níveis satisfatórios, é favorecido por interações de empilhamento π - π e cátion- π quando o LI bmim.BF₄ é usado como agente de dispersão secundário via funcionalização não covalente.

Para validação da hipótese acima, as estratégias específicas são listados a seguir:

- Estudar a sinergia do sistema NTC/NPG na matriz, sem funcionalização, através da aposta da ação lubrificante de altos teores de grafite.
- Avaliar se o líquido iônico melhora ainda mais a dispersão das nanocargas híbridas na matriz, empregando-o como um agente de dispersão secundário, via funcionalização não covalente das nanocargas híbridas, em razão do seu conhecido efeito plastificante.
- Investigar o efeito do líquido iônico sobre as propriedades dielétricas e de blindagem eletromagnética dos sistemas, com base nas suas contribuições de aumento da polarização para sistemas epoxídicos estudados no primeiro momento desta pesquisa.
- Avaliar o efeito do sistema de cura, anteriormente estudado, sobre as propriedades absorvedoras e elétricas no sistema contendo nanocargas naturalmente condutoras.

4 EXPERIMENTAL

Nesta seção são descritos todos os materiais, reagentes e procedimentos experimentais utilizados.

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

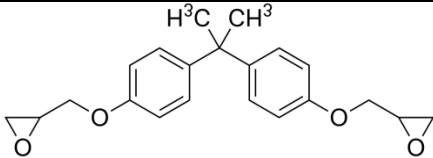
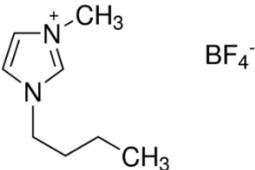
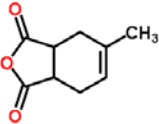
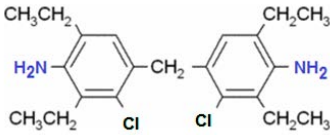

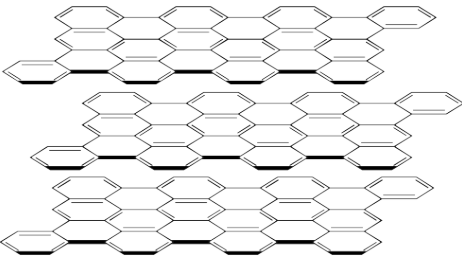
A Tabela 2 apresenta a estrutura química e a característica dos materiais e reagentes utilizados nesta Tese.

4.2 EQUIPAMENTOS

Além dos materiais acima, foram empregados os seguintes equipamentos para preparo e caracterização dos materiais desenvolvidos nesta tese:

- Balança analítica – Mettler Toledo, modelo XS 205
- Equipamento de ultrassom – Branson Digital Sonifier®, modelo W- 450D
- Estufa com circulação forçada de ar – Ventcell 55, Medcenter
- Lixadeira Politriz – Arotec, modelo aropol 2V
- Paquímetro digital – Mitutoyo, modelo Digimatic Calipers, com sensibilidade de 0,01 mm
- Reômetro oscilatório – TA Instrument, modelo Hybrid Discovery HR1
- Analisador termogravimétrico – TA Instruments, modelo TGA Q-500
- Espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier – Thermo Scientific, FTIR *Nicolet modelo iS50R*
- Espectrômetro Bruker Avance III, WB400, do Instituto de Química da UFRJ
- Espectrofotômetro no ultravioleta-visível – Shimadzu, Varian Cary 100
- Calorímetro diferencial de varredura, Netzsch, DSC 204 F1 Phoenix®
- Analisador dinâmico-mecânico DMA, TA Instruments, modelo Q-800
- Analisador de rede – Agilent, PNA-L N5230C, com guia de ondas retangular
- Analisador de resposta em frequência e fase – Solartron, modelo 1260 (acoplado a interface dielétrica 1296)
- Microscópio eletrônico de varredura – Tescan, VEGA III

Tabela 2. Características dos materiais e reagentes utilizados

Código	Estrutura	Fornecedor	Características
Pré-polímero de diglicidil éter de bisfenol A – DGEBA			
ER		Epoxyfiber DDR331	188 eq/g de grupos epóxidos MM=337 g/mol
Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol			
bmim.BF ₄		Sigma Aldrich	PF= -75°C MM= 226 g/mol
Anidrido 3-metil-tetrahidroftálico			
MTHPA		Epoxyfiber	PF= 62°C MM = 166 g/mol
4,4'-metileno-bis(3-cloro-2,6-dietilanilina)			
MCDEA		Lonza	PF= 92°C MM= 380 g/mol
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (1D)			
NTC		Nanocyl Série: NC7000	Pureza: 90% diâmetro médio: 9.5 nm comprimento médio: 1.5 µm área superficial: 250-300 m ² /g
Nanoplaquetas de grafeno (2D)			
NPG		XG Sciences xGnP®, série XG, grau M25:	partículas com diâmetro médio de 25 µ. Densidade: 0.03-0.1 g/cm ³ Espessura: 6-8 nm área superficial: 120-152 m ² /g.

Fonte: Elaborado pela autora

4.3 METODOLOGIA

Esta seção aborda a metodologia utilizada para preparo das misturas epóxi/LI, epóxi/LI/agente de cura, nanocompósitos epóxi/híbridos NTC/NPG, bem como as caracterizações. As concentrações de LI e nanocarga foram dadas em phr (partes por cem de resina), isso significa que as concentrações são sempre relativas ao teor da RE.

4.3.1 Preparo das misturas binárias RE/bmim.BF4 e RE/bmim.BF4/endurecedor

Esta investigação adotou uma metodologia envolvendo dois tipos de dispersões curadas totalizando três tipos de misturas, seguindo cronologia e formulação descritas na Tabela 3:

- 1) Para avaliação da atuação do LI como agente de cura: as amostras foram submetidas a tentativa de cura sem adição de nenhum agente de cura convencional. Inicialmente, diferentes teores de líquido iônico (1,25 – 5 phr) foram dispersos na ER – seca previamente à vácuo, 70 °C, durante 4 horas – sob agitação magnética a 100°C, durante 15 minutos.
- 2) Para avaliação da atuação do LI como catalisador: às dispersões acima foram adicionados, em momentos diferentes, dois diferentes agentes de cura – anidrido ftálico (MTHPA) e amina aromática (MCDEA).

O agente de cura convencional foi adicionado a partir de frações estequiométricas resina/endurecedor e metodologia de homogeneização diferenciada. A saber:

- ER/LI/anidrido: 100 partes de anidrido por 100 de resina foram homogeneizados com auxílio de homogeneizador de alto cisalhamento do tipo *High Speed Mixer* através de 2 ciclos subsequentes (2500 rpm por 5 min).
- ER/LI/amina aromática: 50 partes de agente de cura por 100 de resina foram adicionados ao meio e mantidos sob agitação mecânica por 20 minutos a 135°C. Durante esta etapa de aquecimento, o meio foi submetido à degasagem para remoção de bolhas.

Todas as dispersões, após etapa de degasagem, foram vertidas para moldes retangulares de borracha de silicone com dimensões de 60 x 12 x 2 mm³ e submetidas a etapa de cura à quente utilizando condições específicas para cada sistema, de acordo com o tipo de agente de cura utilizado. Foram obtidos corpos-de-prova para DMA e blindagem eletromagnética. A espessura foi fixada em aproximadamente 2 mm.

Tabela 3. Formulação e protocolo de cura dos sistemas epóxi obtidos

Amostra	Epóxi (Phr)	LI (Phr)	Agente de cura		Protocolo de cura
			Tipo	Teor (phr)	
1. Misturas Epóxi/bmim.BF4					
ER/IL 1,25	100	1,25	-	-	230°C, 2h
ER/IL 2,5		2,5			
ER/IL 5		5			
2. Misturas Epóxi/bmim.BF4/Anidrido					
ER_A	100	0	Anidrido ftálico	100	80 °C, 3h 110 °C, 2h 130°C, 1h
ER/IL 1,25_A		1,25			
ER/IL 2,5_A		2,5			
ER/IL 5_A		5			
3. Misturas Epóxi/bmim.BF4/MCDEA					
ER_M	100	0	Amina aromática	50	150°C, 1h 180°C, 2h 280°C, 2h
ER/IL 1,25_M		1,25			
ER/IL 2,5_M		2,5			
ER/IL 5_M		5			

A: MTHPA; M: MCDEA

Fonte: Elaborado pela autora

4.3.2 Preparo dos compósitos de resina epóxi e híbridos NTC/NPG

NTC (1D) e NPG (2D) foram dispersos na resina epóxi previamente diluída em acetona (na proporção resina epóxi/acetona = 2:1) em processador ultrassônico a 30% de amplitude, durante 30 minutos, com banho de gelo para evitar o superaquecimento. Em seguida a acetona foi removida sob vácuo e agitação magnética a 70°C. Após remoção do solvente, o agente de cura foi adicionado ao

sistema ER/NPG/NTC utilizando estequiometria e metodologia conforme descrito anteriormente (item 3.3.1). A mistura foi levada a degasagem em misturador de alto cisalhamento do tipo *speed mixer* por 5 minutos com 3500 rpm. Em seguida foram vertidas para moldes de silicone para cura seguindo o protocolo de cura adequado para cada sistema.

3.3.3 Preparo dos compósitos ER/híbridos e LI como agente de dispersão

Com o objetivo de melhorar a adesão interfacial entre a matriz epóxi e as nanocargas, reduzir a aglomeração dos nanotubos de carbono, avaliou-se o efeito de *bmim.BF4* como agente facilitador de dispersão através do preparo de pastas de nanocarga-LI para posterior dispersão na resina epóxi. A Tabela 4 apresenta a composição dos nanocompósitos de resina epóxi com os híbridos NTC/NPG funcionalizados não covalentemente com LI.

Preparo da pasta: as nanocargas de NTC e NPG foram maceradas com LI durante 10 minutos, com auxílio de grau e pistilo de ágata, utilizando a razão nanocarga/LI em fração mássica adequada (Tabela 4).

Preparo das dispersões de RE/nanocargas híbridas: de acordo com a metodologia de dispersão e de cura descrita anteriormente para os sistemas do item 3.2.2.

Tabela 4. Formulação dos compósitos via funcionalização não covalente

Amostra	Epóxi (Phr)	LI (Phr)	NTC (phr)	NPG (phr)	NTC/LI (m/m)	NPG/LI (m/m)
NTC	100	-	0,25	-	-	-
NPG		-	-	5	-	-
NTC/ NPG		-	0,25	5	-	-
NTC/ NPG /LI		2,5	0,25	5	1:5	1:5

Fonte: Elaborado pela autora

4.4 CARACTERIZAÇÕES

A seguir serão listadas técnicas de análise instrumental e metodologia utilizada nesta tese para caracterização dos sistemas epóxi, das dispersões epóxi-nanocarga e das redes curadas resultantes.

4.4.1 Reologia de placas paralelas

As dispersões antes da cura tiveram suas propriedades reológicas avaliadas por reômetro Discovery HR1 da TA Instrument Inc, utilizando geometria de placas paralelas (25 mm de diâmetro) com uma distância de 1,0 mm entre as placas. A região de viscoelasticidade linear foi determinada por ensaio de varredura de deformação à frequência de 10 Hz. Foram realizadas medições para obtenção de viscosidade complexa à temperatura ambiente das dispersões antes e após adição dos agentes de cura, dentro do regime de viscoelasticidade linear, 1 -100 Hz. A cura reológica também foi realizada com objetivo de avaliação do tempo de gelificação – modo isotérmico (120 °C), faixa de frequência de 0,1-100 Hz e amplitude de 0,1 %. Devido à elevada temperatura de cura do sistema contendo MCDEA, e consequente elevada fluidez, não foi possível realizar o teste de cura reológica para este sistema.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia dos nanocompósitos foi observada por um microscópio eletrônico de varredura TESCAN, VEGA III, operando a 15 kV. As amostras foram criogenicamente fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com uma fina camada de ouro. Os corpos de prova utilizados foram do ensaio de DMTA.

4.4.3 Estudo de cura por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de DSC foi empregada para acompanhamento do processo de cura das dispersões com o agente de cura LI, anidrido ftálico e amina aromática. As análises por DSC foram realizadas em um equipamento DSC 204 F1 Phoenix da Netzsch,

amostras de cerca de 10 mg, sob atmosfera de nitrogênio (70mL/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min, faixa de temperatura de -30°C à 340°C para RE/LI, -30°C a 270°C para RE/LI/anidrido e -30 a 360°C para RE/LI/MCDEA, sendo realizados dois ciclos térmicos para cada formulação no modo dinâmico. A temperatura máxima de cura (T_c) foi obtida a partir de picos exotérmicos no 1º aquecimento. A integração das áreas dos picos exotérmicos (ΔH) foi utilizada para fornecimento direto de informações a respeito da entalpia de reação de cura. O ensaio foi realizado com o recurso da cápsula com tampa furada.

4.4.4 Estudo de cura por Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):

A técnica de FTIR, através do método da pastilha de KBr, foi empregada com o objetivo de acompanhar as diversas mudanças estruturais químicas da resina epóxi decorrentes da reação de reticulação e determinação da conversão de grupos epóxidos através do acompanhamento da reação de cura *in situ* por FTIR. Diversos experimentos foram realizados da seguinte forma: os sistemas foram inseridos entre dois discos de KBr e aquecidos de acordo com tratamento térmico protocolado para cada agente de cura, disposto na Tabela 5. A cada 15 minutos um espectro era registrado e a temperatura era aumentada seguindo este intervalo de tempo. O mesmo protocolo foi utilizado para avaliação dos compósitos.

A reação de cura de pré-polímeros de resina epóxi foi avaliada através da análise da banda de absorção dos grupos epóxidos em torno de 916 cm^{-1} , que é bem diferente dos demais picos e cuja intensidade diminui ao longo do processo de cura. A banda de absorção em 1600 cm^{-1} (do anel fenileno) foi utilizada como banda de referência para normalização no cálculo da conversão dos grupos epóxidos. Para destacar a influência de cada agente de cura e concentração de líquido iônico na cinética de reação de polimerização, a conversão de grupos epóxidos foi determinada de acordo com a seguinte equação (BRESSERS; GOUMANS;1987):

$$X\% = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) X100$$

Onde, X é a conversão de grupos epóxidos, A_0 é a razão entre as áreas dos picos relativos às absorções da ligação C–O no grupo epóxido e ligação C–O do éter de

referência, A_{916}/A_{1184} , na temperatura $T=25^{\circ}\text{C}$. A_T é a razão entre as áreas dos picos relativos as absorções da ligação C–O no grupo epóxido e C–O do éter de referência, A_{916}/A_{1184} , na temperatura $T=T$.

Relativo às condições experimentais para obtenção dos espectros, foi utilizado equipamento espectrofotômetro Nicolet Thermo Scientific, modelo iS-50, resolução de 4 cm^{-1} , faixa 4000-600 nm , 32 scans com coleta de novo “background” a cada ciclo de tratamento térmico (T,t).

Tabela 5. Protocolo de tratamento térmico utilizado durante o estudo de cura por FTIR

Amostra	LI (phr)	Agente de cura		Protocolo de tratamento térmico: aumento da temperatura a cada 15 min.
		Tipo	Teor (phr)	
ER/IL 1,25	1,25	-		120°C, 140°C, 160°C, 180°C, 180°C, 200°C, 220°C, 240°C.
ER/IL 2,5	2,5			
ER/IL 5	5			
ER_A	-	Anidrido ftálico	100	80°C, 100°C, 120°C, 140°C.
ER/IL 1,25_A	1,25			
ER/IL 2,5_A	2,5			
ER/IL 5_A	5			
ER_M	-	Amina aromática	50	120°C, 140°C, 160°C 180°C, 200°C
ER/IL 1,25_M	1,25			
ER/IL 2,5_M	2,5			
ER/IL 5_M	5			

A: MTHPA; M: MCDEA

Fonte: Elaborado pela autora

Para a análise da amostra de RE/LI após o processo de cura a 230°C por 2h (amostra curada para ensaio de DMTA e Blindagem EM), o espectro foi registrado no método de reflectância total atenuada – ATR.

4.4.5 Análise Termogravimétrica – TGA

A análise de TGA foi empregada com o objetivo de determinação da estabilidade térmica das amostras através de medidas de temperatura de decomposição térmica obtidas das curvas TG. Foi utilizado um analisador termogravimétrico da TA Instruments, a uma taxa de aquecimento de 3°C/min, faixa de temperatura de 20-700°C, sob fluxo de N₂.

4.4.6 Análise Termo dinâmico-mecânica – DMTA

O módulo de armazenamento E' e a temperatura de transição vítrea (T_g) da resina epóxi curada foram determinadas em equipamento analisador termo dinâmico-mecânico DMA Q800, TA Instruments, nas seguintes condições: aquecimento das amostras de 25°C a 220°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min e frequência de 1Hz. Utilizou-se garra do tipo flexão em dois pontos (single cantilever), com deformação fixa de 0,01%. A T_g foi obtida, por convenção, do pico máximo das curvas de Tan Delta.

4.4.7 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-vis)

A estrutura eletrônica dos sistemas epóxi curados foi avaliada no estado sólido, por absorção no UV-vis, com espectrofotômetro Shimadzu (série UV-2600) na região de 800 a 190 nm, com velocidade de varredura de 300 nm/min e resolução de 2 nm.

4.4.8 Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS)

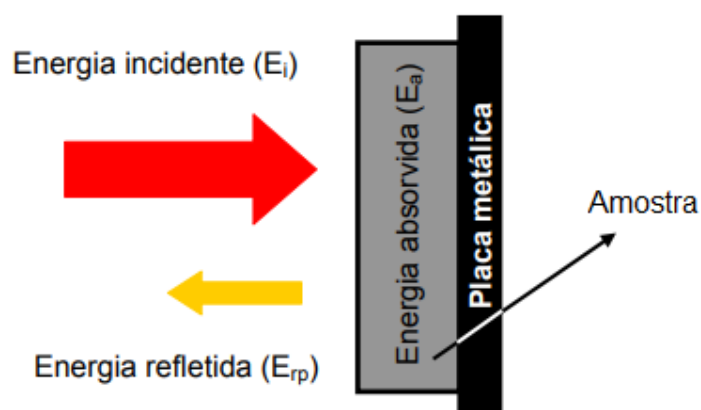
A técnica de EIS foi empregada para determinação constante dielétrica e de condutividade AC dos materiais curados. Medidas de permissividade relativa foram feitas em Analisador de impedância e ganho de fase Solartron SI 1260 (Farnborough, Reino Unido) acoplado a uma interface dielétrica Solartron 1296. As medidas foram registradas com aplicação de uma onda senoidal de potencial 0,1 V com eletrodos de 25 mm de diâmetro. Amostras de 1 mm de espessura e 25 mm de

diâmetro foram previamente revestidas com uma fina camada de ouro para melhorar o contato. A partir do ensaio foram obtidas medidas de propriedades dielétricas através das curvas de Permissividade Relativa Real (ϵ') para determinação da Constante dielétrica, e Condutividade AC *versus* Frequência.

4.4.9 Blindagem de radiação eletromagnética pelo método de reflexão

O potencial de blindagem contra radiação eletromagnética foi determinado por utilização de um analisador de redes vetorial (VNA). Foi empregado o método de uma porta de reflexão de guia de ondas para a medição das propriedades eletromagnéticas dos sistemas estudados. O conjunto de medição utilizado foi composto por um modelo VNA Agilent N5230C PNA - série L, um kit de calibração de guia de onda de banda X, um porta amostra e um guia de onda. O VNA foi conectado nos guias de onda retangulares para medição do parâmetro de dispersão (S_{11}) na banda X (8,2-12,4 GHz) da região de micro-ondas, utilizando o método de reflexão. Neste método apenas uma porta e um parâmetro de dispersão é utilizado, de modo que a própria placa metálica impede que aconteçam eventuais fenômenos de transmissão, gerando resultados que garantem que todas as ondas emitidas sejam absorvidas pelo material ou refletidas para a porta inicial. Esse método permite que se tenha uma compreensão mais próxima da realidade de aplicações do sistema em revestimentos: tanto por utilizar a placa metálica atrás da amostra quanto pela fina espessura (2 mm) do corpo-de-prova.

Figura 17. Representação esquemática da conservação de energia com placa metálica, na medição pelo método de reflexão de uma porta.



Fonte: adaptado de NOHARA, 2003.

4.4.10 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de carbono-13 (^{13}C -NMR) no estado sólido

O espectro de ^{13}C -NMR da amostra RE/LI, curada com 5 phr de LI em estufa a 230°C por 2 horas (moída usando moinho de bolas sob nitrogênio líquido), foi obtido por espectrômetro Bruker Avance III WB 400 MHz (9,4T, do Instituto de Química da UFRJ), a uma frequência de precessão de 100.6 MHz utilizando uma sonda de canal triplo de 4mm e um rotor de zircônia de 4mm com Kel-F. Condições de aquisição: sequência de pulso Polarização Cruzada e Rotação Segundo o Ângulo Mágico (CP/MAS), tempo de contato otimizado de 2000 us, tempo de reciclagem de 3s, taxa de relaxação de 13000 Hz. Glicina ($\delta\text{C}=\text{O} = 176.3$ ppm) foi utilizada como amostra de referência para os deslocamentos químicos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção foi dividida em dois grandes capítulos para sistematizar a ação multipropósito do líquido iônico. Primeiramente, foi demonstrada sua atuação sobre o comportamento de cura desde a mistura do pré-polímero com bmim.BF₄, RE/LI, até as propriedades intrínsecas das redes curadas de resina epóxi com anidrido e com amina aromática. Posteriormente, os sistemas foram aplicados no desenvolvimento de compósitos condutores à base de nanocargas de carbono. Realizou-se um estudo preliminar sem LI para avaliar a sinergia entre as nanocargas através da ação dispersante do grafite, utilizando sistema de cura com anidrido e com amina aromática. Em seguida, foi avaliado o efeito do LI bmim.BF₄ na funcionalização não covalente sobre as propriedades extrínsecas dos compósitos com híbridos de NTC/NPG curados com MTHPA e MCDEA.

5.1 LI COMO ADITIVO DE CURA PARA EPÓXI

Neste capítulo é detalhado o efeito do líquido iônico bmim.BF₄ isoladamente, e, como aditivo para os sistemas de cura anidrido e amina aromática sobre o comportamento de cura e nas propriedades intrínsecas da RE com potencial de blindagem EM.

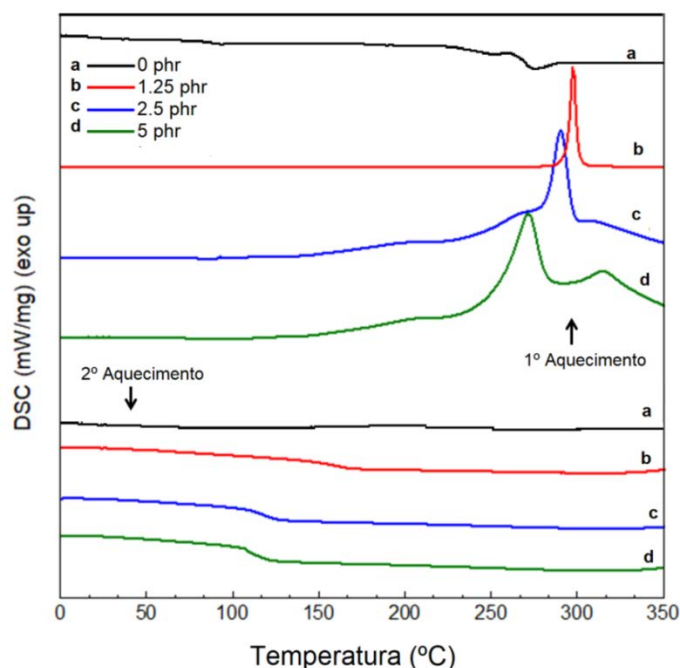
5.1.1 Cura de resina epóxi com Bmim.BF₄

Este tópico demonstra a função de agente de cura que este líquido iônico pode exercer na resina epóxi.

Alguns autores reportaram a capacidade de bmim.BF₄ atuar como agente de cura para resina epóxi, entretanto, este LI apresenta tempos de cura prolongados a temperatura ambiente e requer altas temperaturas para formação de redes estruturais reticuladas, sendo então considerados agentes de cura latentes para RE (KOWALCZYK; SPYCHAJ, 2003; RAHMATHULLAH et. al. 2009; MAKÀ et. al. 2014; VASHCHUK et. al. 2018; MAKÀ et. al. 2012). Por outro lado, outros estudos revelaram que LI similar de longa cadeia alquílica (> 6 carbonos) não é capaz de iniciar a reticulação da resina epóxi (YIN et. al. 2017). Pela primeira vez, o processo de cura da RE através de bmim.BF₄ foi demonstrado e discutido em detalhes na primeira parte deste estudo, através de uma combinação entre as técnicas analíticas de DSC e FTIR. Buscou-se a compreensão dos mecanismos e reações que podem estar envolvidos no processo.

A Figura 18 ilustra as curvas de DSC obtidas, sob o modo dinâmico, em função do teor de LI na mistura. Todas as amostras exibiram picos exotérmicos durante a primeira varredura de aquecimento, evidenciando a habilidade que bmim.B₄ tem de atuar como agente de cura para RE. Estes resultados estão em concordância com os resultados reportados na literatura (KOWALCZYK; SPYCHAJ, 2003; RAHMATHULLAH et. al. 2009; MAKÀ et. al. 2015; VASHCHUK et. al. 2018; MAKÀ et. al. 2012). Todas as amostras RE/LI apresentaram um discreto pico exotérmico em torno de 170-200 °C, seguido pelo evento de cura reacional principal que ocorre na faixa de 220-310 °C. O pico exotérmico principal foi deslocado para valores menores com o aumento da concentração de LI no sistema, indicando um processo de cura mais rápido. O sistema contendo 1,25 phr de LI exibiu apenas um pico exotérmico bem definido entre 280-308 °C, indicando um único evento de cura. O aumento do teor de LI resultou no aparecimento de outro pico exotérmico a altas temperaturas, sendo este comportamento um indicativo para a ocorrência de outras reações. A ausência de um pico exotérmico durante o 2º aquecimento evidencia que a cura se deu por completo durante o 1º aquecimento.

Figura 18. Termograma de DSC da RE pura (a), curada com bmim.BF4 1,25 (b), 2,5 (c) e 5 (d) phr.



Fonte: Elaborado pela autora

A Tabela 3 apresenta os principais dados obtidos da análise de DSC. O valor de ΔH para amostra com 1,25 phr de LI corresponde a 415 J/g, que foi significativamente reduzido com o aumento do teor de LI. Provavelmente, isso ocorre devido a reações laterais durante a cura, como a Eliminação de Hoffman, que se tornam mais preponderantes com maior teor de LI. A T_g (obtida do 2º aquecimento) para a amostra com 1,25 phr e LI foi de 152°C, foi reduzida com o aumento do teor de LI. Este resultado sugere uma baixa densidade de ligações cruzadas, muito provavelmente, devido a presença de reações laterais durante o processo de cura, que por sua vez, influencia a formação da rede tridimensional. Além disso, alguma quantidade de LI não reagido pode atuar como plastificante.

Tabela 3. Dados de DSC obtidos durante a cura do sistema RE/LI em função do teor de LI

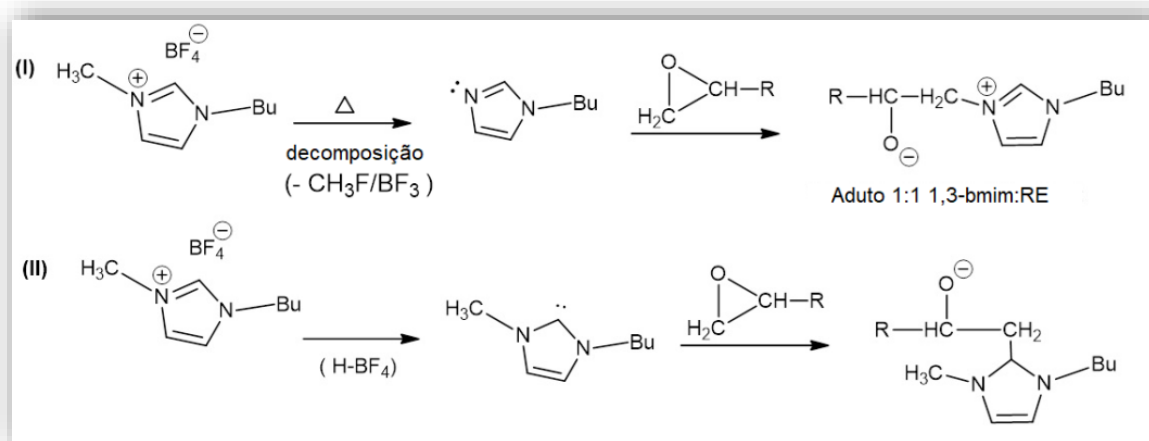
Teor de LI		Temperatura de cura inicial (°C)	Máxima temperatura de cura (°C)	ΔH (J/g)	T_g (°C)
(phr)	(%)				
1,25	1,23	297	268	152	415
2,5	2,43	280/309	169	112	382
5,0	4,76	271/314	145	110	341

Fonte: Elaborado pela autora

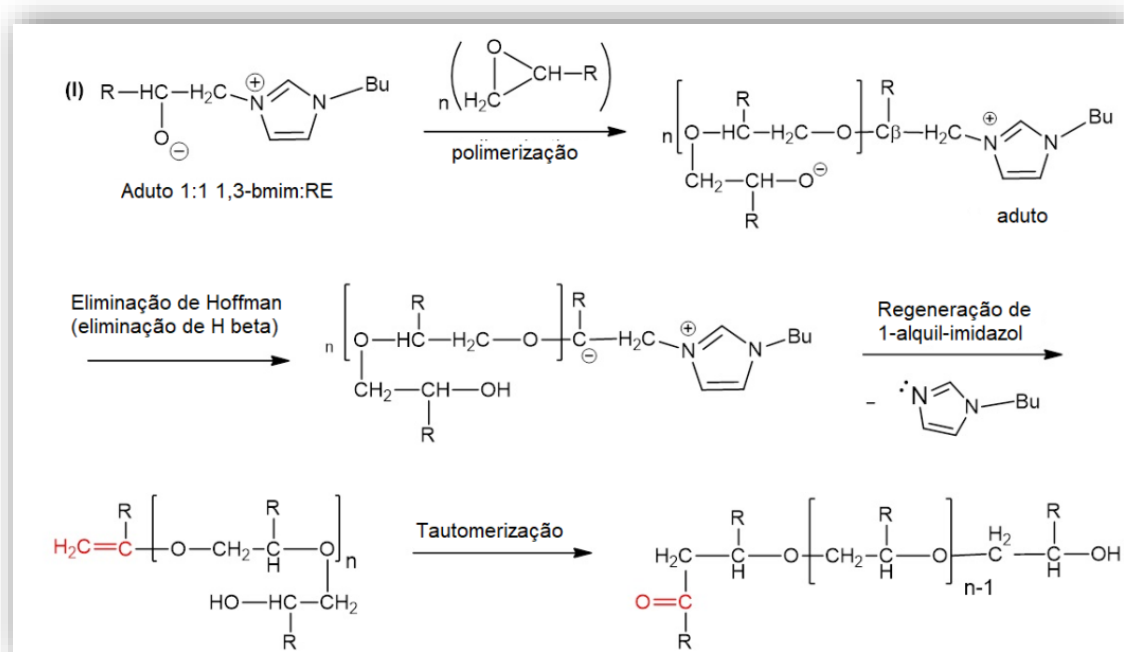
A etapa de iniciação da reação de polimerização da RE com LI do tipo 1,3-dialquilimidazol é ainda um dilema e tem sido alvo de intensa discussão na literatura. Considerando os mecanismos reacionais para a cura da RE promovida por LIs imidazólicos sugeridos por diferentes autores (SOARES et. al. 2011, MAKKA et. al. 2012; YIN et. al. 2017), o processo de cura pode ocorrer em várias etapas. A Figura 19 ilustra a proposta de mecanismo para a cura de RE com bmim.BF₄ levando em consideração duas possibilidades de iniciação. A etapa inicial envolve a formação de derivados imidazol ou alquil-imidazol originados da decomposição do sal através de um processo de desalquilação por meio do ataque do grupo epóxido pelo par de elétrons do nitrogênio tipo piridina ($-NH=$) (SOARES et. al. 2011; MAKKA et. al. 2012; ARNOLD et. al. 2015). Uma segunda possibilidade para a etapa de iniciação pode envolver, ainda, a formação de um carbeno, gerado a partir da abstração de um próton ácido da posição C2 do anel imidazol através do contra-íon (apresentada por Binks (2018) como “rota do carbeno”). Sendo assim, o discreto pico exotérmico a temperaturas mais baixas evidenciados na análise de DSC pode ser atribuído à etapa de iniciação. Tanto o carbeno como o nitrogênio do tipo piridina pode promover o ataque nucleofílico no anel epóxido, iniciando o crescimento da cadeia de polimerização através do mecanismo aniônico (Figura 19-a). Esta etapa foi proposta devido à conhecida habilidade que imidazóis possuem de atuar como agente de cura para resinas epóxi (RICCIARDI, 1983; BERGER; LOHSE, 1985; JISOVA, 1987; OOI, et. al.. 2000; HAM, et. al. 2010) e explica o evento exotérmico principal observado nas curvas de DSC – que se torna mais preponderante com o aumento da concentração de LI (BINKS, et. al. 2018).

O sal imidazólico na cadeia polimérica formada também se decompõe em 1-alquilimidazol e uma estrutura insaturada no polímero de epóxi, via reação de Eliminação de Hoffman, que por sua vez, é transformada em uma estrutura com grupos funcionais carbonila através de reação de tautomerização. O 1-alquilimidazol regenerado pode iniciar uma nova polimerização. Esta última possibilidade foi evidenciada pelo aparecimento de um pico relativo a grupos carbonilas na análise de FTIR, conforme será discutido adiante. A etapa de decomposição inicial depende do tipo de ânion presente. LIs contendo ânion BF₄ requerem altas temperaturas de cura devido a baixa decomposição do LI na primeira etapa.

Figura 19. Proposta de mecanismo de cura da resina epóxi com bmim.BF4



(a)



(b)

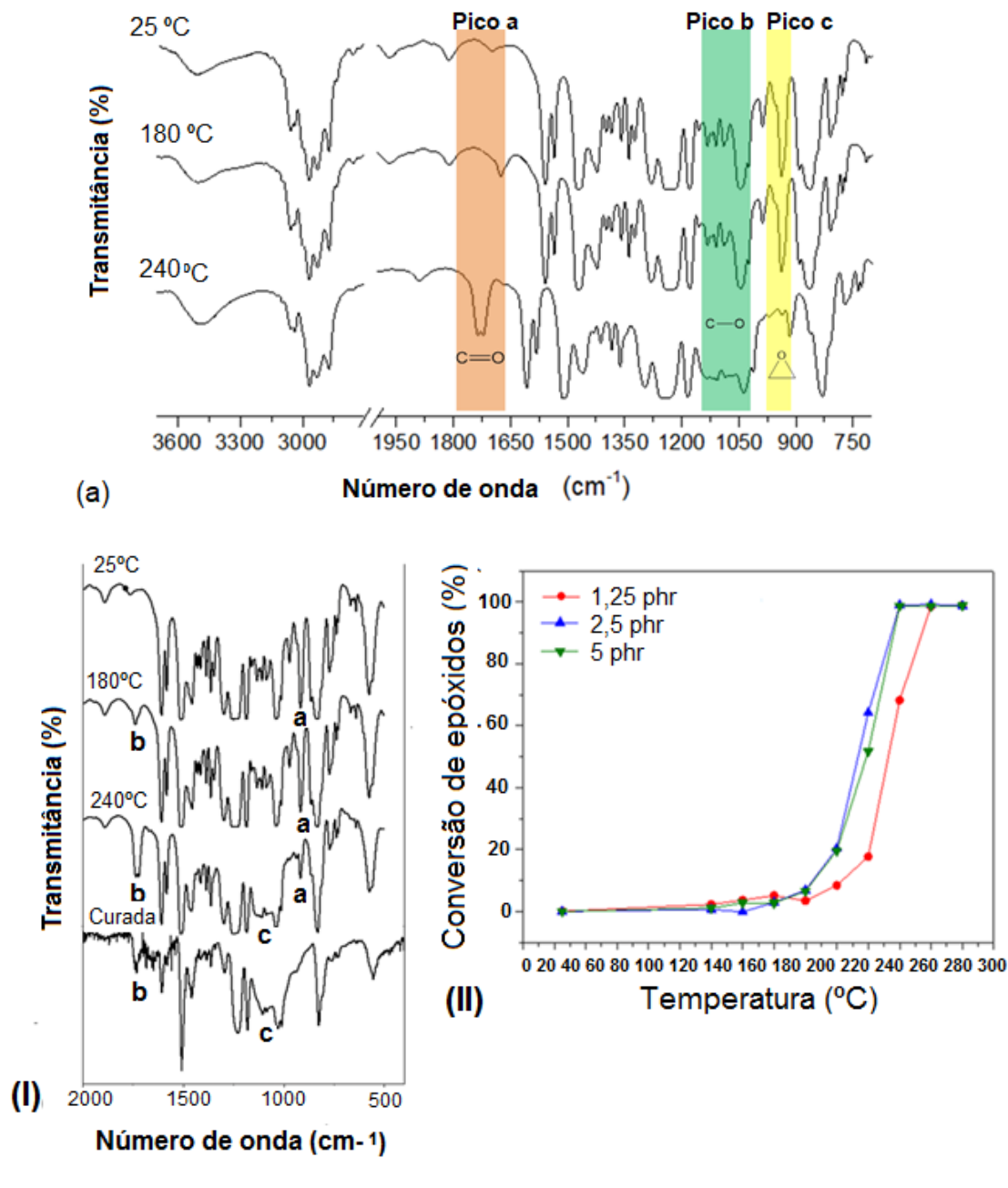
Fonte: Elaborado pela autora

A análise de FTIR constitui uma ferramenta poderosa para investigação das reações que ocorrem durante o processo de cura e foi empregada nesta pesquisa para análise das reações que ocorrem entre a RE e o LI. A Figura 20-a ilustra a evolução dos espectros de FTIR durante o processo de cura da amostra ER/LI contendo 5 phr de LI, as demais composições podem ser consultadas na Figura A2 do Apêndice A. Apesar de o processo ter sido realizado com o aumento progressivo da temperatura (de 25 a 240 °C), somente os espectros registrados em 25, 180 e 240 °C são mostrados nesta figura. Conforme ocorre o aumento da temperatura, a banda de absorção em 913 cm⁻¹, característica de grupos epóxidos, diminuiu e praticamente

desapareceu quando a temperatura do experimento atingiu 240 °C (pico c), confirmando a abertura do anel epóxido. Além disso, as bandas de absorção na faixa de 1050 – 1150 cm^{-1} (relativas à vibração *stretching* das ligações C–O) aumentaram (pico b), confirmando a reação de eterificação, conforme proposto no mecanismo ilustrado na Figura 19. Adicionalmente, durante o processo de cura, a banda de absorção em torno de 1740 cm^{-1} , relativas às vibrações *stretching* dos grupos C=O, começam a aparecer e aumentam conforme a temperatura de cura aumenta (pico a). Esta banda já foi observada para outros sistemas epóxi curados com outro LI imidazólico, sendo mais um indicativo da eliminação da fração imidazol da cadeia polimérica devido à reação de eliminação de Hoffman, conforme ilustrado o mecanismo proposto pela Figura 19. Esta reação lateral aumenta com o teor de LI e pode ser a razão do abaixamento da T_g . Assim, a evolução dos espectros de FTIR durante a cura confirma o mecanismo proposto por diferentes autores.

A Figura 20-b-I apresenta os espectros de evolução da reação de cura obtidos nos discos de KBR, junto com o espectro do material curado obtido por ATR. As bandas relativas ao grupo carbonila diminuiu na amostra de RE curada quando comparado as bandas relativas as ligações C-O, sugerindo que a eliminação de Hoffman e formação dos grupos carbonila ocorrem no início do processo de cura, mas são sobrepostos pela reação de eterificação, que predomina durante o processo de cura. Neste trabalho, O processo de cura foi acompanhado por espectros de FTIR através da normalização das bandas características em 913 cm^{-1} contra a banda em 1600 cm^{-1} , relativa ao anel aromático. A Figura 20-b-II também mostra a conversão de grupos epoxidados em função da temperatura de cura. O processo de cura foi iniciado em torno de 180-200 °C e foi dependente da concentração de LI. Para a mesma temperatura, os sistemas contendo 2,5 e 5 phr de LI exibiram elevada conversão de grupos epóxidos, indicando que houve rápida reação.

Figura 20. Espectros de FTIR de RE/bmim.BF4 5 phr (a). Conversão de epóxidos (b) durante o processo de cura para os aumentos progressivos de temperatura.

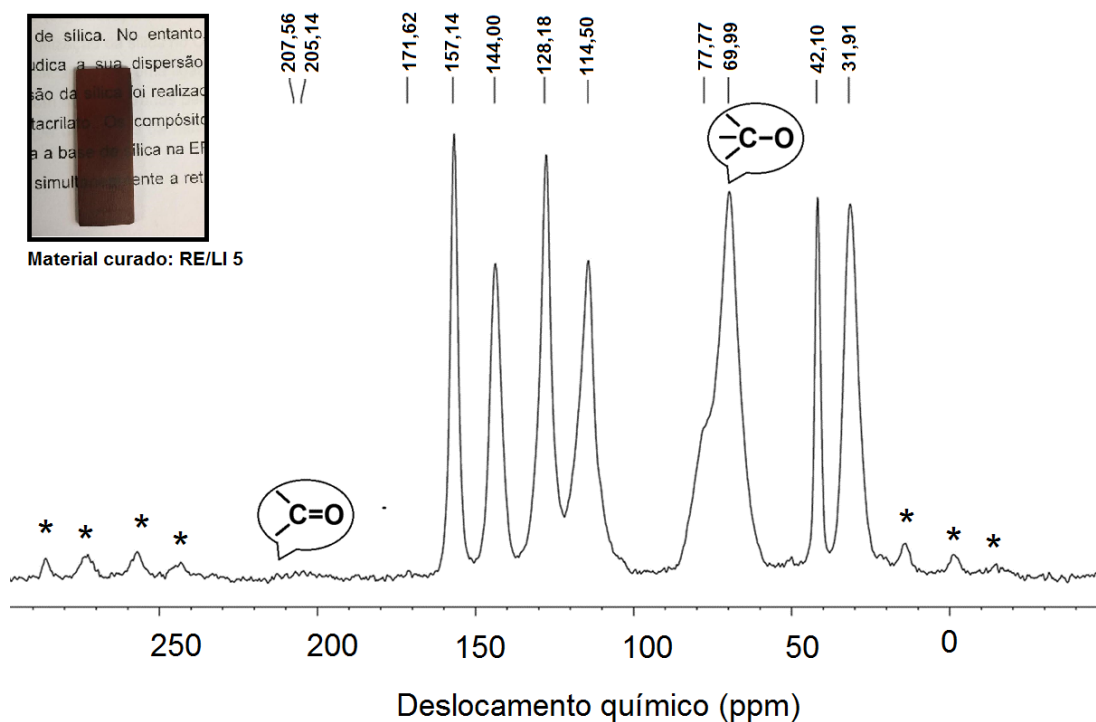


Fonte: Elaborado pela autora

A análise de ^{13}C -NMR no estado sólido da amostra curada de RE a 230°C por 2h está ilustrada na Figura 30. A partir deste espectro, é possível observar uma porção muito pequena de carbono relativa aos grupos carbonila (picos em torno de 207-205 ppm) comparados com o pico relativo às ligações C-O (em torno de 77-69 ppm),

confirmando que a reação de eterificação é o principal evento reacional que ocorre durante o processo de cura.

Figura 21. Espectro de ^{13}C -NMR no estado sólido de RE/bmim.BF₄ (5 phr) curada a 230 °C, 2 h.



Fonte: Elaborado pela autora

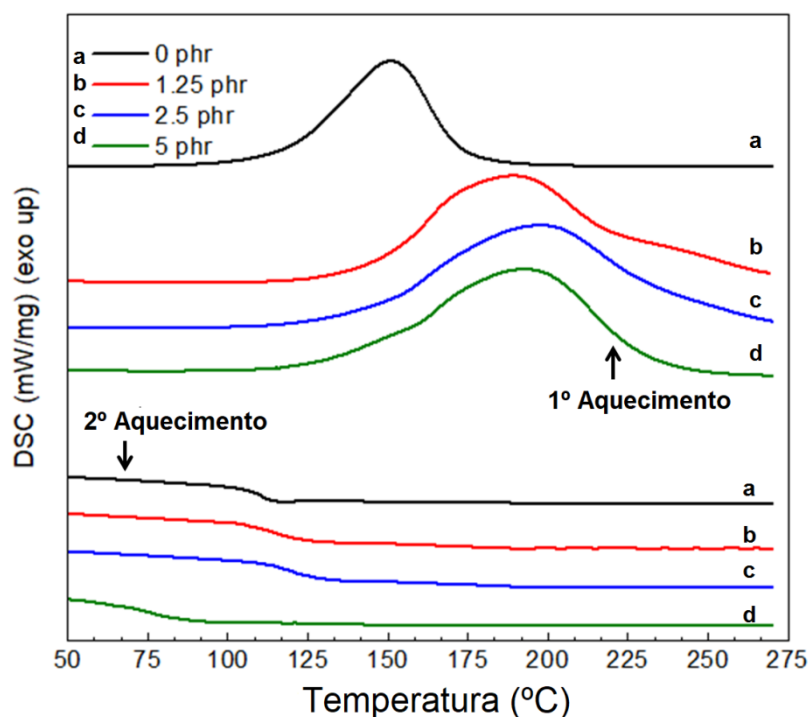
5.1.2 Efeito de bmim.BF₄ na cura dos sistemas RE/MTHPA e RE/MCDEA

5.1.2.1 Cura com anidrido

Este tópico aborda o efeito aditivo do líquido iônico bmim.BF₄ nos sistemas epoxídicos curados com anidrido e com amina aromática. Nota-se aqui que dependendo do tipo de agente de cura, este LI pode acelerar ou retardar o processo de cura. Os termogramas de DSC do processo de cura dos sistemas RE/MTHPA contendo diferentes teores de LI estão ilustrados na Figura 21. O anidrido utilizado como agente reticulador para os sistemas RE/MTHPA continha uma pequena porção de catalisador, de acordo com o fornecedor. A adição de LI aos sistemas RE/MTHPA resultou em um deslocamento da temperatura de cura para valores maiores e em um alargamento destes picos exotérmicos, indicando as propriedades

latentes deste líquido iônico. Fedoseev et. al. (2014) investigaram a ação de vários LIs baseados em butil-imidazol como catalisadores para a cura de redes RE/MTHPA, e encontraram baixa ação catalítica para os LIs que continham BF₄ e sulfato como contra-íon, quando comparado com aqueles que continham ânions brometos.

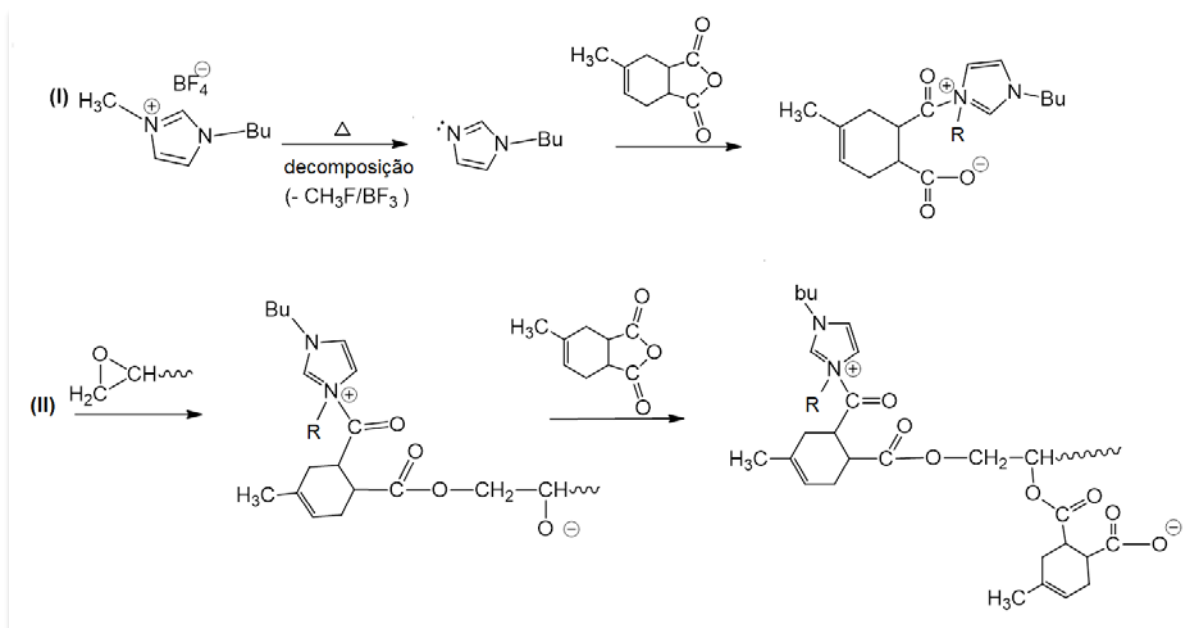
Figura 22. Termogramas de DSC (modo dinâmico) para a RE curada com MTHPA/bmim.BF₄.



Fonte: Elaborado pela autora

Conforme discutido anteriormente, o processo de cura de RE/LI imidazólicos envolve a formação de imidazol ou de um composto alquil-imidazol através da decomposição do LI, como primeira etapa do processo. O grupo amina terciária presente nos derivados de imidazol são bases de Lewis conhecidamente utilizada como aceleradores para cura de resina epóxi através de anidridos (FEDOSEEV; DERZHAVINSKAYA; STREL'NIKOV, 2010; PARK; LEE; KWON, 1996; MATEJKA, et. al.. 1983). Desta forma, as propriedades latentes de bmim.BF₄ podem ser atribuídas a baixa taxa de decomposição deste LI para geração de imidazol/alquil-imidazol. O mecanismo proposto ilustrado na Figura 22 mostra que este LI pode agir como agente de cura catalítica e/ou interagir com os grupos anidridos para iniciar a polimerização (cura co-reativa).

Figura 23. Proposta de mecanismo para cura do sistema RE/bmim.BF₄/MTHPA: adição nucleofílica via ativação do anidrido pelo derivado alquil-imidazol

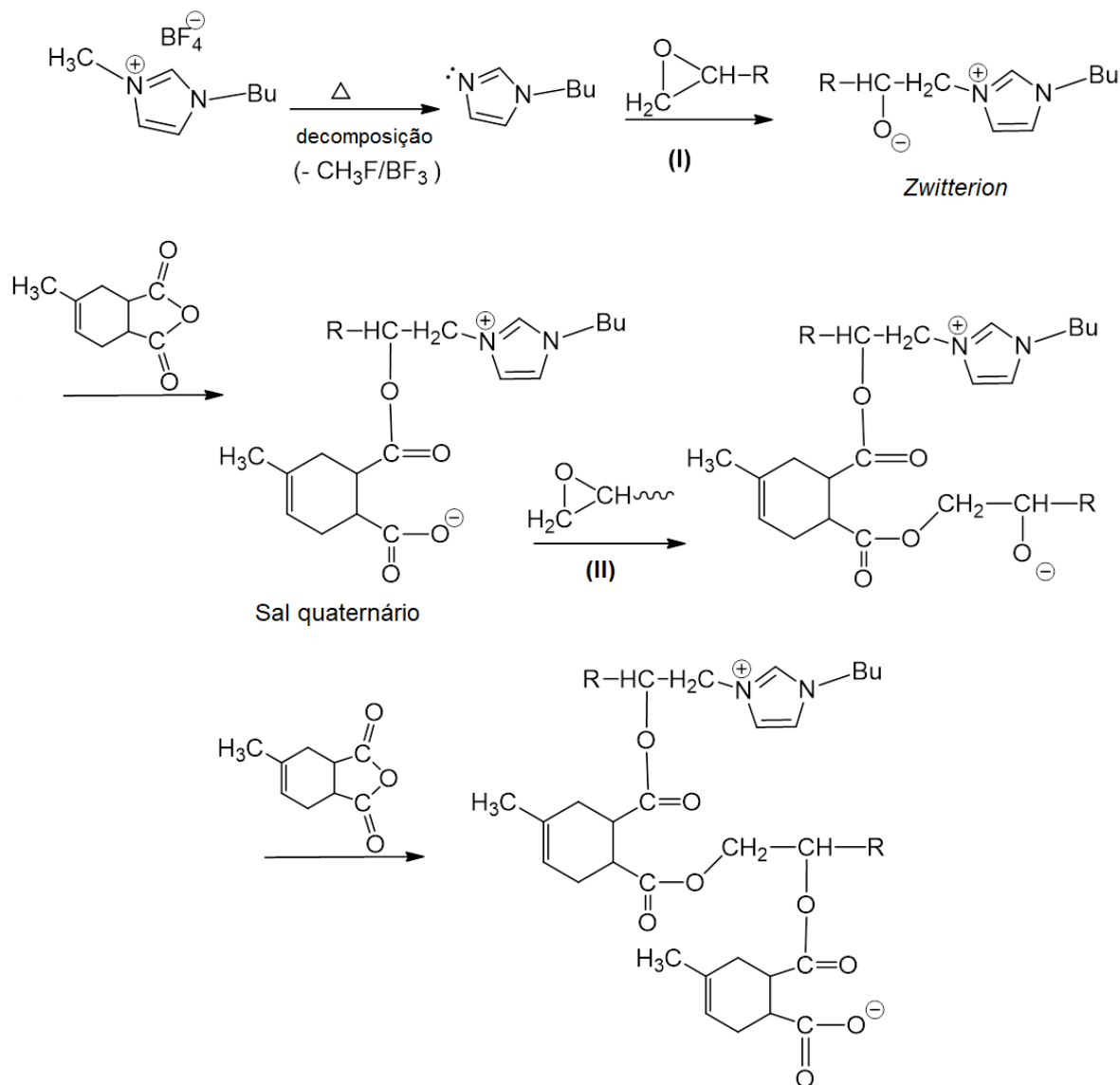


Fonte: Elaborado pela autora

Na Figura 23, os grupos anidridos são ativados pelo alquil-imidazol resultando na formação de um *zwitterion*, responsável pela iniciação da poliadição (I). Posteriormente, ocorre a reação do ânion carboxílico com um grupo epóxido, seguida de reação do alcóxido com outro grupo anidrido formando um sal quaternário (II).

O alquil-imidazol reage com o grupo epóxido, via ataque nucleofílico, formando um *zwitterion*. Em seguida, o alcóxido do *zwitterion* reage com um grupo anidrido para formação do sal quaternário. Posteriormente, o ânion carboxilato do sal quaternário (sítio ativo) reage primeiro com um epóxido e depois com outro anidrido para formação de um diéster. O composto de esterificação contribui para a cura atuando como um iniciador da poliadição. Este particular processo de cura pode estar formando uma rede reticulada de sistemas conjugados (poliamidas, polianidridos, policetonas, etc.) e aumentando a polaridade do sistema com MTHPA. As múltiplas reações envolvidas no processo justificam o alargamento do pico de cura obtido na análise de DSC.

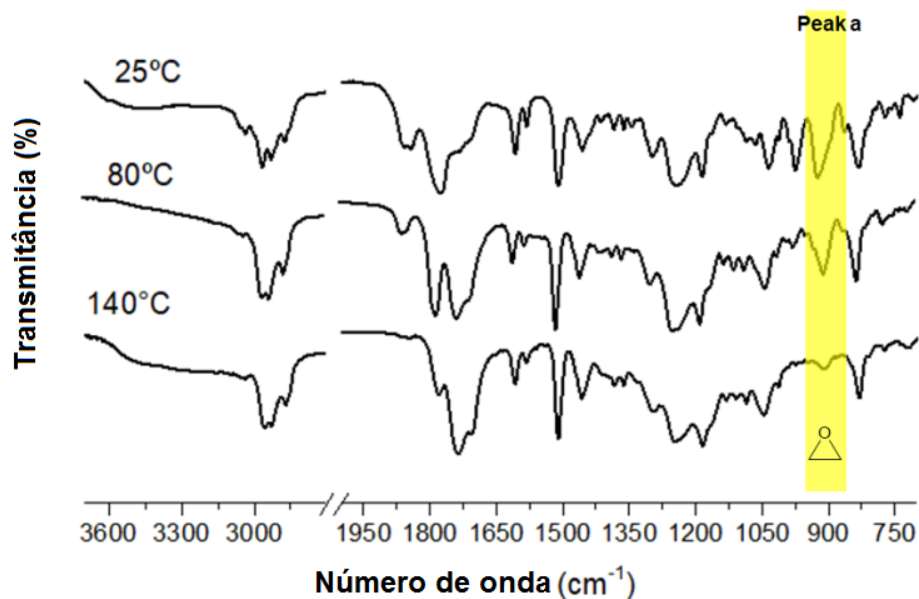
Figura 24. Proposta de mecanismo para cura do sistema RE/bmim.BF₄/MTHPA por abertura do anel epóxido via ataque nucleofílico



Fonte: Elaborado pela autora

Os espectros de FTIR do sistema RE/MTHPA 5 phr em função da temperatura são apresentados na Figura 24 e os espectros das demais composições estão disponíveis na Figura A3 do Apêndice A. Com relação ao sistema formado, uma diminuição na intensidade da banda de absorção em 913 cm⁻¹ (pico a) pode ser visualizada quando a mistura foi aquecida a 80°C, indicando que esta temperatura foi alta o suficiente para iniciar o processo de cura através de anidrido.

Figura 25. Espectros de FTIR durante o processo de cura de RE/MTHPA com 5 phr de bmim.BF4

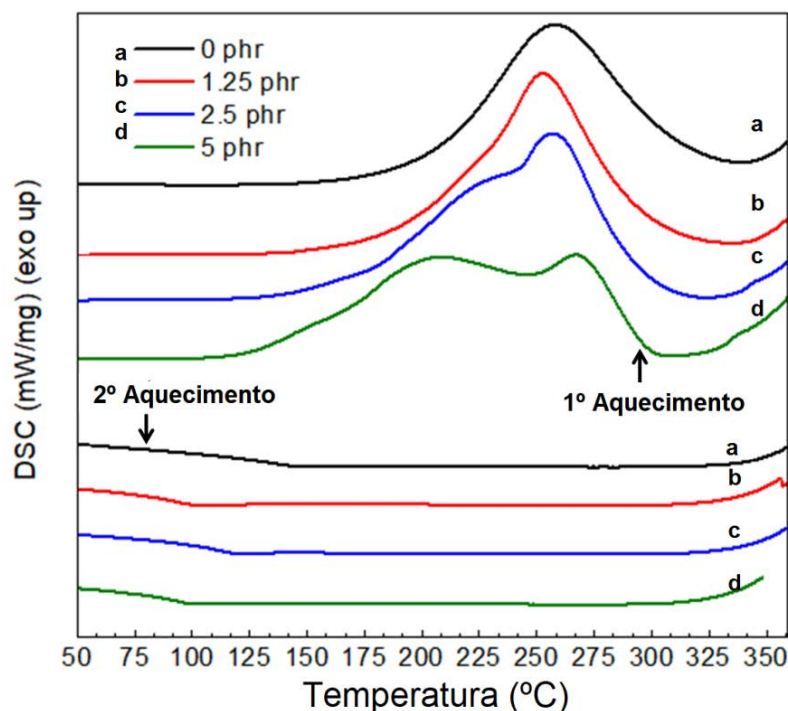


Fonte: Elaborado pela autora

5.1.2.2 Cura com amina aromática

Observa-se agora o estudo de cura por DSC no modo dinâmico realizada com amina aromática (Figura 25). O processo de cura de RE/MCDEA se inicia a temperaturas menores quando bmim.BF4 é adicionado ao sistema, sendo este fenômeno mais preponderante com o aumento da concentração de LI. Além disso, as curvas exotérmicas adquirem característica bimodal, indicando a ocorrência dos múltiplos eventos reacionais durante a cura. Neste caso, bmim.BF4 pode atuar como catalisador na abertura do anel epóxico por aminas aromáticas, conforme reportado na literatura para a reação entre grupos arilaminas e epóxidos na produção de β -amino álcoois (YADAV et. al. 2003; HORVÁTH et. al. 2006). Ademais, derivados de imidazol originados da decomposição de LI podem participar da etapa de iniciação.

Figura 26. Termogramas de DSC (modo dinâmico) para a RE curada MCDEA/bmim.BF4



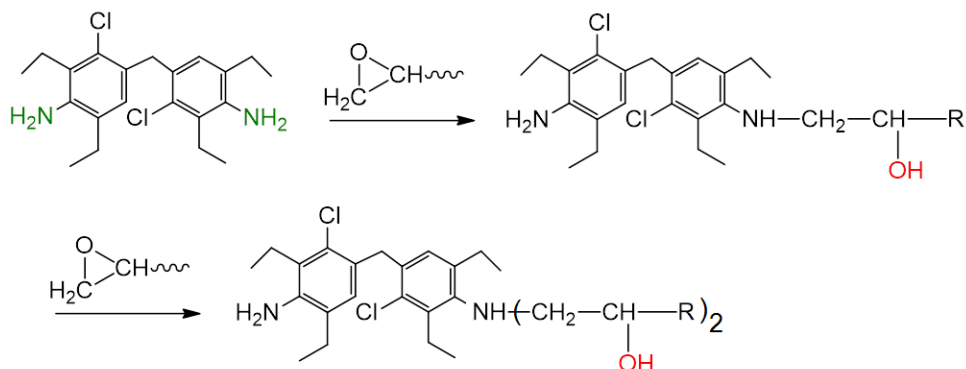
Fonte: Elaborado pela autora

Diferentemente do que ocorre na cura com anidrido, a cura com grupos amina envolve um mecanismo de reações em etapas em que podem ocorrer reações de adição de amina no epóxido em competição com reações de esterificação (ZHANG et. al., 1998). O processo se inicia com a reação entre o hidrogênio da amina primária com o epóxido, seguido de reação entre a amina secundária resultante com outro grupo epóxido (I). Simultaneamente, os grupos hidroxilas formados em (I) podem reagir com outro grupo epóxido formando ligações éter (II). Outra condição relaciona a possibilidade de os álcoois secundários continuamente formados acelerarem a reação de cura do sistema epóxi/amina. Desta forma, dois mecanismos competem entre si para cura do sistema. O primeiro é uma reação autocatalítica devido aos grupos hidroxila formados durante a reação de polimerização e envolve a formação de um complexo ternário em estado de transição (III). Esta reação pode estar sendo catalisada pelos grupos BF_3 (ácidos de Lewis) gerados na decomposição do líquido iônico quando bmim.BF_4 é adicionado ao sistema. Essa possibilidade de reação foi descrita por Ghaemy e Khandani (1997) em estudos de cura de resina epóxi e complexos de dietilamina-trifluoreto de boro, monoalilamina e piperidina. Porém, o aumento da temperatura dificulta a

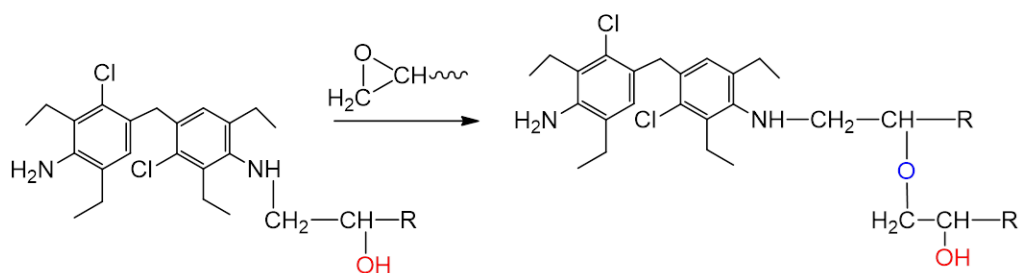
formação deste complexo ternário e outro mecanismo (RATNA, 2009; BANTHIA, 2000; SAEB, et. al.. 2013) com reação não-catalisada ocorrendo durante toda a faixa de temperatura poderia também ser proposto para a cura da resina epóxi.

Figura 27. Proposta de mecanismo das reações envolvidas durante a cura de ER com MCDEA e LI

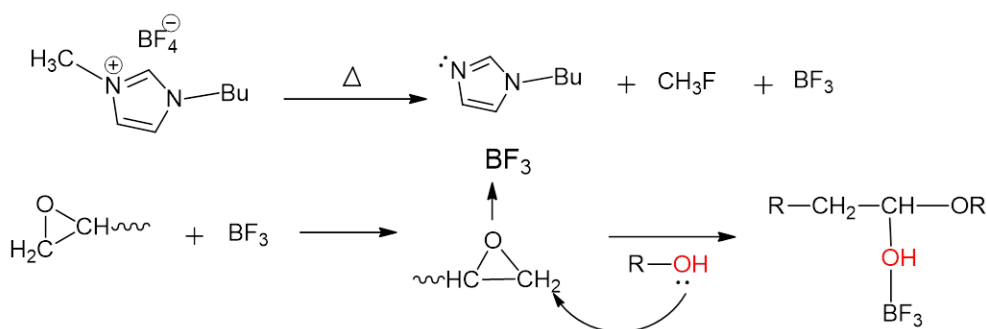
(I) Cura com amina aromática



(II) Reação de eterificação



(III) Cura de resina epóxi por álcool catalizada por ácido de lewis (BF_3)

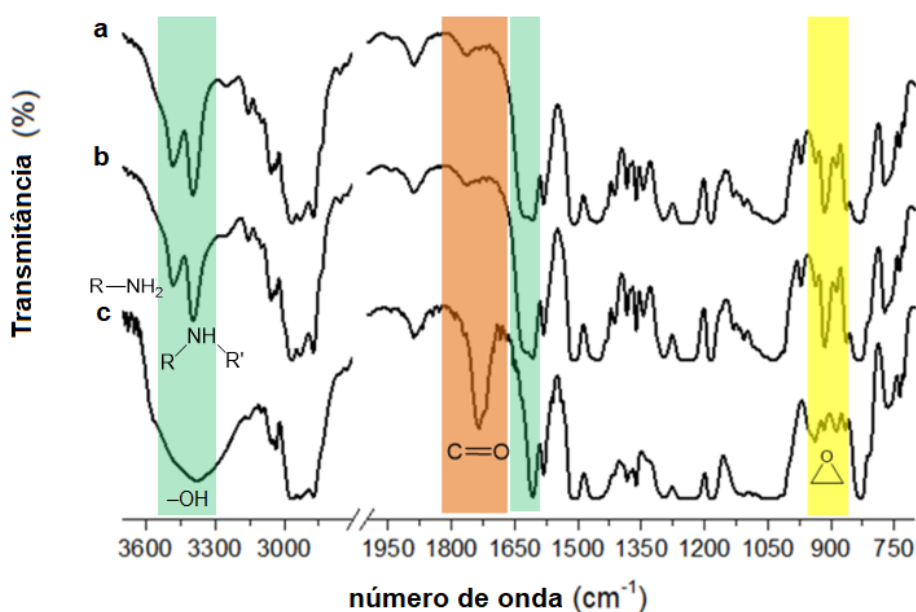


Fonte: Elaborado pela autora

Conforme ocorre a conversão, a T_g do sistema aumenta e se aproxima da temperatura de cura gerando o estado transitório da vitrificação. Alguns estudos sugerem para este caso alta probabilidade de ocorrência da reação de eterificação (XU et. al. 1998; BANTHIA, 2000; XIE et. al. 2004; RATNA, 2009). A cura envolvendo MCDEA/bmim.BF₄ requer alta temperatura, como já esperado em razão da baixa

reatividade de aminas aromáticas e também deste LI. A Figura 27 mostra o espectro de FTIR para a amostra com 5 phr de LI e os espectros de FTIR das demais composições podem ser consultadas na Figura A5 do Apêndice A. Nota-se que as bandas de absorção em torno de 1624 e 3445 cm^{-1} são características de aminas primárias e a banda em torno de 3367 cm^{-1} , para aminas secundárias (DON; BELL, 1998). A banda de absorção típica de epóxidos em 913 cm^{-1} e a banda de absorção típica de aminas primárias em 1624 cm^{-1} começa a desaparecer somente quando o sistema é aquecido a 200 °C. Observa-se a sobreposição das bandas das aminas na faixa de 3300-3500 cm^{-1} com a banda de absorção de OH em 200°C. Entretanto, uma nova absorção em torno de 1730 cm^{-1} (pico b) aparece durante o processo de cura, sugerindo a formação de grupos carbonilas. Este fenômeno pode ser atribuído à contribuição do LI para o processo de cura, conforme discutido anteriormente. A temperatura utilizada na cura da resina epóxi neste sistema também pode promover a degradação do LI em derivados imidazol, que por sua vez, também pode iniciar a polimerização do epóxi. O sal de amônio quaternário na porção imidazólica do LI pode sofrer degradação via reação de Eliminação de Hoffman, formando grupos carbonila devido à tautomeria ceto-enólica.

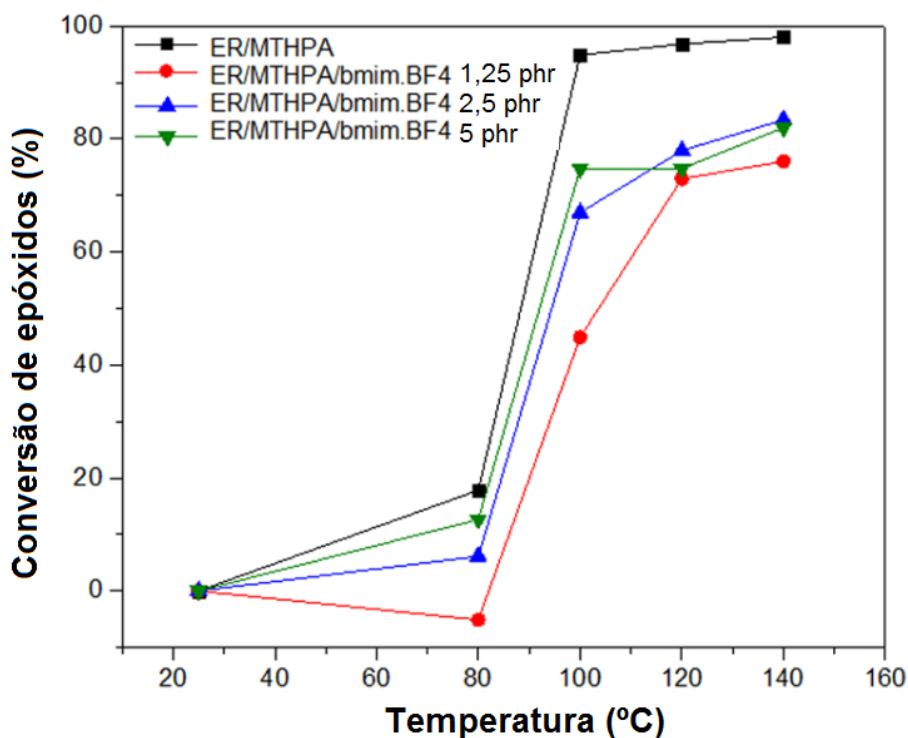
Figura 28. Espectros de FTIR durante o processo de cura de RE/MCDEA com 5 phr de bmim.BF4 a 25°C (a), após 140°C (b) e após 200°C (c)



Fonte: Elaborado pela autora

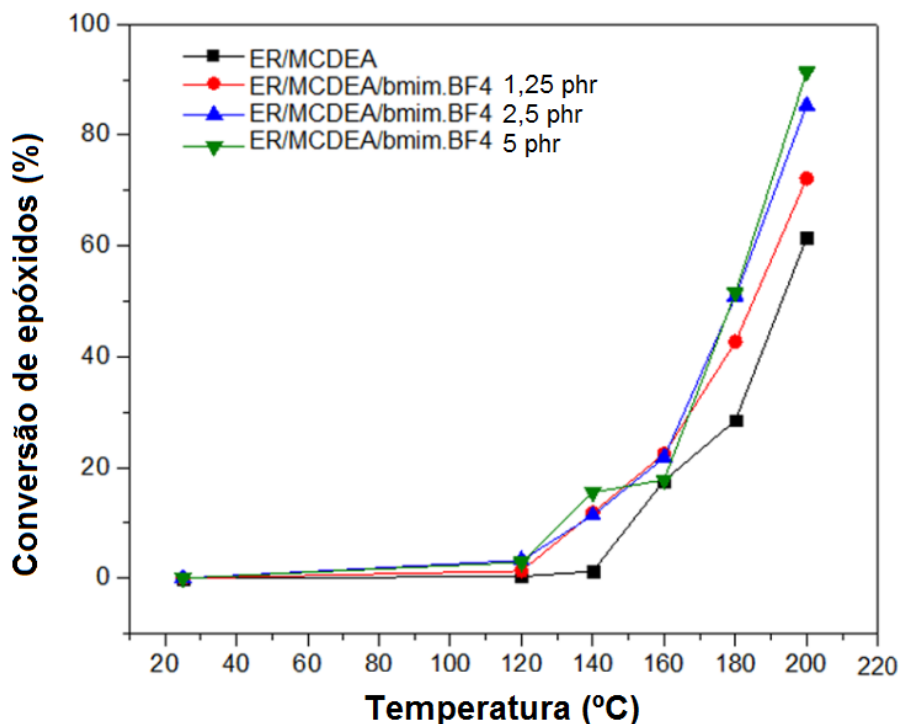
A conversão de grupos epóxidos durante a reação de reticulação dos sistemas RE/MTHPA e RE/MCDEA também foram estimadas pela normalização da área do pico de absorção em 913 cm^{-1} contra o pico em 1600 cm^{-1} , relativos ao anel aromático. A Figura 28-29 ilustra a conversão de epóxidos em função da temperatura de cura para os dois sistemas assistidos por líquido iônico. A presença do LI resultou em menores conversões de grupos epóxidos para o sistema RE/MTHPA em temperaturas similares, enquanto que para o sistema com MCDEA este LI favoreceu o aumento da conversão de grupos epóxidos em temperaturas similares. Este comportamento está em concordância com os resultados obtidos por DSC, indicando que o processo de cura foi retardado pela presença de LI quando anidrido foi adicionado como agente de cura, porém acelerado quando LI foi usado nos sistemas com MCDEA. Uma possível explicação para o menor grau de conversão de epóxidos no sistema com anidrido pode vir das reações em competição e quantidade equimolar de anidrido utilizado no estudo ter sido insuficiente. Os estudos de Fischer (1960 *apud* RODRIGUES, 1992) mostraram que a ativação de anidridos por amina terciária requer a presença de anidrido em excesso com epóxi puro, sem grupos hidroxilas.

Figura 29. Conversão de epóxidos durante o processo de cura da RE com MTHPA/bmim.BF4



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 30. Conversão de epóxidos durante o processo de cura com MCDEA/bmim.BF4

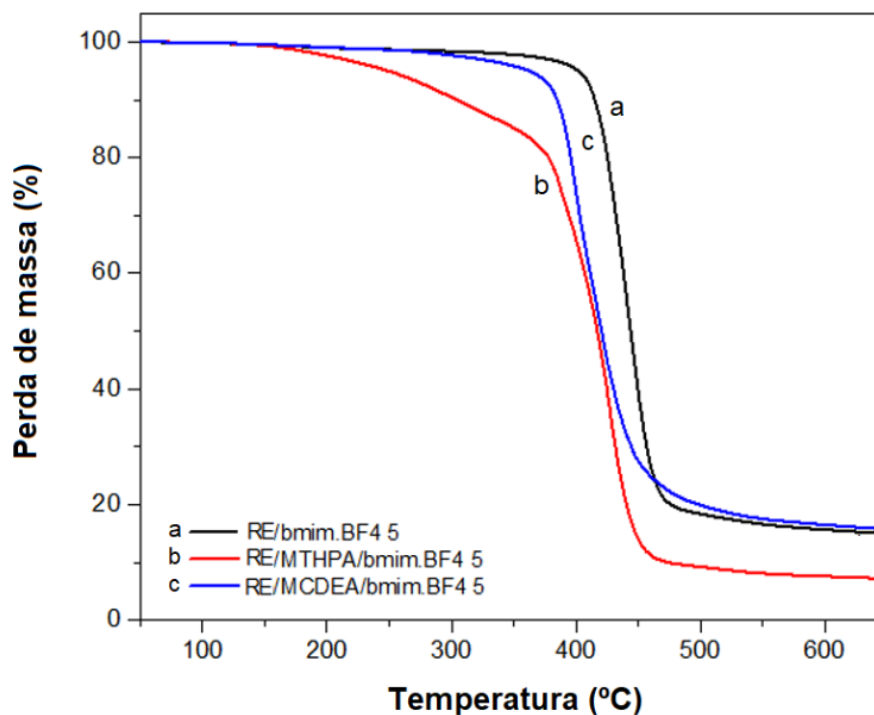


Fonte: Elaborado pela autora

5.1.3 Estabilidade térmica – diferentes sistemas de cura

A Figura 30 compara a perda de massa obtida através da análise termogravimétrica para redes epoxídicas reticuladas com 5 phr de LI. A Tabela 6 apresenta as temperaturas de degradação em 5% e 10% de perda de massa, além da temperatura no máximo do pico da curva de dTG, em função do tipo de sistema de cura e da concentração de LI. Os sistemas RE/LI apresentaram elevada temperatura de degradação, ainda nos sistemas curados tanto com anidrido quanto com amina aromática, sugerindo um aumento na estabilidade térmica. Este comportamento pode ser uma consequência da reação de eterificação em larga extensão durante o processo de cura, promovendo a formação de ligações éter estáveis na rede estrutural. Os sistemas curados com anidrido exibiram menor estabilidade térmica do que os sistemas curados com MCDEA. Este comportamento é mais pronunciado conforme o teor de LI aumenta no sistema.

Figura 31. Análise termogravimétrica dos termorrígidos epoxídicos com 5 phr de bmim.BF4



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 6. Temperaturas de decomposição dos termorrígidos de epóxi em função do sistema de cura

IL (phr)	MTHPA (phr)	MCDEA (phr)	T _{d5%} (°C)	T _{d10%} (°C)	T _{dmaxDTG} (°C)
1,25	-	-	398	413	439
2,5	-	-	407	417	441
5	-	-	403	415	442
0	100	-	306	363	417
1,25	100	-	261	332	420
2,5	100	-	371	387	416
5	100	-	235	286	427
0	-	50	364	386	400
1,25	-	50	368	386	414
2,5	-	50	375	390	416
5	-	50	364	385	399

Fonte: Elaborado pela autora

5.1.4 Propriedades termomecânicas – diferentes sistemas de cura

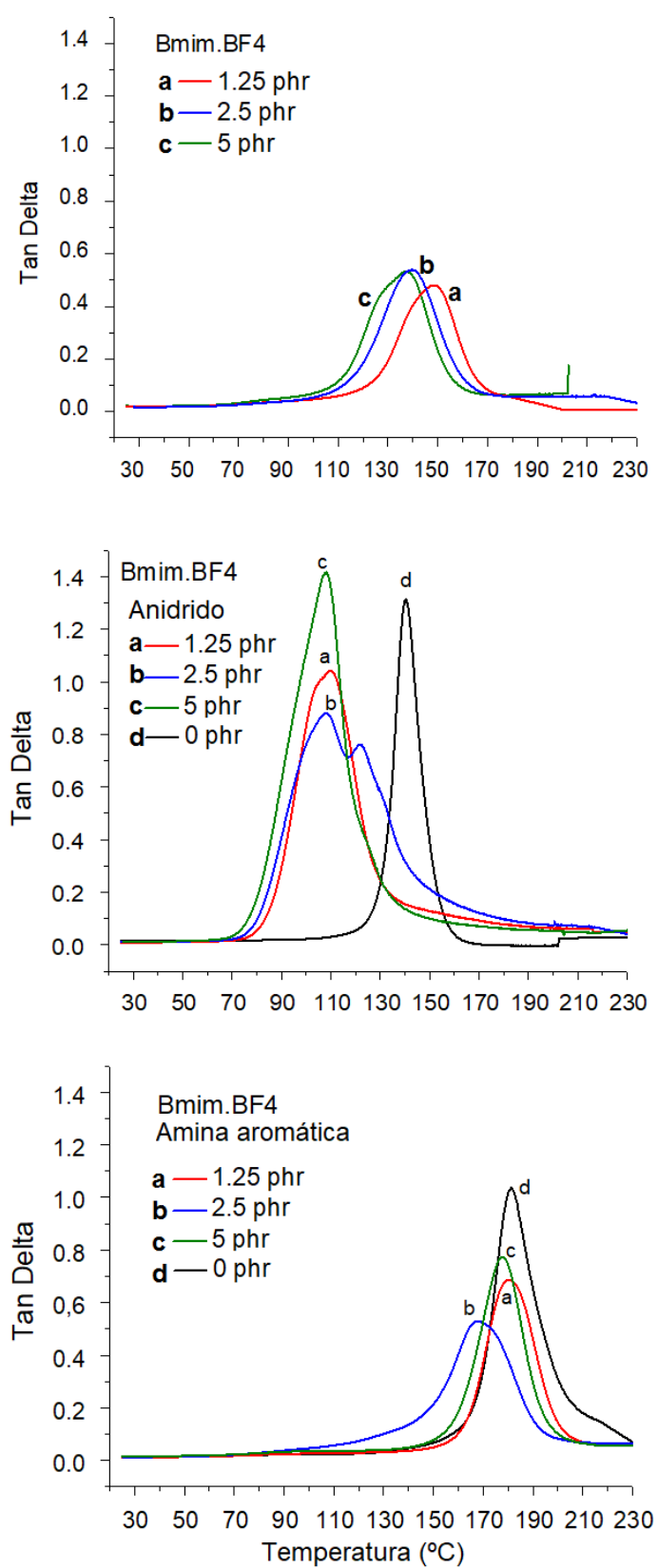
A análise de DMA em termos de Tan Delta versus Temperatura das redes epoxídicas curadas com diferentes sistemas está ilustrada na Figura 31. A temperatura de transição vítrea foi determinada a partir do máximo do pico da Tan Delta. Para os sistemas binários RE/LI, os maiores valores de T_g foram observados nas amostras curadas com 2,5 phr de LI, cujo valor encontrado para a T_g foi de 148 °C. O aumento do teor de LI promove diminuição da T_g , provavelmente devido ao efeito plastificante do LI. Comportamento semelhante foi observado nos estudos de epóxi com outros líquidos iônicos por Silva et. al. (2013) e Maka et. al. (2012).

As amostras curadas de RE com Anidrido/LI apresentaram menores valores de T_g em comparação aos sistemas binários curados somente com anidrido. Este comportamento pode estar relacionado ao efeito plastificante do LI, que foi significativamente maior neste sistema. Adicionalmente, o processo de cura pode não ter sido completo devido ao efeito inibidor deste LI para este sistema de cura.

A adição de bmim.BF₄ nas redes RE/MCDEA também provocou uma redução sutil na T_g , mas este efeito foi pouco proeminente. Provavelmente, a participação do LI na formação da estrutura reticulada foi mais efetiva neste sistema. Todas as amostras curadas com MCDEA apresentaram elevada T_g quando comparadas aos sistemas ER/bmim.BF₄ ou RE/MTHPA/bmim.BF₄, conforme esperado em razão da natureza aromática do agente de cura MCDEA. Entretanto, a T_g do sistema RE/LI apresentou valores maiores do que os observados para o sistema RE/LI/MTHPA.

A partir dos dados da Tabela 3, pode-se observar que a T_g , obtida dos experimentos de DSC, aumentam com teor de LI até 2,5 phr. Este comportamento pode ser atribuído as altas temperaturas da análise de DSC sob o modo dinâmico – as amostras foram aquecidas até 230 °C, temperatura tal que possa estar causando a decomposição do LI levando-o a participar do processo de cura. Por outro lado, as amostras preparadas para os experimentos de DMA foram curadas até 130 °C. Esta temperatura não deve ser suficiente para decompôr o LI e completar o processo de cura, e o LI não reagido pode atuar como plastificante.

Figura 32. A influência do agente de cura nos valores de $\tan \delta$ e T_g das redes epoxídicas correspondentes em função do teor de bmim.BF_4

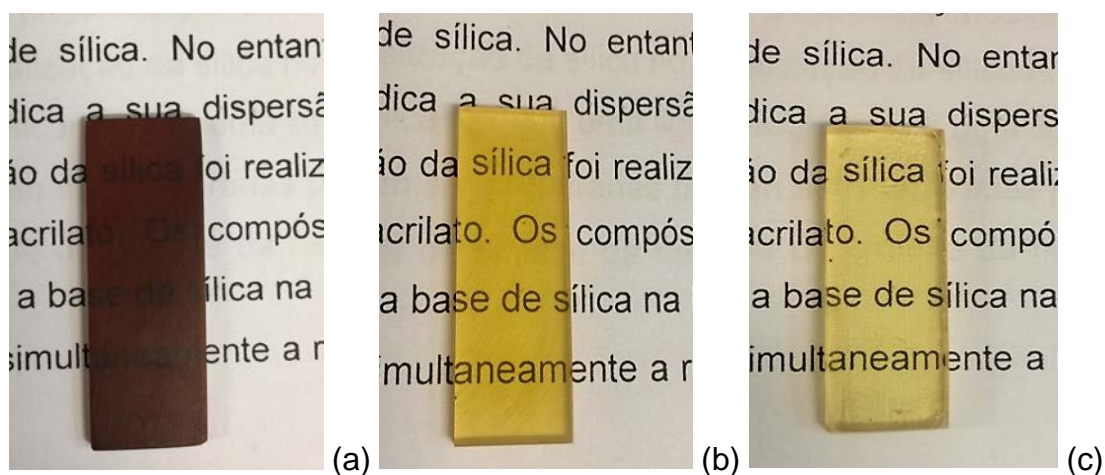


Fonte: Elaborado pela autora

5.1.5 Estrutura eletrônica e propriedades ópticas

Compostos cromóforos contêm moléculas com sistemas conjugados, com ligações químicas deslocalizadas, capazes de absorver energia na faixa do visível. Grupos auxocromos próximos ao sistema cromóforo podem influenciar eletronicamente alterando a intensidade de absorção, o comprimento de onda (λ) e a cor emitida pelo cromóforo (HAMERSKI, REZENDE; SILVA, 2013). A Figura 32 ilustra a visão macroscópica das redes obtidas com os diferentes sistemas de cura. As mudanças de coloração das amostras podem ser devidas a presença de diferentes grupos auxocromos em cada sistema de cura (cetona, alquil- e dialquilaminas, hidroxilas, carboxilas, etc.). Tais modificações estruturais nas redes epóxi podem estar provocando alterações eletrônicas no cromóforo.

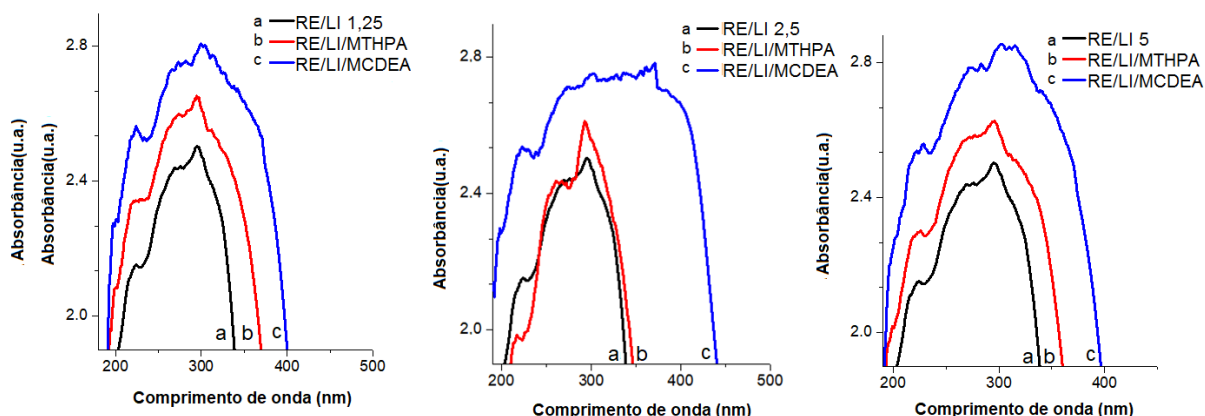
Figura 33. Visão macroscópica das placas de 2 mm dos sistemas epoxídicos: (a) RE/bmim.BF₄, (b) RE/bmim.BF₄/MCDEA e (c) RE/bmim.BF₄/MTHPA



Fonte: Elaborado pela autora.

A estrutura eletrônica dos diferentes sistemas epóxi contendo LI foram estudadas no estado sólido por espectroscopia no ultravioleta-visível, conforme apresentado pela Figura 33. Todos os sistemas apresentam absorções típicas da transição $n-\pi^*$ na faixa de 200-300 nm, conforme esperado para sistemas conjugados contendo heteroátomos. Observa-se o efeito da conjugação através da intensidade de absorção quando amina aromática e anidrido ftálico são adicionados aos sistemas de cura, observando-se efeito hipercrômico ocorrendo na direção RE/LI < RE/LI/MTHPA < RE/LI/MCDEA.

Figura 34. Espectros de absorção na região UV-vis das redes no estado sólido em função do sistema de cura e teor de LI

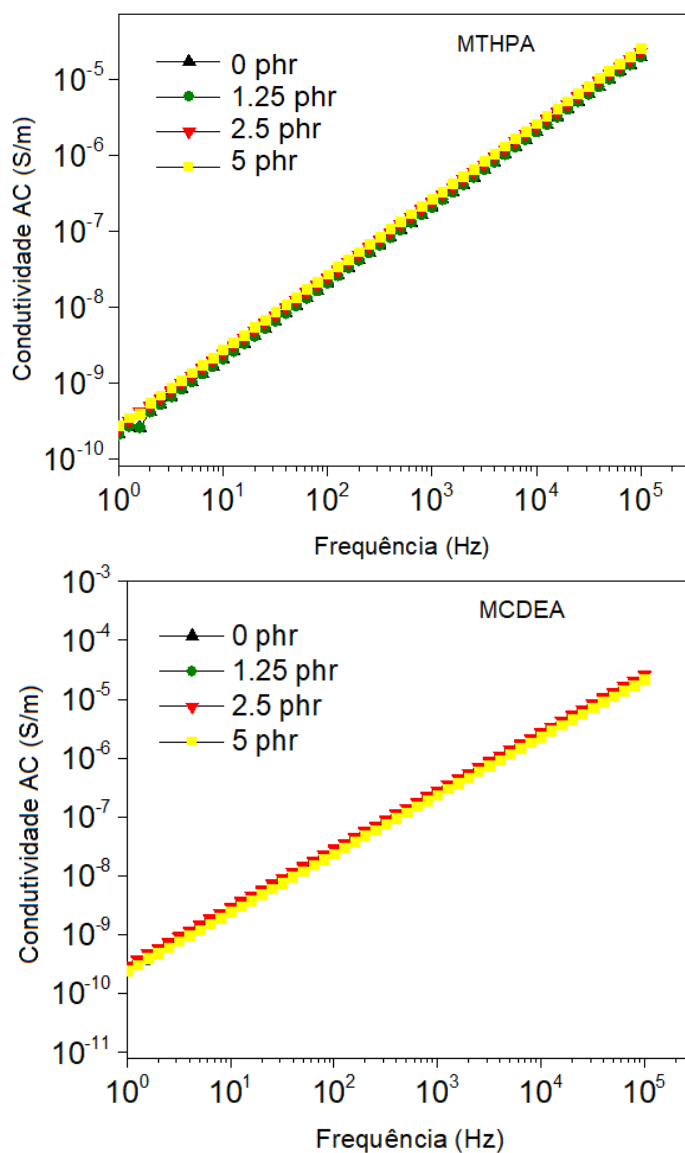


Fonte: Elaborado pela autora

5.1.6 Propriedades dielétricas

Materiais dielétricos apresentam condutividades elétricas pequenas, da ordem de 10^{-10} a 10^{-20} S/m. Assim, essa classe de materiais pode ser empregada no confinamento de energia elétrica, seja para fins de segurança (isolamento de equipamentos e estruturas) ou de armazenamento energético (aumento da capacitância em capacitores). À temperatura ambiente esses materiais possuem valores muito pequenos de condutividade e uma grande capacidade de armazenar cargas elétricas. Quando um campo elétrico é aplicado em um material dielétrico, poderá surgir uma condução muito pequena chamada de perda dielétrica. Analisando as propriedades dielétricas (Figura 34 e Tabela 7) para as amostras curadas com MTHPA e MCDEA em função do teor de LI, percebe-se que não houve alteração da característica dielétrica da resina epóxi com adição de LI, porém, dos valores de constante dielétrica, calculados a partir da Permissividade relativa real, observa-se ligeiro aumento com o teor de LI para MTHPA e ligeira redução para MCDEA.

Figura 35. Condutividade AC dos sistemas RE/LI/MTHPA e RE/LI/MCDEA em função da concentração de LI



Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 7. Propriedades elétricas em 1 Hz dos sistemas RE/LI em função do teor de LI e ag. de cura

Teor de LI (phr)	RE/bmim.BF4/MTHPA		RE/bmim.BF4/MCDEA	
	Constante dielétrica	Condutividade AC (S/m)	Constante dielétrica	Condutividade AC (S/m)
0	3,8	$2,1 \times 10^{-10}$	4,3	$2,9 \times 10^{-10}$
1,25	3,5	$2,1 \times 10^{-10}$	4,2	$2,7 \times 10^{-10}$
2,5	4,1	$2,5 \times 10^{-10}$	4,6	$3,0 \times 10^{-10}$
5	4,5	$2,8 \times 10^{-10}$	3,8	$2,4 \times 10^{-10}$

Fonte: Elaborado pela autora

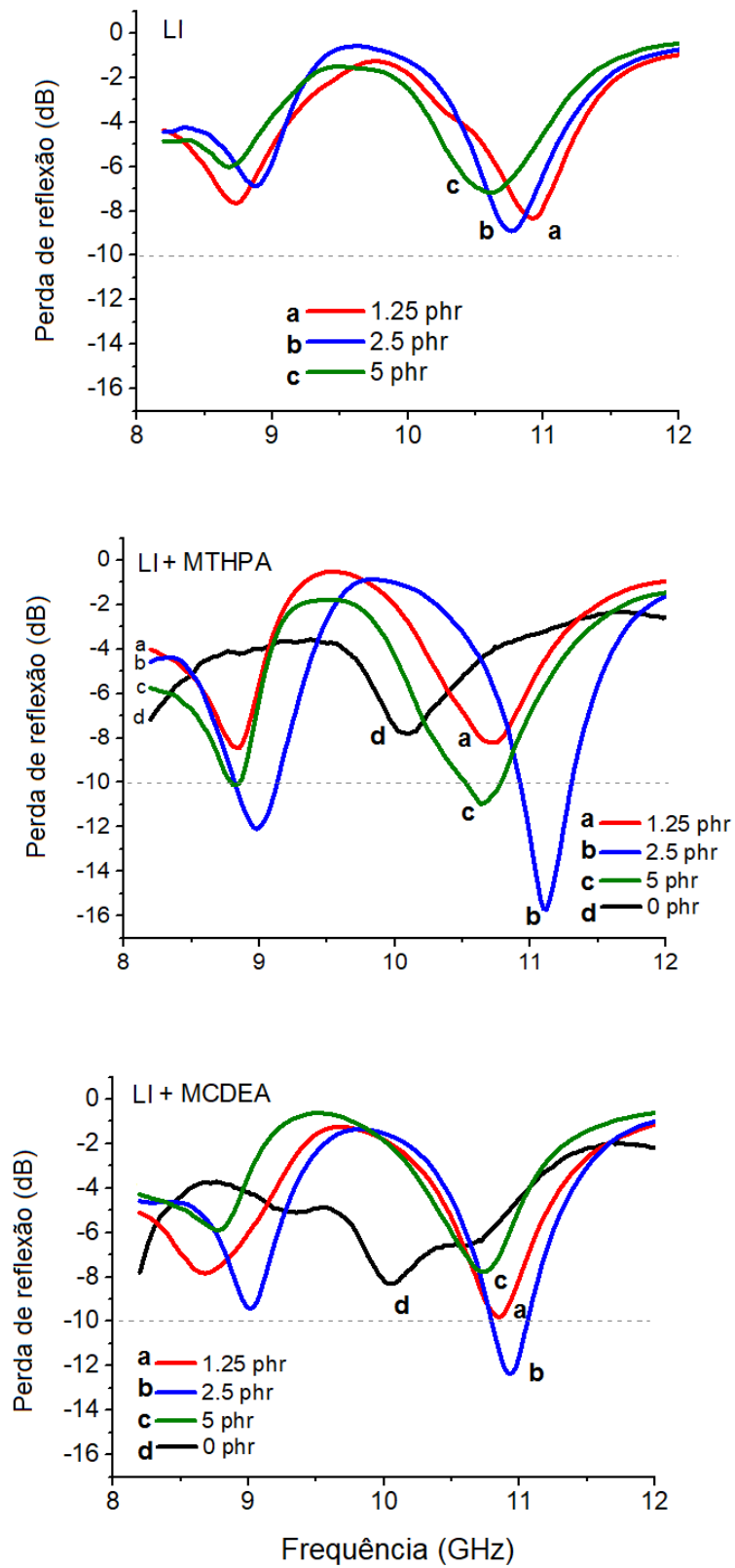
5.1.7 Blindagem eletromagnética

A banda X é uma faixa de frequência da região de micro-ondas que engloba as frequências que vão de 8 a 12 GHz, abrangendo as frequências super altas *SHF* (do inglês *super high frequencies*) para comunicação por satélite privativa para uso militar. As propriedades de absorção de micro-ondas da resina epóxi curada somente com LI ou em combinação com MTHPA e MCDEA foram investigadas pela primeira vez. A blindagem eletromagnética constitui um mecanismo preventivo de propagação de radiação EM de uma região para outra. Experimentalmente, as medidas de atenuação de radiação em altas frequências (GHz) são obtidas em decibéis (dB). Valores de absorção de radiação EM (perda de reflexão) menores do que -10 dB são considerados satisfatórios para muitas aplicações e correspondem a 95,6 – 99,9% de atenuação da radiação EM (RAMOA, 2015).

Para este experimento, a perda de reflexão em função da frequência foi avaliada, e os resultados estão ilustrados na Figura 35 para os sistemas reticulados na forma de placas de 2 mm de espessura. As redes binárias ER/bmim.BF₄ apresentaram características de absorção de radiação EM, cujo mínimo de perda de reflexão (atenuação EM aumentada) aparece em duas diferentes regiões de frequência: um valor mínimo de -8 dB em 9,5 GHz e quase -10 dB em 10,5 GHz. Uma atenuação mínima de -10 dB significa que cerca de 90% da radiação EM foi absorvida. Estes resultados destacam a habilidade do LI de interagir com a radiação EM, que provavelmente está ocorrendo em razão da mobilidade dos íons e dipolos presentes, resultando em um aumento da polarização do sistema.

A perda de reflexão aumenta até o valor de 2,5 phr. Este comportamento pode ser atribuído a perdas condutivas e dielétricas geradas pela presença de íons livres e pares cátion-ânion, causando assim algum grau de condutividade iônica e polarização dielétrica (GONG et. al. 2017). Existe um valor ótimo de concentração iônica para um máximo de absorção de radiação EM. Com o aumento do teor de íons livres, a interação da radiação EM com as espécies iônicas aumentam causando um aumento da contribuição do mecanismo de reflexão para a eficiência de blindagem eletromagnética, o que ocorre de forma similar com os sistemas contendo partículas condutoras (TANG et. al. 2008).

Figura 36. Perda reflexiva das redes epoxídicas em função do teor de LI e do sistema de cura



Fonte: Elaborado pela autora

Melhores resultados foram obtidos para RE/MTHPA e RE/MCDEA com LI. Para estes sistemas foi constatada maior quantidade de ligações químicas deslocadas comparado ao anterior, o que pode estar contribuindo para o aumento da polarização eletrônica, que por sua vez, responde mais rapidamente ao campo eletromagnético na região de altas frequências (NORA, 2010). A presença de 2,5 phr de LI em RE/MCDEA aumentou a atenuação da onda EM e valores em torno de -9,5 dB em 9,1 GHz e -13 dB a 10,8 GHz foram encontrados. Em relação aos sistemas com MTHPA, -16 dB em torno de 9 GHz e -16 dB em 11 GHz foram encontrados com a utilização de 2,5 phr de LI. Zaroushani et. al. (2016) reportaram a EMI SE na região de frequência da banda-X para redes epoxídicas puras curadas com amina alifática, mas os valores foram muito menores, ainda para amostras com 2 mm de espessura (cerca de 1,9 dB).

Para os dois casos, o valor ótimo de LI para maior ganho de absorvidade foi 2,5 phr (isto é, 1,22% e 1,64% para RE/MTHPA/LI e RE/MCDEA/LI, respectivamente). Maior teor de LI resultou em uma ligeira diminuição do efeito de atenuação da radiação EM. De acordo com a teoria da eficiência de blindagem eletromagnética, o material pode interagir com a radiação EM tanto pelo mecanismo por reflexão quanto por absorção (TANG et. al. 2008). Compósitos com partículas condutoras apresentam um aumento do fenômeno de reflexão conforme aumenta o teor de partículas condutoras, devido à alta condutividade elétrica e alta perda dielétrica. A interação da radiação EM através do fenômeno de reflexão está aumentando em detrimento do fenômeno de absorção com o aumento do teor de LI. Em relação aos sistemas RE/MTHPA/bmim.BF₄, a maior interação com a radiação EM pode ser justificada pela combinação de dois fatores: (1) a possível formação de um sistema conjugado sugerida na discussão do processo de cura e estrutura eletrônica; e (2) a menor conversão de grupos epóxidos, a menor T_g apresentada e o maior valor de Tan delta sugerem uma redução da densidade de ligações cruzadas. Isto significa que o LI e/ou BF₃ originados da decomposição do LI apresentam alta mobilidade.

5.1.8 Conclusões Parciais

Esta parte do estudo discutiu a influência do LI bmim.BF_4 no processo de polimerização, comportamento de cura e nas propriedades finais dos materiais reticulados correspondentes. Bmim.BF_4 foi confirmado como agente de cura para resina epóxi, apesar da sua baixa reatividade comparada a outros líquidos iônicos. É provável que a polimerização da resina epóxi ocorra via mecanismo aniônico iniciado por grupos aquil-imidazóis formados através da decomposição do LI, conforme afirmado por outros autores no estudo de cura de epóxi para outros tipos de LI. A presença da intensa banda de absorção relativa aos grupos carbonila nos espectros de FTIR sugere a decomposição do sal de amônio quaternário formado durante a etapa de iniciação, através da reação de Eliminação de Hoffman seguida de reação de Tautomerização. O LI exerceu efeito diferente no processo de cura quando anidrido ou amina aromática foram utilizados como co-agentes de cura, uma vez que, o LI diminuiu a taxa de cura para formação dos produtos com MTHPA e acelerou o processo de cura com MCDEA. O sistema binário RE/LI apresentou maior estabilidade térmica do que os sistemas curados com MTHPA ou MCDEA, conforme indicado pela análise de TGA. Esta característica pode ser atribuída à reação de eterificação em larga extensão durante o processo de cura, favorecendo as ligações éter estáveis na rede formada. Este comportamento associado a excepcional estabilidade térmica torna este material um candidato promissor para aplicações em altas temperaturas. A combinação do LI com agentes de cura convencionais ocasionou a redução da T_g , provavelmente devido ao efeito plastificante e ocorrência de reações laterais.

Os resultados encontrados no presente estudo são notadamente relevantes, pois uma vez que os materiais são transparentes, os achados trazem novas possibilidades de aplicação destes materiais absorvedores no setor militar, em dispositivos eletrônicos, células fotovoltaicas, e outras aplicações em radiofrequência.

5.2 NANOCOMPÓSITOS DE RESINA EPÓXI COM HÍBRIDOS DE NANOTUBOS DE CARBONO/NANOPLAQUETAS DE GRAFENO

5.2.1 Ação dispersante de altos teores de nanoplaquetas de grafeno

Este capítulo destaca a sinergia alcançada para sistemas híbridos de nanocargas à base de carbono (NTC/NPG) dispersos na matriz epóxi através da ação dispersante de NPG. Avaliaram-se as propriedades finais obtidas comparando-se os sistemas de cura do tipo anidrido ftálico (MTHPA) e amina aromática (MCDEA).

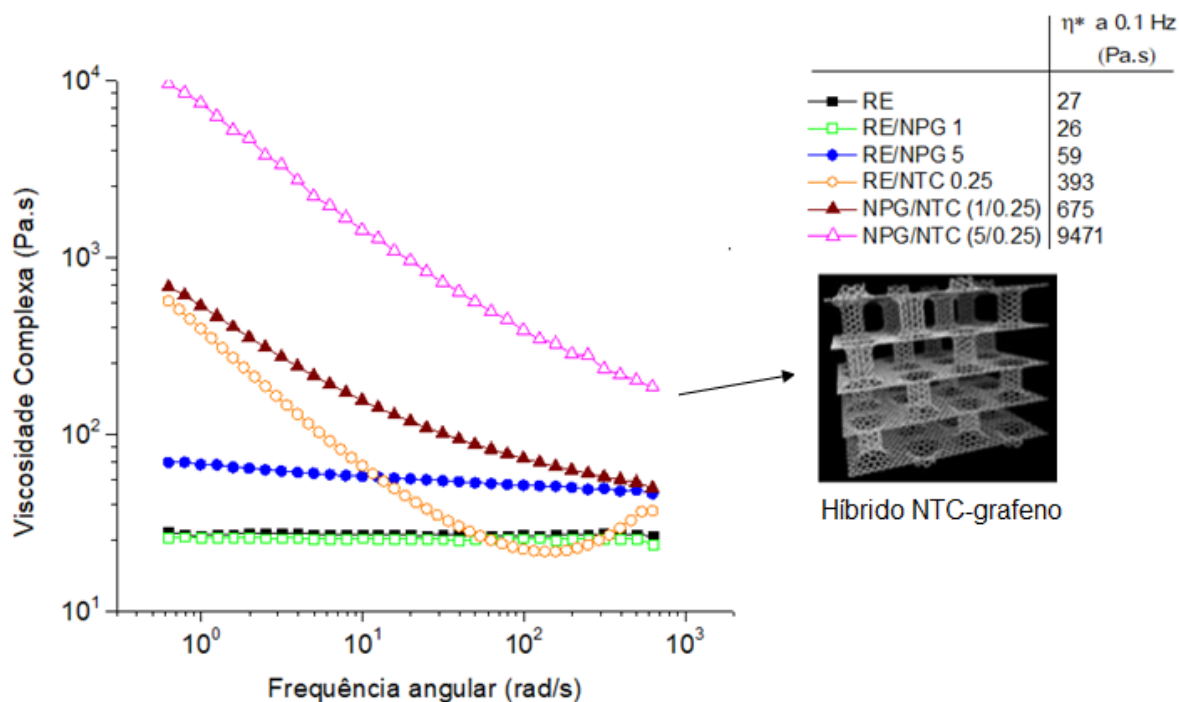
5.2.1.1 Avaliação da dispersão das nanocargas na matriz (antes da cura)

O grau de dispersão das nanocargas na matriz epóxi foi analisado em termos de medidas reológicas da dispersão antes da cura. Medidas reológicas das dispersões epóxi-nanocarga antes da cura são comumente empregadas para auxiliar na compreensão do estado de dispersão/aglomeração de NTC na matriz polimérica. Este resultado pode ser dependente do teor de carga, razão de aspecto e interações polímero-nanocarga (YUE et. al. 2014). As propriedades reológicas das dispersões com híbridos NTC/NPG são comparadas com as das dispersões de epóxi com os componentes puros em termos de viscosidade complexa.

A Figura 36 apresenta os resultados do ensaio de varredura de frequência obtidos dentro do regime de viscoelasticidade linear (Figura A5, Apêndice A) através de análise de reologia de placas paralelas em regime oscilatório. Observa-se que o pré-polímero de resina epóxi apresenta comportamento newtoniano durante toda a faixa de frequência analisada, em razão da sua baixa massa molar. A adição de até 5 phr de NPG não afetou o comportamento newtoniano da dispersão, enquanto 0,25 phr de NTC levou a um aumento da viscosidade da RE de 27 Pa.s para 393 Pa.s na região de baixas frequências. Esta fraca dependência da propriedade na região de baixas frequências para a rede NTC pode ser uma consequência de uma fina dispersão. Nota-se que NTC apresenta limite de percolação reológica muito menor do que NPG sugerindo que uma maior influência desta nanocarga nas propriedades finais de condutividade elétrica e blindagem EM dos nanocompósitos. A propriedade

inferior apresentada pela rede NPG pode ser resultante da forte tendência de aglomeração das nanoplaquetas na matriz polimérica.

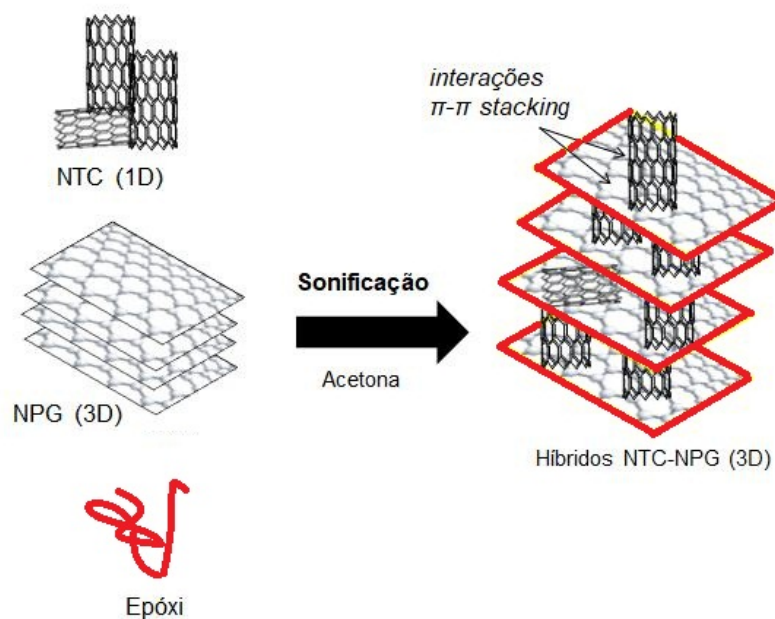
Figura 37. Dependência da viscosidade complexa com a frequência angular das dispersões de RE e nanocompósitos antes da cura.



Fonte: Elaborado pela autora

O híbrido mostrou uma viscosidade complexa ainda maior do que a dispersão com NTC, principalmente com 5 phr de NPG, em razão de uma melhor dispersão do NTC em presença do grafite. Este resultado é um indicativo da sinergia alcançada pelo sistema proporcionada pela ação que NPG apresenta de atuar como agente de dispersão, provavelmente através de interações intermoleculares do tipo empilhamento π - π entre NTC e NPG (YUE et. al. 2014), podendo trazer aumento do desempenho dos compósitos gráfiticos, diminuindo os problemas de aglomeração das duas nanocargas (Figura 37). As interações entre as nuvens π de sistemas aromáticos entre moléculas apolares são altamente estáveis por empilhamento em compostos sólidos. Este resultado está em concordância com os resultados encontrados na literatura para dispersões de NTC e NPG (URENA-BENAVIDES; KAYATIN; DAVIS, 2013; MARTIN-GALLEGO, 2013; YUE et. al. 2014)

Figura 38. Esquema proposto da dimensionalidade das nanoestruturas de carbono hibridizadas em sp^2 antes e após dispersão na resina epóxi.



Fonte: Elaborado pela autora

Em formulações de produtos de alto desempenho à base de resina epóxi, a seleção do agente de cura adequado constitui o ponto de partida para o desenvolvimento de formulações com a viscosidade, reatividade, tempo de gel (*gel time*), velocidade de cura, resistência química, adesão, flexibilidade e outras propriedades requeridas para atender as necessidades específicas de uma formulação e aplicação (DOW EPÓXI, 2019). As medições reológicas das dispersões após adição e homogeneização do endurecedor podem trazer uma compreensão com relação aos diferentes sistemas de cura. A tabela 8 apresenta os dados de viscosidade complexa na frequência de 0.1 Hz medida à temperatura ambiente (25°C) das dispersões após o preparo (sem endurecedor) e após homogeneização do agente de cura no sistema (com endurecedor). Nota-se que a adição do anidrido reduz drasticamente a viscosidade dos sistemas, resultado esperado em função da sua apresentação no estado líquido, que por sua vez, traz facilidade de processamento e melhor homogeneização, conhecidamente apresentada por anidridos ftálicos em sistemas epóxi. O MCDEA é um agente de cura sólido de alta temperatura de cura que foi homogeneizado à 135°C durante 30 minutos sob agitação magnética. Em contraste com anidrido, nota-se que os compósitos curados com MCDEA possuem uma viscosidade complexa muito elevada à temperatura ambiente o que pode trazer

dificuldades para o processamento e/ou inviabilizar a etapa de moldagem por escoamento (ou aplicação quando revestimento) desses compósitos.

Tabela 8. Efeito da adição do agente de cura sobre a viscosidade complexa à 25°C, em 0.1 Hz, das dispersões (após homogeneização e antes da cura)

Dispersões	η^* a 0,1 Hz (Pa.s), 25 °C		
	-	MTHPA	MCDEA
RE	27	3	291
RE/NPG 5	59	6	2678
RE/NTC	393	7	1420
RE/NPG 5/NTC	9471	1795	362158

Fonte: Elaborado pela autora

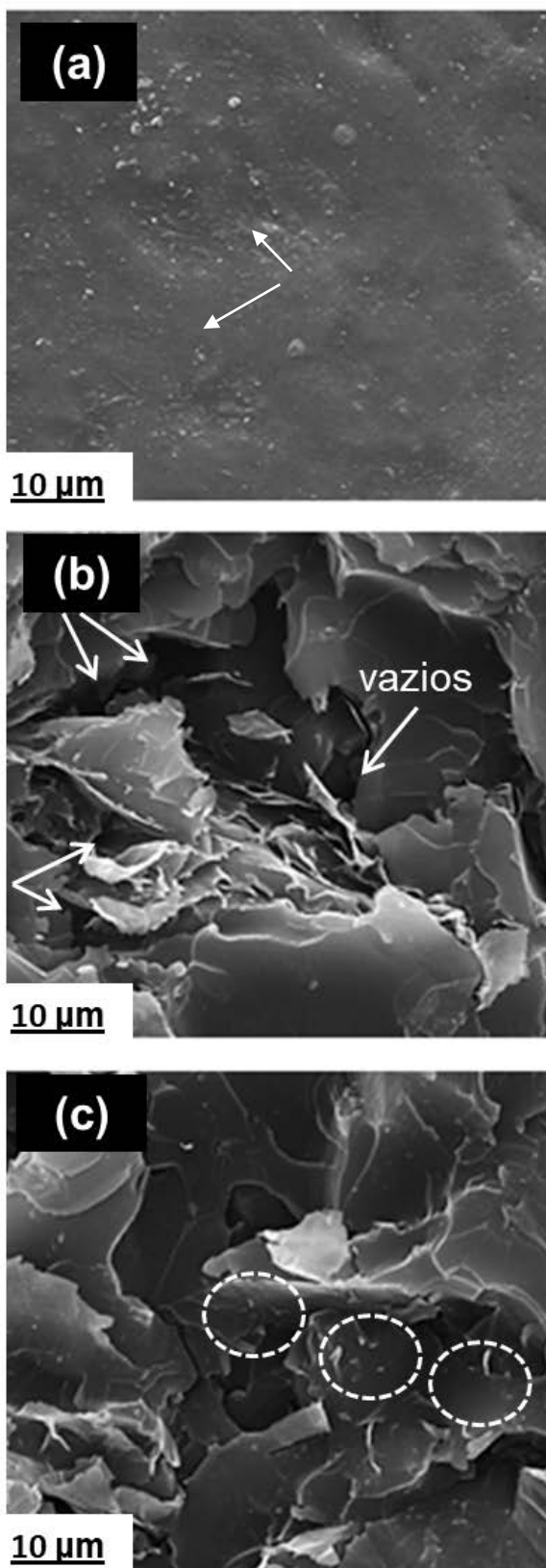
4.2.1.2 Cura com MTHPA

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos após a cura dos compósitos variando o teor de nanoplaquetas de grafeno, com agente de cura anidrido ftálico.

5.2.1.2.1 Dispersão das nanocargas por Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM

A superfície fraturada dos compósitos contendo 0.25 phr de NTC e 5 phr de NPG foi observada por SEM e as imagens obtidas estão ilustradas na Figura 38. Na Figura 38-a observa-se domínios de NTC aglomerados na matriz polimérica. Nos compósitos com NPG foram observados alguns vazios (que podem ser provenientes do impedimento estérico que restringe o fluxo das cadeias poliméricas, através das folhas de grafeno empilhadas, formando regiões com vazios entre o epóxi e NPG) (ZHANG et. al. 2013; SAEB et. al. 2014). Mas de um modo geral, as nanoplaquetas parecem estar heterogeneamente dispersas. Já para compósitos com os híbridas, nota-se que NPG alterou o estado de agregação de NTC pela melhora da dispersão dos nanotubos na resina epóxi reduzindo os aglomerados de NTC e os vazios na superfície fraturada apresentada na figura 38-b. Segundo Saeb et. al. (2014) os NTCs bem dispersos podem inibir a formação do empilhamento das lamelas de NPG induzindo a formação dos vazios e mudança acentuada no aspecto da morfologia da matriz. Os resultados da análise de SEM corroboram os resultados obtidos nas medições reológicas.

Figura 39. Imagens de SEM da superfície criogenicamente fraturada dos nanocompósitos curados com anidrido: RE/NTC 0,25 (a), RE/NPG 5 (b) e RE/NTC/NPG (0,25/5) (c)



Fonte: Elaborado pela autora

5.2.1.2.2 Comportamento de cura

O efeito de NTC e NPG no comportamento de cura da RE, para o sistema de cura com MTHPA, foi avaliada pela técnica de DSC em modo dinâmico a 10 °C/min e por reometria. O calor liberado durante o processo de cura e a temperatura máxima de cura pode ser consultado através da Tabela 9. A cura reológica a 120°C foi realizada para obtenção do tempo de gelificação.

Tabela 9. Efeito das nanocargas sobre o comportamento de cura da RE curada com MTHPA.

Amostra	Temperatura máx. de cura^a (°C)	ΔH^b (°C)	T_g (°C)^c	Tempo de gelificação (min)
RE	151	327	68	11
RE/NTC	179	19	61	47
RE/NPG 1	151	269	67	13
RE/NPG 5	151	261	67	15
RE/NTC/NPG 1	151	300	67	13
RE/NTC/NPG 5	151	288	67	14

(a) máximo do pico exotérmico e (b) integração do pico exotérmico – 1ª aquecimento; (c) inflexão da curva – 2º aquecimento.

Fonte: Elaborado pela autora

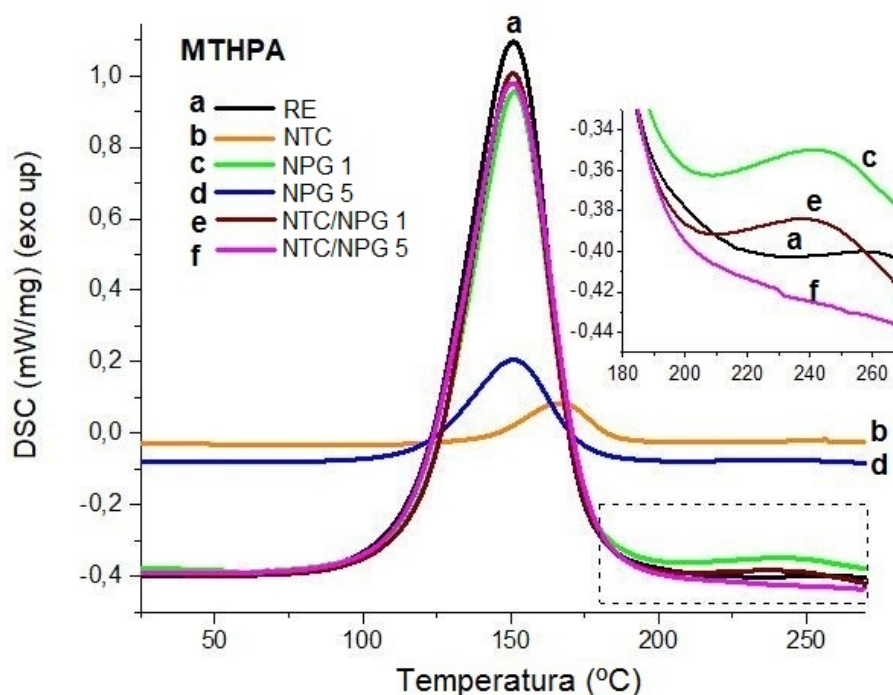
Percebe-se que a adição de NTC resultou em um aumento da temperatura máxima de cura, diminuição da T_g e drástica redução do calor de reação em comparação com a epóxi pura, provavelmente devido aos efeitos de aglomeração da nanocarga na matriz (conforme mostrado nas micrografias de SEM). Mesmo comportamento já foi reportado por outros autores em estudos de cura com epóxi e nanocargas de carbono funcionalizadas covalentemente (ABDALLA et. al. 2008) e por funcionalização não-covalente (ZHOU et. al. 2009; JAHAN et. al. 2013; ALVES, 2018), que relacionaram os resultados ao impedimento estérico promovido pela elevada área superficial dos NTC, que restringe a mobilidade das cadeias de RE e das espécies reativas, dificultando assim o processo de cura. Segundo Saeb (2013), para sistemas RE/MWNTC em baixos teores, em reações governadas por

mecanismo de polimerização em etapas comuns para sistemas com anidrido, o efeito retardante não deve ser associado com mecanismo de difusão controlada, mas sim com absorção de monômeros dentro dos nanotubos que provoca um desequilíbrio na estequiometria da reação - devido à formação dos agregados de NTC (SEAB, et. al. 2013). Os autores afirmam que este problema deve ser evitado com correção da relação estequiométrica resina/endurecedor, utilizando anidrido em excesso. Com relação à adição de NPG e aos os híbridos, aparentemente melhor dispersos, percebe-se que não houve alteração significativa. Sugere-se que isto ocorreu devido à boa dispersão das cargas híbridas na matriz favorecida pelas interações π entre todos os componentes do sistema.

O tempo de gelificação (T_{gel}) é uma propriedade obtida a partir de medições das propriedades reológicas em função do tempo a uma temperatura. Sua determinação ocorre no ponto em que as componentes de armazenamento (G') se igualam com a componente de perda (G''), isto é, quando uma grande variação da viscosidade ocorre, caracterizada pela transformação do estado líquido para o de sólido gel. Esta propriedade é depende da funcionalidade, reatividade e estequiometria dos reagentes (ALVES, 2018). O T_{gel} (tabela 10) confirma os resultados da cura por DSC, mostrando que as cargas isoladamente retardam o processo de cura da resina epóxi, aumentando o tempo de gelificação de 11 para 47 minutos do caso de NTC, por exemplo.

Através do perfil de cura ilustrado pelo termograma de DSC durante o primeiro aquecimento, nota-se para temperaturas mais altas (Figura 39) a aparição de um ombro, que pode estar relacionado com outras reações que podem ocorrer em competição com a esterificação durante a cura com anidrido (conforme mostrado no item 5.1.1). Os espectros de FTIR obtidos durante a cura podem ser consultados na Figura A6 do Apêndice A. .

Figura 40. Termogramas de DSC (modo dinâmico) dos compósitos obtidos da cura com anidrido



Fonte: Elaborado pela autora

5.2.1.2.3 Propriedades elétricas

A condutividade elétrica acontece por consequência da corrente elétrica. Para que ocorra condutividade de corrente elétrica em um circuito é necessário que em toda sua extensão existam cargas elétricas que possam se movimentar. Um material é condutor se for capaz de efetuar uma condução de carga elétrica sob a forma de uma corrente elétrica. Nanotubos de carbono e grafite são conhecidos por serem excelentes cargas condutoras em baixas concentrações, em razão da sua elevada razão de aspecto e sua característica condutora, que permitem a formação de caminhos condutores quando bem dispersos na matriz polimérica naturalmente isolante. O uso de híbridos com geometria diferenciada pode facilitar a formação de um caminho condutor mais eficiente. Pode também permitir o uso de menores teores de nanocarga para obtenção de maiores valores de condutividade com preservação das propriedades mecânicas. Esses híbridos podem ser então uma alternativa para redução do limiar de percolação (BERTOLINI, 2018).

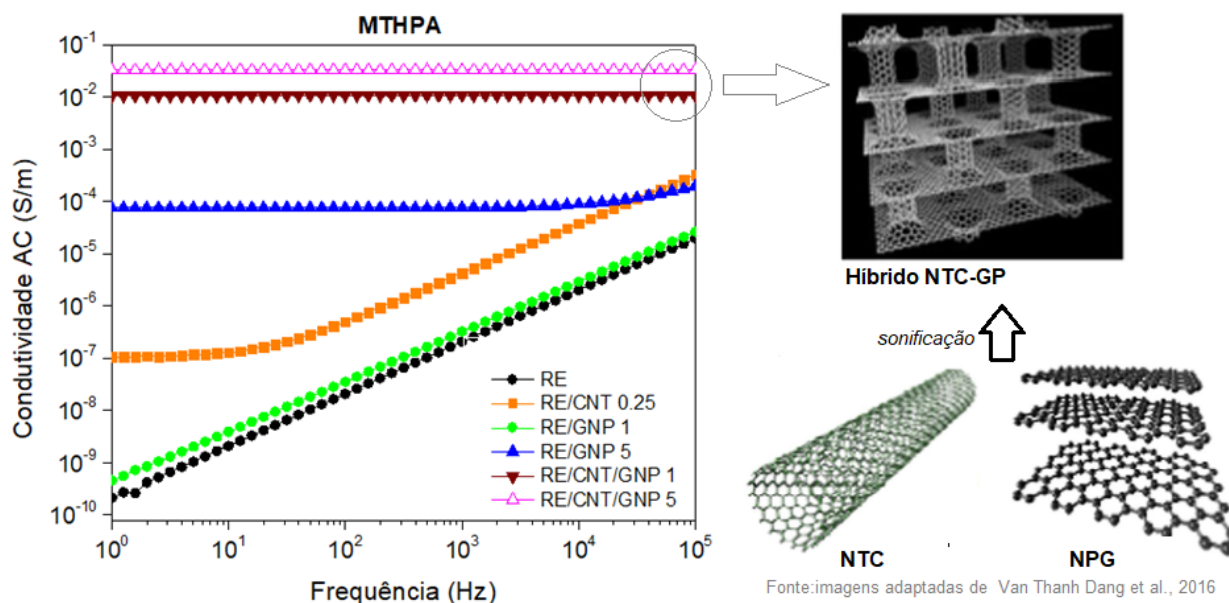
A Tabela 10 apresenta as propriedades dielétricas e a Figura 40 apresenta a condutividade AC ao longo da frequência dos nanocompósitos contendo as cargas de NTC (0,25 phr) e NPG (1 e 5 phr) isolados, bem como os sistemas híbridos NTC/NPG para teores de 1 e 5 phr de NPG curados com o sistema anidrido. Na concentração de 5 phr de NPG, esta nanocarga aumenta a condutividade elétrica da RE pura (de 10^{-10} para 10^{-4}) em cerca de 6 ordens de grandeza. Este resultado está em concordância com os valores de condutividade encontrados por Yue et. al. (2014) em nanocompósitos de RE com 4% de NPG. Os nanocompósitos contendo 0,25 phr de NTC promovem um aumento da condutividade em torno de 3 ordens de grandeza (10^{-7} S/m) (na região de baixas frequências) e até 6 ordens de grandeza com aumento da frequência. Os híbridos NTC/NPG apresentaram um aumento significativo da condutividade para ordem de 10^{-2} já com baixos teores de NPG, mostrando o potencial efeito sinérgico que estas cargas possuem. Este grande aumento pode ser atribuído à formação de um caminho condutor na matriz epóxi em razão da boa dispersão promovida pelo NPG quando adicionado ao sistema binário RE/NTC. Yue et. al. (2014) também observaram melhora na condutividade elétrica com compósitos híbridos NTC/NPG e atribuiu isto a formação de um caminho condutor muito mais eficiente devido a possibilidade de formação de uma arquitetura tridimensional (3D) formada pelas nanocargas híbridas de NTC (1D) e NPG (3D) e até mesmo grafeno (2D) após esfoliação das nanoplaquetas por sonificação.

Tabela 10. Propriedades elétricas em 1 Hz dos nanocompósitos em função do sistema de cura

Sistemas	Condutividade AC (S/m)
RE	$2,1 \times 10^{-10}$
RE/NTC	$1,1 \times 10^{-7}$
RE/NPG 1	$4,5 \times 10^{-10}$
RE/NPG 5	$7,5 \times 10^{-5}$
RE/NTC/NPG 1	$1,0 \times 10^{-2}$
RE/NTC/NPG 5	$4,0 \times 10^{-2}$

Fonte: Elaborado pela autora

Figura 41. À esquerda: condutividade AC dos nanocompósitos com NTC e NPG. À direita: representação sugerida da disposição entre híbridos NTC-NPG (adaptado de Dang et. al. 2016)



Fonte: Elaborado pela autora

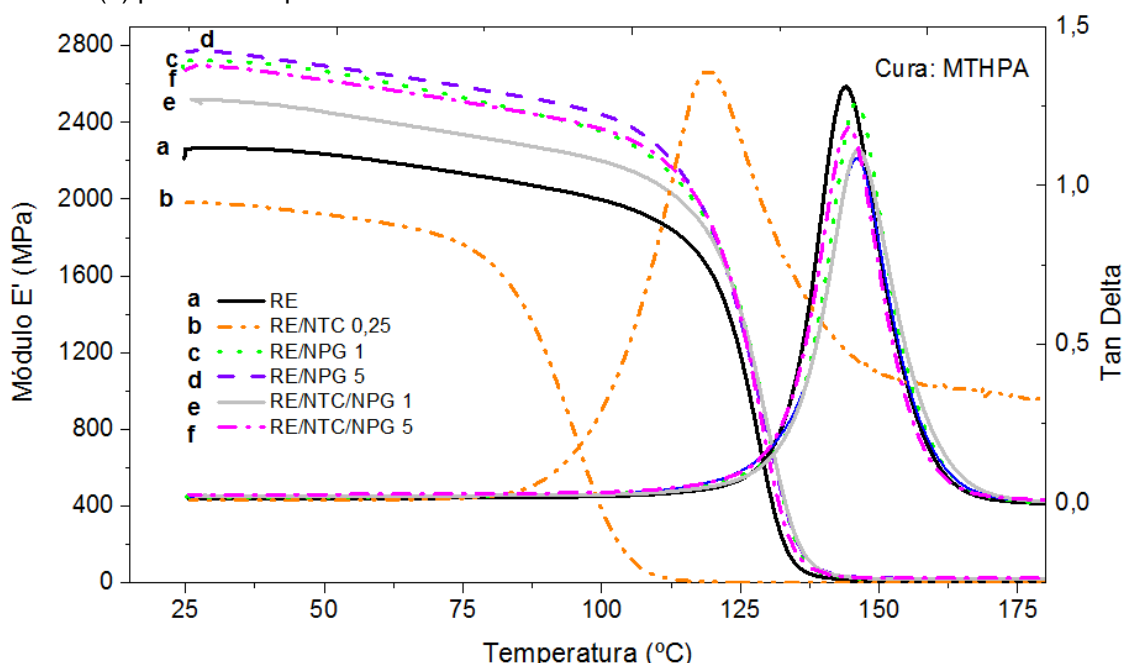
5.2.1.2.4 Propriedades termo dinâmico-mecânicas

O efeito de NPG como agente de dispersão sobre as propriedades dinâmico-mecânicas foi avaliado em termos da dependência do módulo de armazenamento e da tan delta com a temperatura, conforme pode ser visto pela Figura 41. A T_g foi estimada por convenção com o valor máximo do pico da tan delta.

Percebe-se que a adição de 0,25 phr de NTC reduziu bastante o módulo E' abaixo da temperatura de transição vítrea. Segundo a teoria da elasticidade da borracha, o valor de módulo E' abaixo da T_g está diretamente relacionado com a densidade de ligações cruzadas, sendo assim, uma diminuição do módulo abaixo da T_g para este também implica em menor densidade de ligações cruzadas. Este resultado está de acordo com o estudo do comportamento de cura discutido anteriormente, e, também foi observado por Zhou et. al. (2009) e atribuído as aglomerações dos nanotubos na matriz epoxídica (gerando o efeito de absorção de monômero para o interior da carga, desequilibrando a estequiometria da reação de cura). As observações por SEM mostraram que de fato esta amostra apresenta-se bastante aglomerada na matriz. Ainda assim, os valores de E' para adição de 0.25 NTC (2000 MPa) foram ainda superiores ao encontrado por Pereira (2017) utilizando o mesmo sistema de

cura e 0.5 phr de NTC. Em contraste, a adição de NPG e das cargas híbridas ao sistema elevou o módulo E' para quase 3000 MPa o que é um indicativo de um maior grau de cura do sistema. Outra explicação encontra-se na maior área superficial alcançada com a dispersão melhorada através de NPG (como também foi observada por SEM), que por sua vez, contribuiu para aumento da interação NTC-Epóxi favorecida pela possível estrutura 3D formada. Tal estrutura favorece aumento da tenacidade, que permite uma eficiente transferência das tensões, controlada pela interface matriz/nanocarga. Interessante notar que de fato as propriedades dinâmico-mecânicas aumentaram e também a condutividade elétrica aumentou exponencialmente para os híbridos. Com relação à temperatura de transição vítrea T_g , nota-se que esta diminuiu drasticamente em RE/NTC comparada a epóxi pura. Este comportamento é um indicativo do baixo grau de reticulações, além do aumento do volume livre na resina epóxi em razão dos NTC aglomerados. Não houve alteração na T_g da RE com adição de NPG e das cargas híbridas. Os resultados obtidos na análise de DMA além de serem justificados pela análise microscópica corroboram os resultados encontrados no comportamento de cura.

Figura 42. Propriedades termomecânicas em termos de módulo de armazenamento E' (a) e Tan delta (b) para os compósitos com híbridos de NTC/NPG curados com anidrido ftálico



Fonte: Elaborado pela autora

5.2.1.2.5 Blindagem eletromagnética

A atenuação de interferência eletromagnética (perda de reflexão) em função da frequência na banda X da região de micro-ondas foi avaliada, e os resultados estão ilustrados na Figura 42 placas de 2 mm de espessura. Nota-se que a adição das nanocargas isoladas aumentou para até -10 dB a atenuação EM, sendo os melhores resultados encontrados para altos teores de NPG. Comportamento diferente foi encontrado para os híbridos: para 1 phr de NPG o material apresentou perda de reflexão inferior as misturas binárias e a epóxi pura, enquanto que para 5 phr a atenuação foi elevada para -25 dB. Com relação à mistura RE/NTC/NPG 1phr, resultados anteriores mostraram que esta mistura apresentou indicativos de má dispersão e aglomeração (inclusive, separação de fases pode ser visto já a nível macroscópico) isto claramente afetou o comportamento sinérgico entre as nanocargas. Além disso, as cargas aglomeradas no sistema podem deixar volume livre de resina, material com menor interação com as ondas EM. A excelente atenuação para os híbridos com 5 phr de NPG é mais um forte indicativo da ação dispersante e lubrificante para os nanotubos de carbono. Provavelmente, a propriedade foi favorecida pelo alcance do efeito sinérgico no sistema do híbrido com maior teor de NPG, bem disperso na matriz epóxi. Este resultado corrobora as propriedades superiores alcançadas para este sistema.

Figura 43. Perda de reflexão (atenuação de radiação EM) para os nanocompósitos contendo NTC, NPG e híbridos NTC/NPG para os teores 1 e 5 phr de NPG

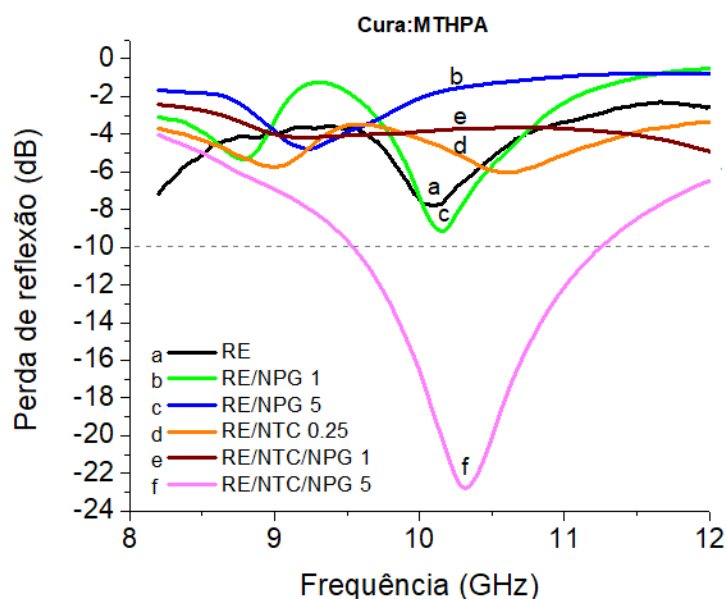


Figura 44. Visão macroscópica da aglomeração e separação de fases das nanocargas na matriz epóxi na amostra RE/NTC/NPG 1



Fonte: Elaborado pela autora

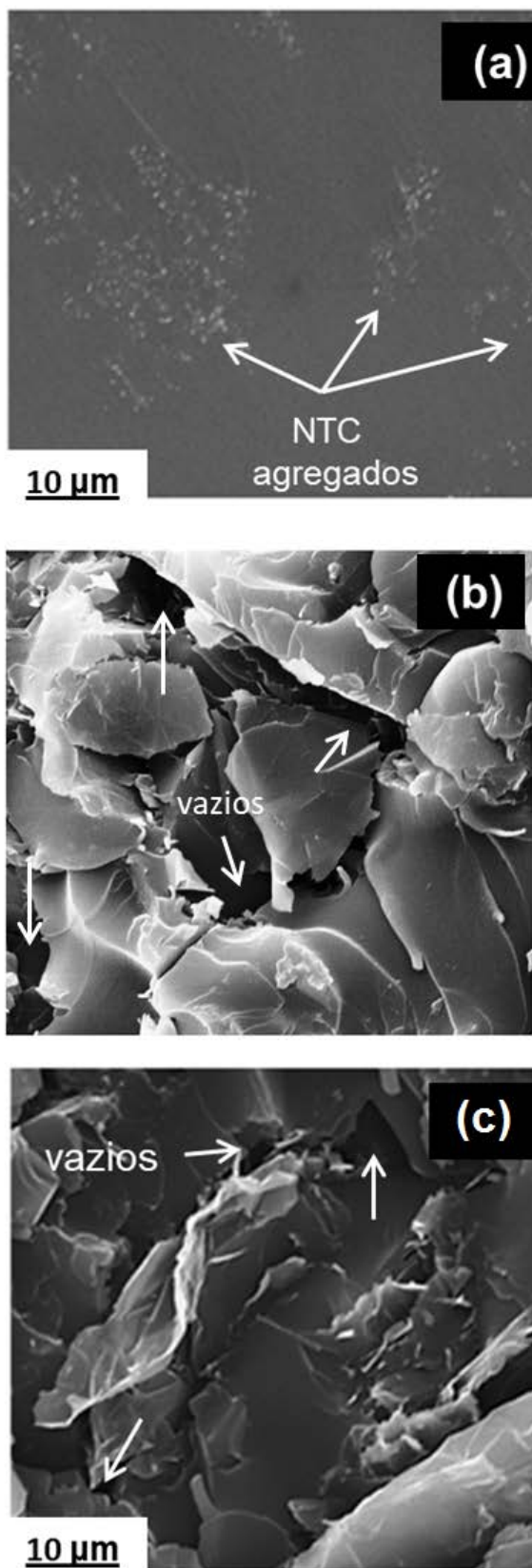
4.2.1.3 Cura com MCDEA

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos com os compósitos utilizando o sistema de cura à base de amina aromática. Fixou-se a concentração de NTC em 0,25 phr e de NPG em 5 phr.

4.2.1.3.1 Análise da dispersão das nanocargas por SEM

A superfície fraturada dos compósitos contendo 0,25 phr de NTC e 5 phr de NPG foi observada por SEM e as imagens obtidas estão ilustradas na Figura 44. Olhando para a Figura 44-a, vê-se nitidamente que os NTC estão aglomerados na matriz, resultado das interações de Van der Waals que ocorre entre um nanotubo e outro, que dificulta a sua distribuição na matriz. Para RE/NPG também foi observada a presença de nanoplaquetas agregadas, que podem formar impedimento estérico que restringem o fluxo das cadeias através dos aglomerados formando regiões com muitos vazios (ZHANG et. al. 2013; SAEB et. al. 2014). A morfologia dos compósitos com híbridos foi alterada apesar de apresentar ainda alguns poucos vazios, também foi difícil identificar os nanotubos na região observada.

Figura 45. Imagens de SEM (5000x) da superfície fraturada dos nanocompósitos curados com anidrido: RE/NTC 0,25 (a), RE/NPG 5 (b) e RE/NTC/NPG (0,25/5) (c).



Fonte: Elaborado pela autora

4.2.1.3.2 Comportamento de cura

O efeito de NTC e NPG no comportamento de cura da RE para o sistema de cura com MCDEA foi avaliado pela técnica de DSC em combinação com FTIR. Foram avaliados os compósitos contendo 0,25 phr de NTC, 5 phr de NPG e o híbrido NTC/NPG (0,25/5 phr). O calor liberado durante o processo de cura, a temperatura máxima de cura – obtidos por DSC – e a conversão de epóxidos na temperatura de 200°C – obtido por FTIR - pode ser consultado através da Tabela 11.

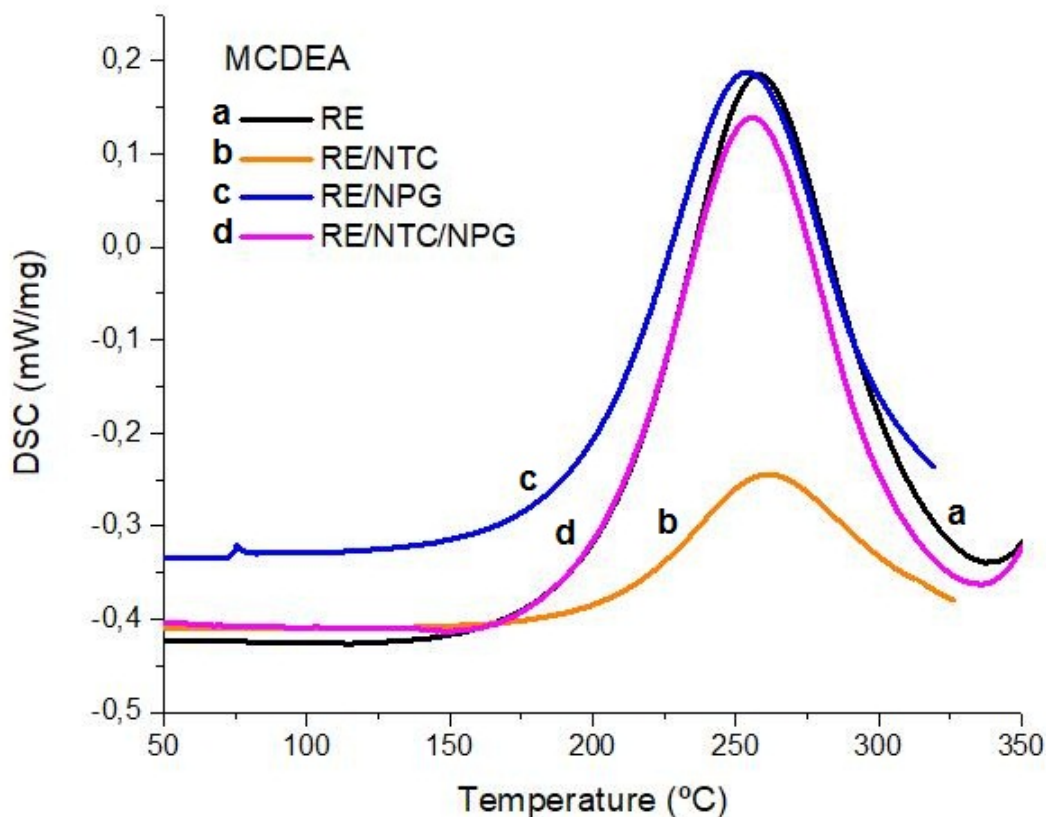
Tabela 11. Comportamento de cura da RE com MCDEA

Amostra	Temperatura máx. de cura ^a (°C)	ΔH^b (°C)	T_g (°C) ^c
RE	258	212	134
RE/NTC 0,25	261	50	103
RE/NPG 5	254	182	149
RE/NTC/NPG 0,25/5	255	210	125

Fonte: Elaborado pela autora

Em razão da elevada temperatura de cura, e conseqüentemente alta fluidez, a cura reológica não foi realizada para este sistema. Nota-se através dos termogramas de DSC (Figura 46) que a adição das nanocargas não surtiu efeito significativo nas propriedades de cura da resina epóxi. O padrão das curvas de DSC confirma que a reação de cura com aminas aromáticas ocorrem em elevadas temperaturas. A baixa área de cura apresentada com adição de NTC pode ser atribuída ao efeito de absorção de monômero decorrente da aglomeração – a observação da morfologia por SEM confirma este resultado. O perfil unimodal e simétrico das curvas sugere a ocorrência de um mecanismo não catalítico de segunda ordem que ocorre em toda a faixa de temperatura. Conforme a conversão dos grupos reativos aumenta, a T_g da rede formada aumenta se se aproximando da temperatura máxima de cura formando um estado de transição chamado de vitrificação dependente da temperatura de cura. É reportado na literatura que neste estado de transição, a ocorrência das reações de eterificação é altamente provável (SAEB, et. al.. 2013; XIE, et. al.. 2004).

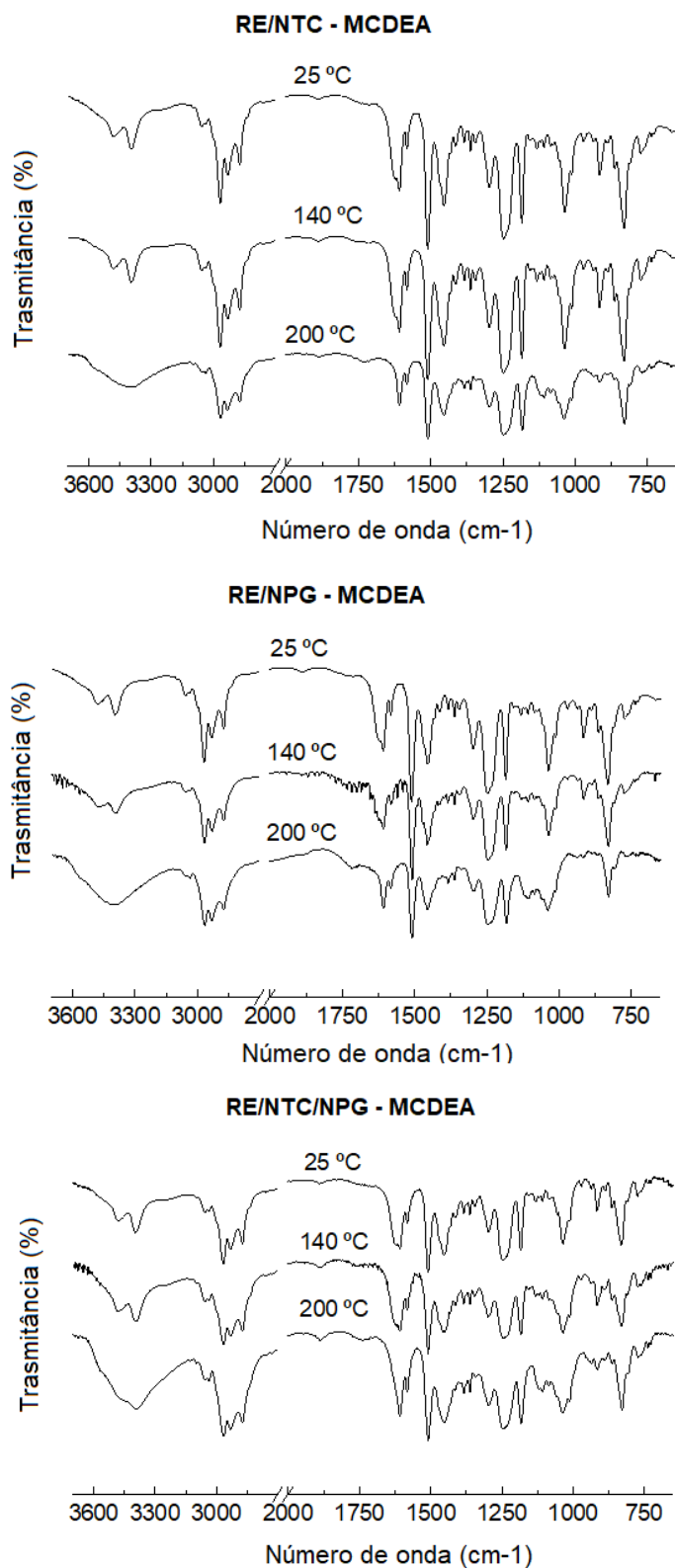
Figura 46. Termogramas de DSC (modo dinâmico) dos nanocompósitos obtidos da cura com MCDEA contendo 0,25 phr de NTC e 5 phr de NPG



Fonte: Elaborado pela autora

Observa-se através dos espectros de FTIR (Figura 46) para as misturas com RE/NTC, RE/NPG, e os híbridos, um aumento da região de absorção de hidroxilas com aumento da temperatura de cura, excluindo a possibilidade do processo autocatalítico através dos álcoois secundários formados da reação epóxi-amina. Mudanças na região de ligações C-O de éter sugerem a ocorrência da eterificação. A julgar pelos espectros de FTIR obtidos durante a cura para a amostra RE/Híbridos, provavelmente o processo é governado pelas reações de abertura do grupo epóxido pelos grupos funcionais amins do MCDEA seguida das reações de eterificação (relembre o mecanismo da Figura 26).

Figura 47. Espectros de FTIR dos nanocompósitos obtidos durante a cura com MCDEA contendo 0,25 phr de NTC e 5 phr de NPG

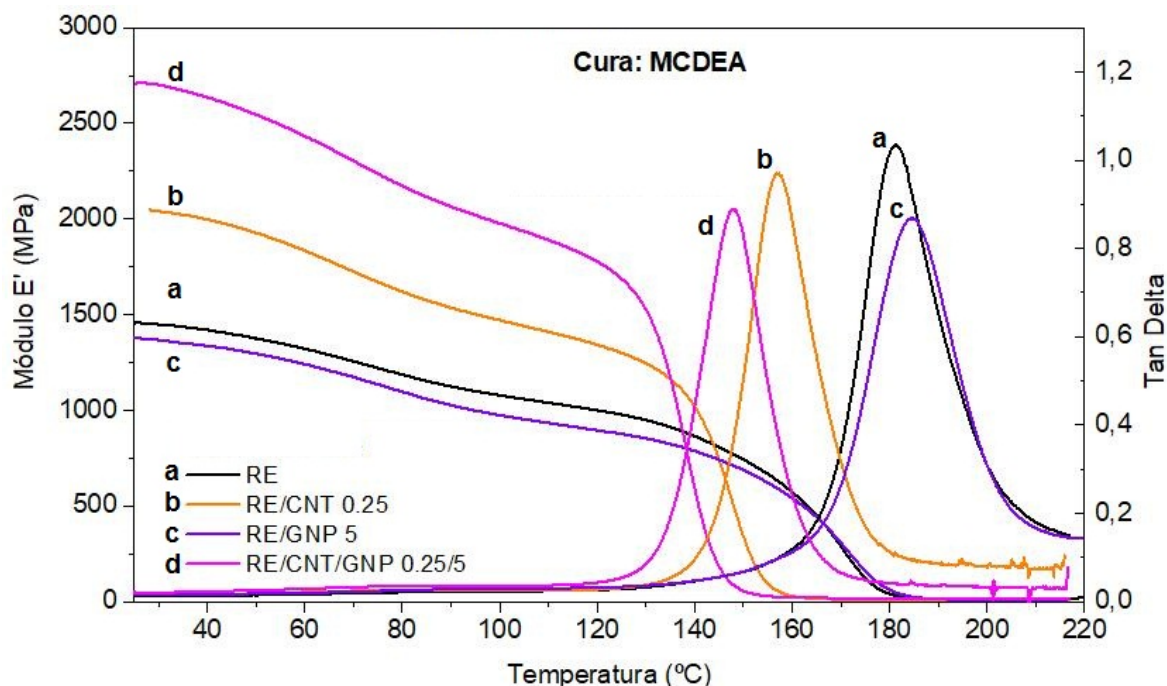


Fonte: Elaborado pela autora

4.2.1.3.3 Propriedades termo dinâmico-mecânicas

O efeito de NPG como agente de dispersão sobre as propriedades dinâmico-mecânicas foi avaliado em termos da dependência do módulo de armazenamento e da tan delta com a temperatura, conforme pode ser visto pela Figura 47. Observa-se que alto teor de NPG parece estar exercendo efeito lubrificante no sistema, diminuindo as propriedades finais de módulo. O aumento do módulo na amostra com nanocargas híbridas ressalta a sinergia alcançada pelo sistema híbrido NTC/NPG. A redução do platô vítreo e aumento do platô elastomérico com os híbridos indicam o aumento do grau da densidade de reticulações. Com relação à T_g , nota-se que esta diminuiu drasticamente em RE/NTC comparada a epóxi pura. Este comportamento pode ter ocorrido devido ao aumento do volume livre na resina epóxi em razão dos NTC aglomerados. Houve alteração ainda mais pronunciada na T_g da RE nos híbridos. Porém, para este resultado sugere-se que seja devido ao aumento das interações das fases nanoparticuladas do sistema. Os resultados obtidos na análise de DMA são justificados pela análise microscópica.

Figura 48. Propriedades termomecânicas em termos de Módulo E' (a) e Tan delta (b) para os nanocompósitos com híbridos de NTC/grafite curados com amina aromática

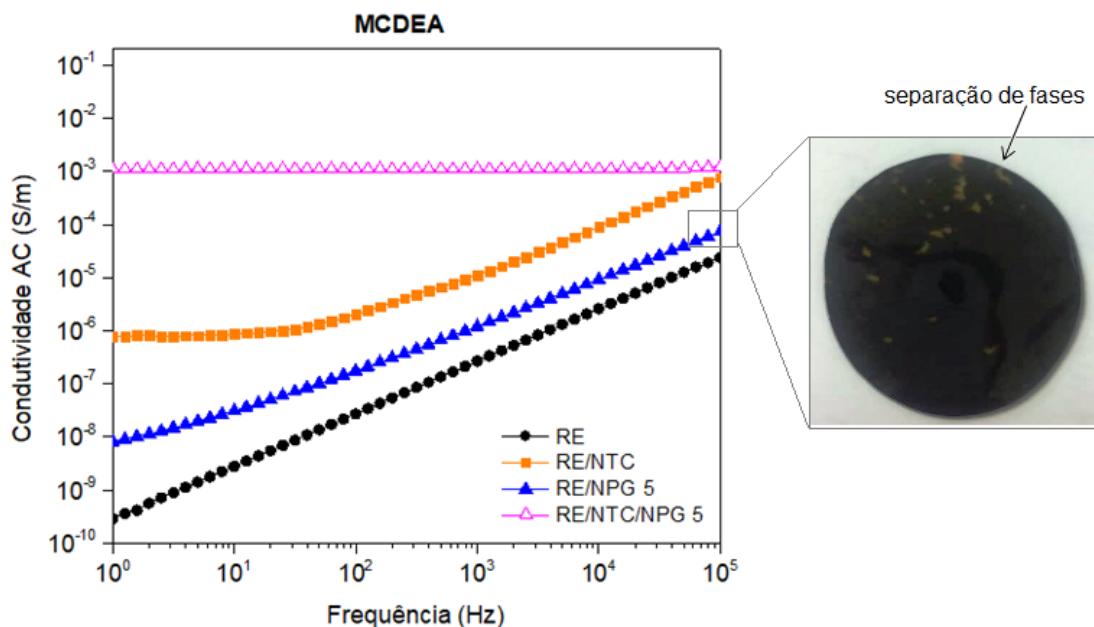


Fonte: Elaborado pela autora

4.2.1.3.4 Propriedades elétricas

A Figura 48 apresenta a condutividade AC dos nanocompósitos contendo as cargas de NTC (0.25 phr) e NPG (5 phr) isolados bem como contendo os híbridos NTC/NPG para teores de 5 phr de NPG curados com amina aromática. O MCDEA é um agente de cura que uma contém cadeia principal aromática com grupos funcionais amina e cloro e uma área de superfície polar topológica um pouco maior do que a do agente de cura anidrido ftálico. Entretanto, nota-se que a condutividade elétrica dos compósitos de uma maneira geral foi inferior em comparação àqueles obtidos com anidrido. Conforme mencionado antes na discussão da análise de reologia, estes compósitos apresentaram um valor de viscosidade muito elevado que limitou a processabilidade e moldagem dos nanocompósitos. A elevada viscosidade dificulta a processabilidade e homogeneização do agente de cura no sistema, que por sua vez pode levar a um estado de separação das fases do sistema após a cura. Este fator pode ter sido responsável pelo empobrecimento das propriedades. Nota-se pela Figura 48 a visão macroscópica da separação de fases em um corpo de prova da amostra RE/NPG utilizado na análise de condutividade elétrica.

Figura 49. Condutividade elétrica dos nanocompósitos com híbridos de 0,25 phr de NTC e 5 phr de NPG (a) e visão macroscópica da separação de fases do CP analisado (b)

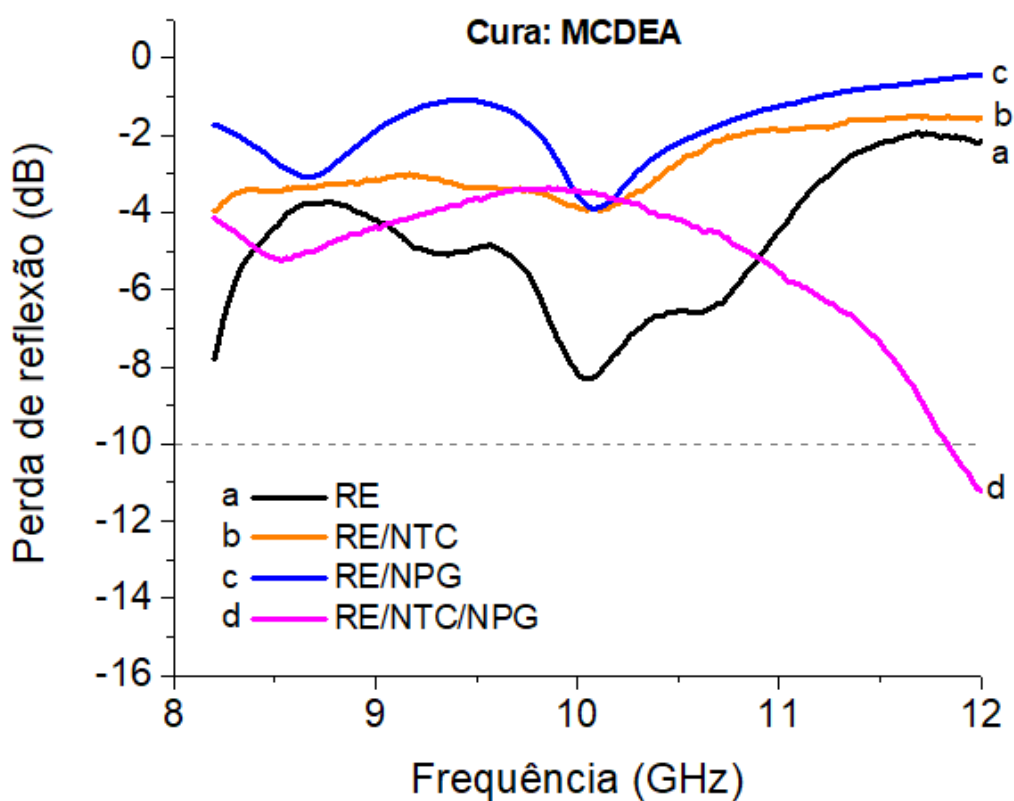


Fonte: Elaborado pela autora

4.2.1.3.5 Blindagem eletromagnética

A atenuação de interferência eletromagnética em função da frequência na banda X da região de micro-ondas foi avaliada também para todos os materiais curados com MCDEA, e os resultados estão ilustrados na Figura 49 para placas de 2 mm de espessura. Percebe-se que todos os nanocompósitos apresentaram perda de reflexão inferior a amostra de epóxi pura. Novamente, sugere-se que a dispersão prejudicada pelo aumento da viscosidade do sistema comprometeu também a absorvidade dos materiais. O híbrido apresentou perda de reflexão ligeiramente maior do que as misturas binárias em 8.5 GHz, em razão do efeito sinérgico entre as nanocargas. Cabe destacar ainda o decaimento da curva de perda de reflexão do híbrido com MCDEA em 12 GHz, sugerindo que este sistema possa apresentar eficiência de blindagem EM em frequências acima de 12 GHz.

Figura 50. Perda de reflexão (atenuação de radiação EM) para os compósitos contendo NTC, NPG e híbridos NTC/NPG para os teores de 0,25 phr de NTC e 5 phr de NPG



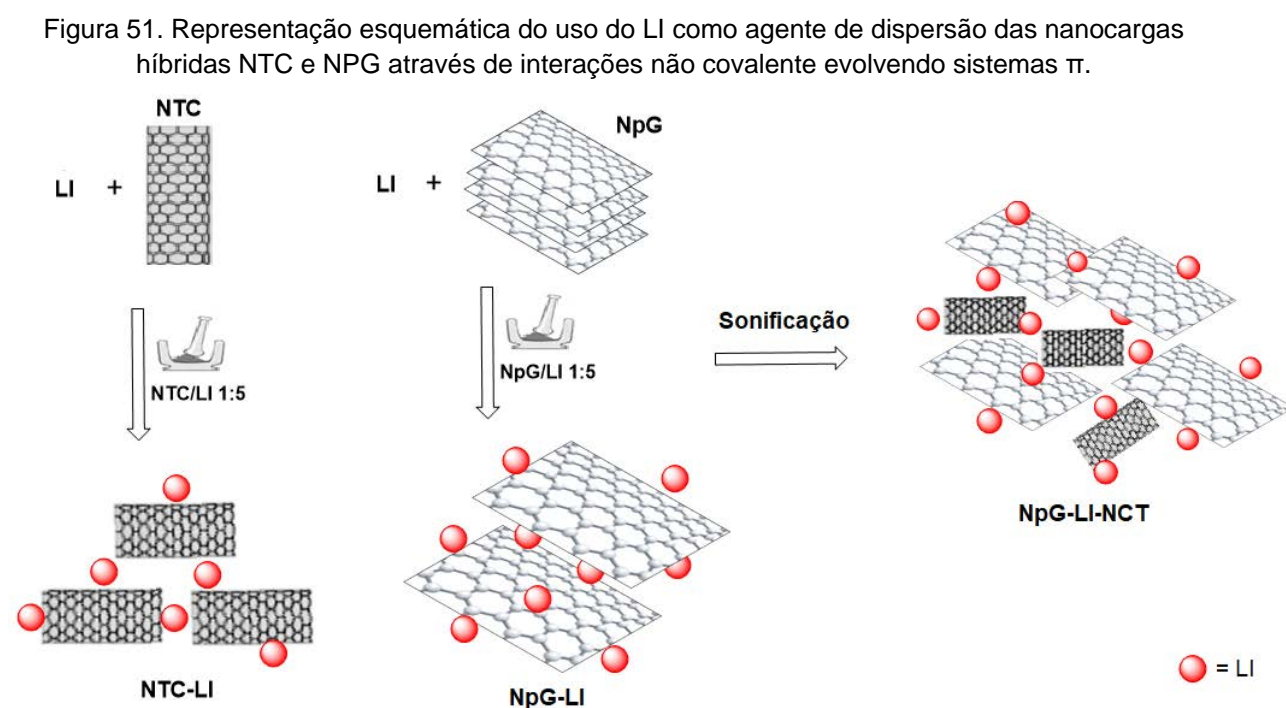
Fonte: Elaborado pela autora

5.2.2 LÍQUIDO IÔNICO COMO AGENTE DE DISPERSÃO

Neste capítulo foi avaliado o potencial do LI bmim.BF₄ como agente de dispersão secundário das cargas híbridas na matriz epóxi através da funcionalização não-covalente. Avaliaram-se as propriedades extrínsecas dos compósitos obtidos da cura com o sistema contendo MTHPA e MCDEA. A composição das nanocargas manteve-se fixa em NTC/NPG/LI (0,25/5/2,5), sendo a quantidade total de LI dividida para mistura manual das duas nanocargas na proporção carga/LI= 1:5.

5.2.2.1 Verificação da funcionalização não covalente

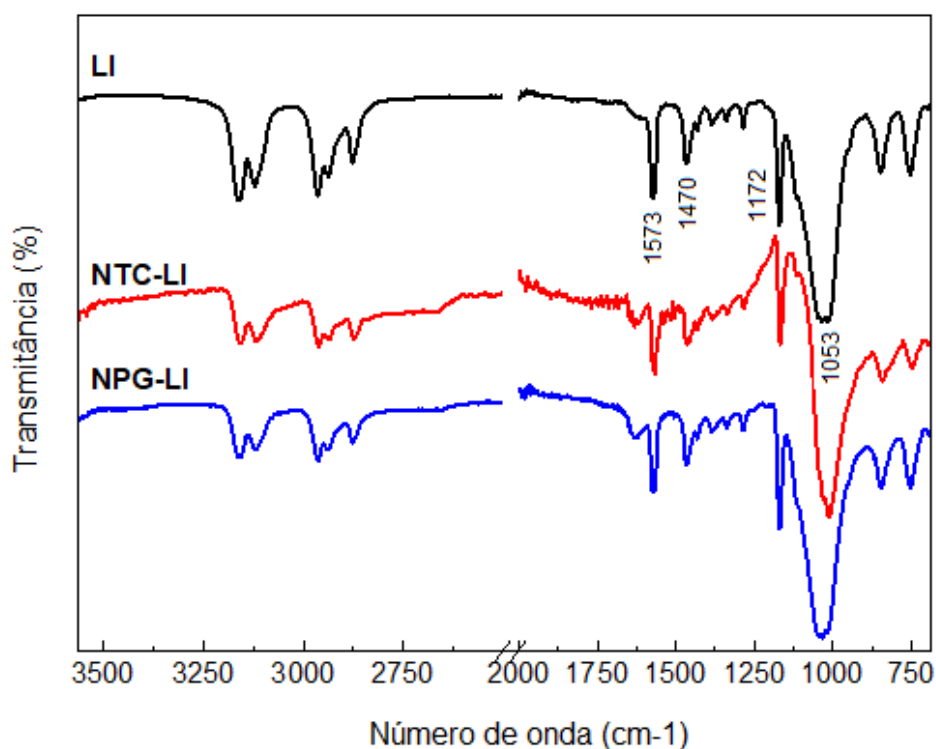
A Figura 50 apresenta uma representação esquemática do LI na superfície dos sistemas híbridos. Propôs-se neste trabalho o uso de LI como auxiliar de dispersão dos NTC dos híbridos na epóxi, com as nanocargas interagindo com o LI através de interações não-covalentes. Para isto, a técnica de FTIR foi utilizada para verificar a integridade da estrutura do líquido iônico na superfície das nanocargas e assim mostrar evidências da funcionalização não covalente.



Fonte: Elaborado pela autora

A figura 51 ilustra os espectros de FTIR obtidos para o LI puro e para o LI imobilizado em NTC e em NPG na proporção carga/LI=1:5 após etapa de maceração com auxílio de grau e pistilo. No espectro do LI (bmim.BF₄) as bandas de absorção em 1175 cm⁻¹ (metil), 1470 cm⁻¹ (C=N) e 1573 cm⁻¹ são atribuídas a porção bmim, e, a banda em 1053 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento da ligação B-F na porção BF₄ do LI (DING, et. al.. 2007). As bandas de absorção em 1175 cm⁻¹, 1470 cm⁻¹ e 1573 cm⁻¹ foram preservadas e indicam a presença de traços de bmim⁺ na superfície das nanocargas. Percebe-se que não houve alteração na estrutura química do líquido iônico após sua incorporação nas nanocargas, confirmando que a funcionalização se deu de forma não covalente.

Figura 52. Espectro de FTIR para LI, NTC/LI 1:5 m/m e NPG/LI 1:5 m/m



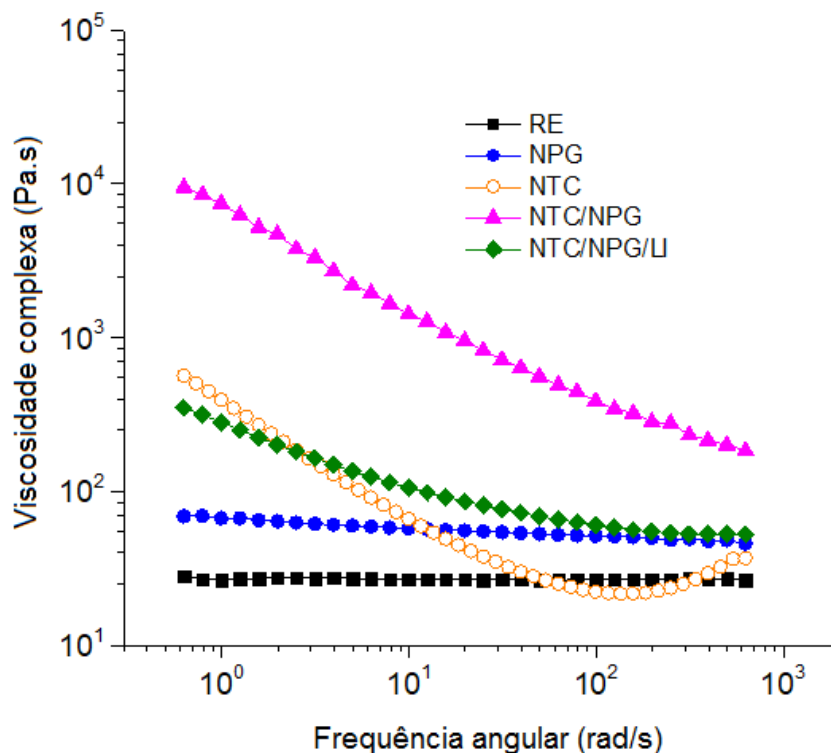
Fonte: Elaborado pela autora

5.2.2.2 Avaliação da dispersão das nanocargas na matriz (antes da cura)

O grau de dispersão das nanocargas-LI na matriz epóxi foi analisado em termos de medidas reológicas da dispersão antes da cura em comparação com os sistemas

sem uso de LI. Nesta seção, este ensaio pode trazer informações de como a adição das nanocargas-LI podem afetar a processabilidade através das medidas de viscosidade das dispersões. Também foi avaliado se o efeito do LI na viscosidade após a adição do agente de cura ao sistema (antes da cura). A Figura 52 apresenta os resultados do ensaio de varredura de frequência obtidos dentro do regime de viscoelasticidade linear. O resultado do ensaio de varredura de deformação está no Apêndice A, Figura A5. Observa-se redução de até 2 ordens de grandeza na viscosidade complexa dos sistemas híbridos preparados em presença de bmim.BF_4 como agente de dispersão. Este comportamento pode ser um indicativo de um efeito lubrificante do líquido iônico associado a sua presença na superfície das duas nanocargas através das interações cátion- π , o que facilita o deslizamento das nanoestruturas para além das cadeias poliméricas. Isto também foi observado anteriormente em estudos envolvendo NTC/LI dispersos em resina epóxi realizados por Pereira e Soares (2016) e Alves (2018).

Figura 53. Dependência da viscosidade complexa com a frequência angular das dispersões antes da cura: RE pura e nanocompósitos com híbridos NCT/NPG (0,25/5 phr) e NTC/NPG/LI (0,25/5/2,5 phr)



Fonte: Elaborado pela autora

A Tabela 12 apresenta o efeito do LI sobre a viscosidade complexa na frequência de 0,1 Hz, medida à temperatura ambiente, das dispersões sem endurecedor e após

homogeneização do agente de cura no sistema (ainda antes da cura e moldagem dos CPs). Percebe-se que o LI melhora a processabilidade das misturas em razão de um abaixamento drástico da viscosidade para os dois sistemas de cura, principalmente para MCDEA. Provavelmente, esse efeito se deve à formação das interações π - π e cátion- π presentes entre as diversas espécies aromáticas das nanocargas, do LI e do MCDEA (que possui dois grupos fenílicos na sua cadeia principal). As interações do tipo π também podem ocorrer entre com os oxigênios do grupo funcional anídrido no MTHPA, justificando a redução da viscosidade complexa após a sua adição. Através dos resultados, pode-se dizer que o LI, no mínimo, pode reduzir possíveis problemas associados à processabilidade desse tipo de dispersão.

Tabela 12. Efeito da adição do agente de cura sobre a viscosidade complexa à 25°C, em 0,1 Hz, das dispersões (antes da cura): RE/NCT/NPG (0,25/5 phr) e RE/NTC/NPG/LI (0,25/5/2,5 phr)

Dispersões	η^* à 0,1 Hz (Pa.s), 25 °C		
	-	MTHPA	MCDEA
RE	27	3	291
RE/NTC/NPG	9471	1795	362158
RE/NTC/NPG/LI	73	51	436

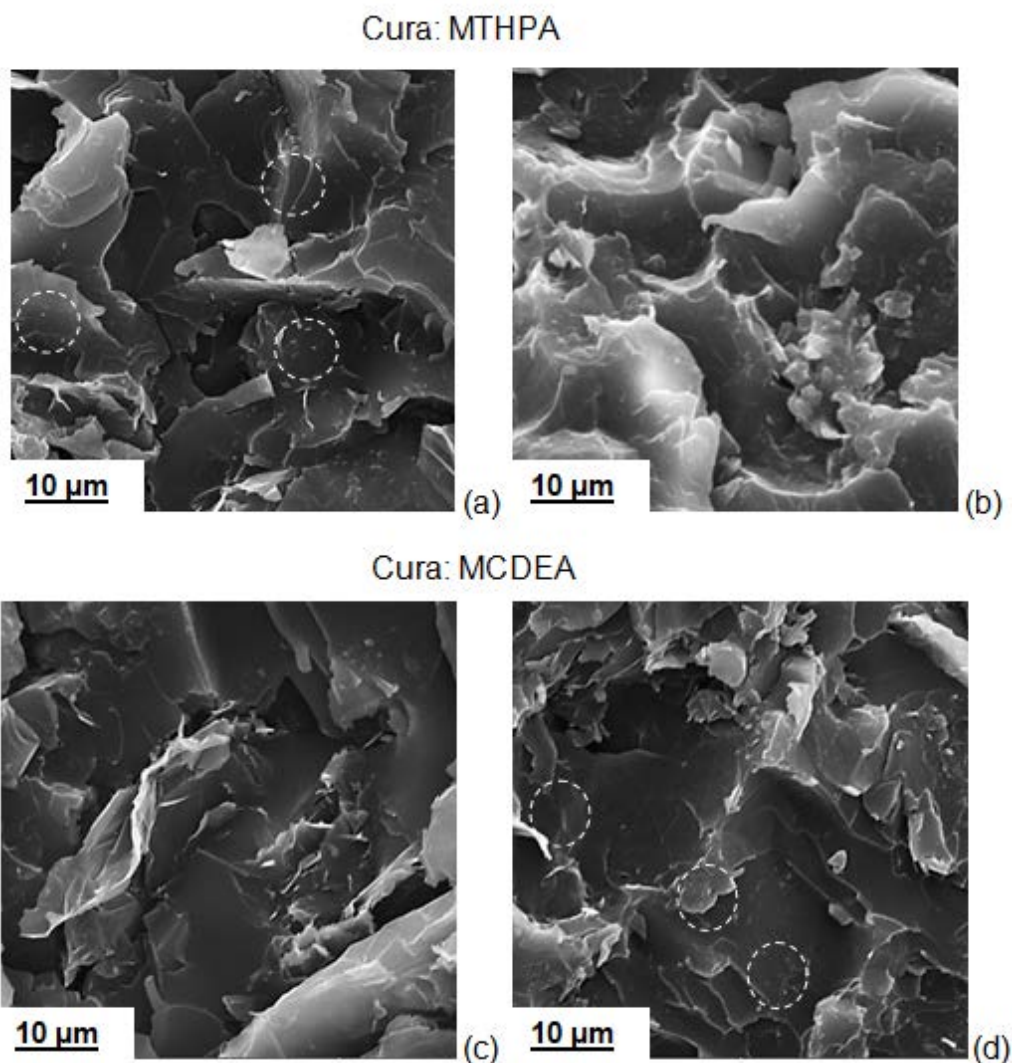
Fonte: Elaborado pela autora

5.2.2.3 Dispersão das nanocargas por SEM

As micrografias obtidas por SEM dos sistemas RE/NTC/NPG estão ilustradas na Figura 53 em função do sistema de cura e da presença de 2,5 phr de líquido iônico bmim.BF₄. As imagens obtidas mostram uma inversão de comportamento em presença do líquido iônico para cada sistema de cura. Enquanto as micrografias dos materiais curados com anidrido apresenta indício de as nanocargas não terem tido a dispersão favorecida, o sistema curado com MCDEA parece ter sido favorecido pelo LI. Nota-se a presença dos NTC dispersos nas lamelas de NPG (Figura 53-d) em contraste com a amostra sem LI, onde praticamente não se vê NTC presente, sugerindo que estes estejam aglomerados em algum lugar na matriz (Figura 52-c). Os resultados de SEM sugerem que as interações do tipo π - π e cátion- π entre as

nanocargas e o LI parecem ter sido favorecidos no sistema curado com a amina aromática.

Figura 54. Imagens de SEM (5000x) da superfície fraturada de RE/híbridos NTC/NPG (0,25/5 phr) em função do sistema de cura e da presença de LI: sem LI (a e c) e com LI (b e d)



Fonte: Elaborado pela autora

5.2.2.4 Comportamento de cura

O efeito de LI no comportamento de cura dos compósitos híbridos para o sistema de cura com MTHPA e MCDEA foi avaliado pela técnica de DSC em combinação com FTIR. O calor liberado durante o processo de cura, a temperatura máxima de cura, a T_g – obtidos por DSC – e o tempo de gelificação – obtido da cura reológica – podem ser consultados através da Tabela 13.

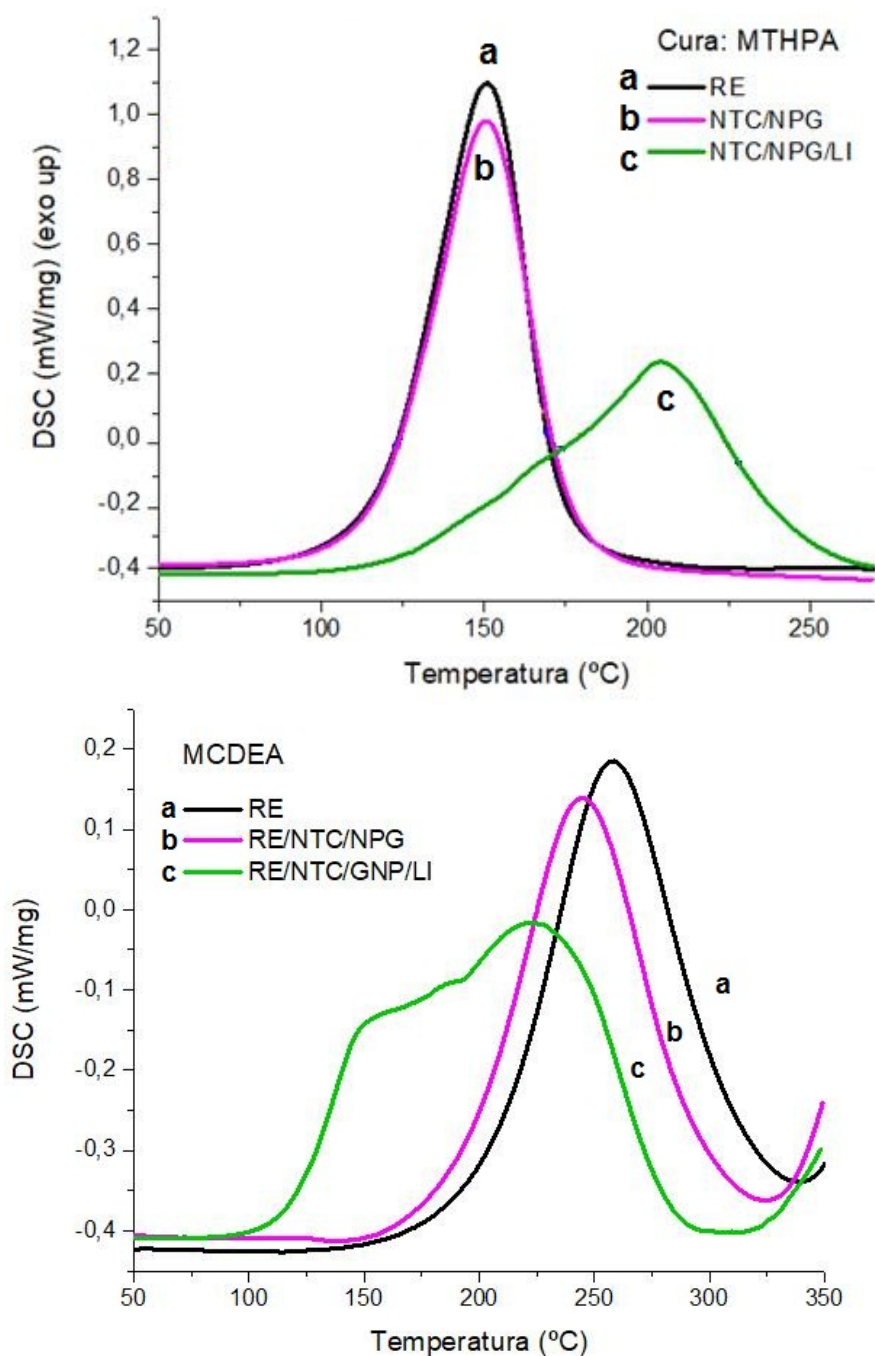
Tabela 13. Comportamento de cura da RE curada com MTHPA e com MCDEA: RE/NCT/NPG (0,25/5 phr) e RE/NCT/NPG/LI (0,25/5/2,5 phr)

Amostra	Temperatura máx. de cura ^a (°C)	ΔH^b (°C)	T_g (°C) ^c	Tempo de gelificação (min)
MTHPA				
RE	151	327	68	11
RE/NCT/NPG	151	288	67	14
RE/NCT/NPG/LI	197	218	67	30
MCDEA				
RE	258	212	134	-
RE/NCT/NPG	255	210	125	-
RE/NCT/NPG/LI	233	257	106	-

(a) máximo do pico exotérmico e (b) integração do pico exotérmico – 1^a aquecimento; (c) inflexão da curva – 2^o aquecimento. Fonte: Elaborado pela autora

Os termogramas de DSC apresentados pela Figura 54 mostram claramente que o LI exerce um efeito diferente dependendo do sistema de cura (conforme discutido no capítulo 5.1). No sistema com MCDEA, um abaixamento expressivo das temperaturas iniciais e máximas de cura pode ser observado ressaltando seu papel como catalisador e sugerindo ainda que as nanocarga-LI facilitam o estágio inicial da cura. Além disso, em contraste com os sistemas sem LI, o perfil bimodal das curvas dos sistemas em presença de LI é um resultado das várias reações em competição que podem ocorrer durante a cura envolvendo todos os componentes do sistema, conforme já discutido nos sistemas epóxi-LI no capítulo 5.1. Os espectros de FTIR obtidos durante a cura podem ser consultados nas Figuras A7 e A8 do Apêndice A.

Figura 55. Termogramas de DSC (modo dinâmico) em função do sistema de cura e da presença de LI. RE/NCT/NPG (0,25/5 phr) e RE/NCT/NPG/LI (0,25/5/2,5 phr).



Fonte: Elaborado pela autora

O aumento do calor liberado na cura mostra que pontos de reticulações adicionais podem ter sido formados. A menor T_g observada em presença de LI confirma o efeito plastificante do sal, fruto das interações. Já para o sistema com MTHPA, LI retardou o processo de cura. O efeito de nanocargas carbonáceas

funcionalizadas com amina e grupos carboxila sobre a cinética de cura da resina epóxi já foi observado antes (SHEN et. al. 2007a; 2007b) e foi explicado pela má dispersão – gerando o efeito de absorção de monômero –, ou ainda, que é mais provável, em razão da falta de anidrido em excesso no sistema para compensar o desequilíbrio provocado para as várias reações que podem ocorrer em competição no sistema RE-LI-anidrido. Os resultados do tempo de gelificação obtidos na cura reológica com anidrido confirmam a cura acompanhada por DSC.

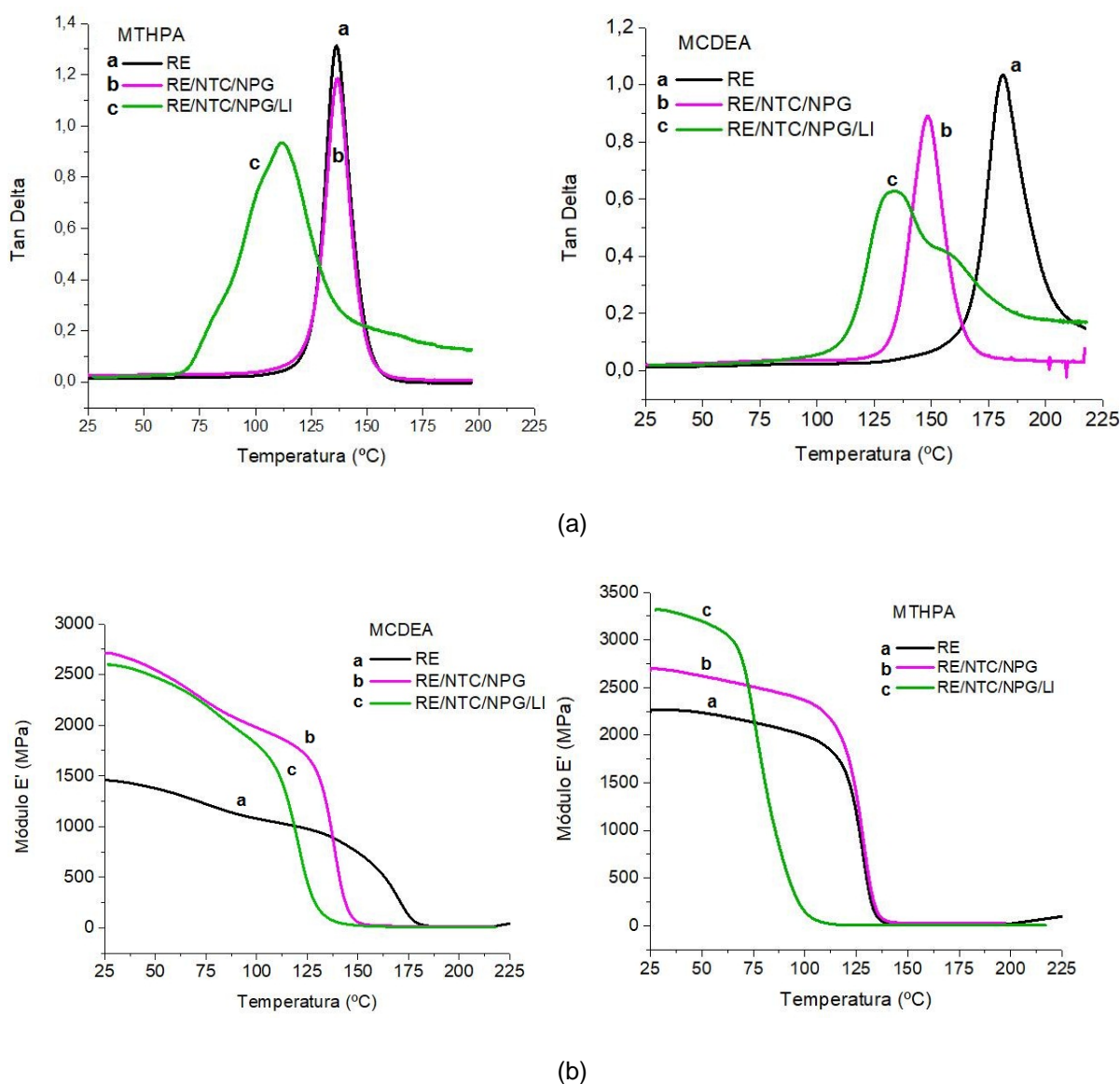
5.2.2.5 Propriedades termo dinâmico-mecânicas

O efeito de LI como agente de dispersão sobre as propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos curados com MTHPA e MCDEA foi avaliado em termos da dependência do módulo de armazenamento e da tan delta com a temperatura, conforme pode ser visto pela Figura 55. Nos sistemas curados com MTHPA, os híbridos em presença do LI provocaram aumento significativo do módulo de armazenamento na região vítrea, confirmando a ação reforçante das cargas carbonáceas bem dispersas na matriz epóxi em presença do LI. Este resultado mostra a forte contribuição do LI na dispersão dos NTC e NPG, proporcionada pela interação carga-matriz mais efetiva através de interações de Van der Waals e interações cátion- π (HAMMED et. al. 2013; ZHENG et. al. 2015).

Nota-se redução do platô elastomérico e aumento do platô vítreo nos híbridos dos sistemas de cura com MCDEA. Este resultado pode ser indicativo do aumento na densidade de reticulações. Porém, o módulo foi ligeiramente menor em presença de LI.

Com relação à temperatura de transição vítrea T_g , percebe-se para os dois sistemas de cura ocorreu grande diminuição da T_g , de mais de 50°C. Novamente, este resultado se deve a ação plastificante (causada pela longa cadeia alquílica no imidazol), que o líquido iônico exerce no sistema. Este resultado está de acordo com os resultados mostrados nas medições reológicas e no comportamento de cura.

Figura 56. Propriedades de módulo de armazenamento E' (a) e tan delta (b) para epóxi e híbridos-LI em função do sistema de cura. RE/NCT/NPG (0,25/5 phr) e RE/NCT/NPG/LI (0,25/5/2,5 phr).



Fonte: Elaborado pela autora

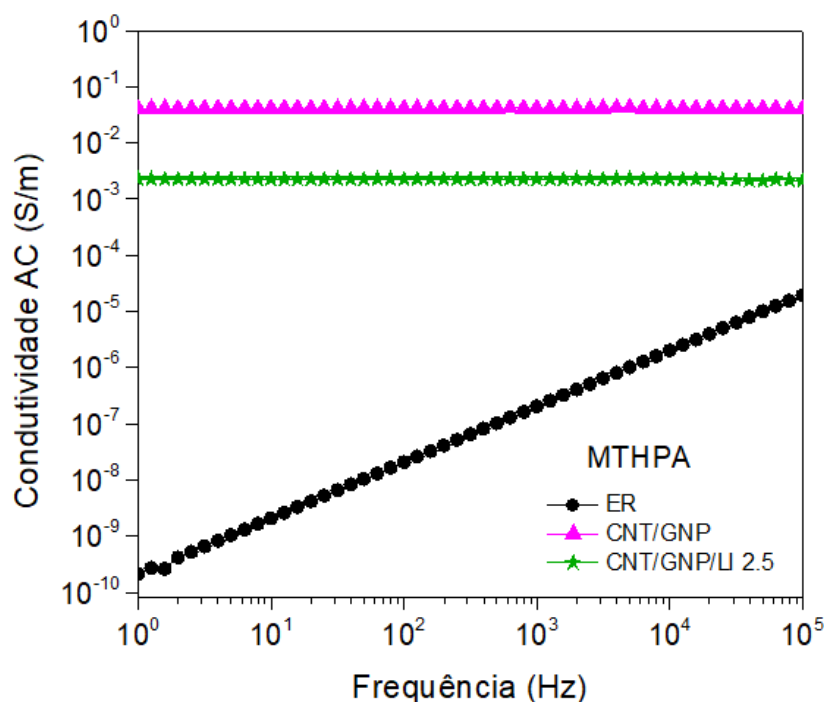
O efeito plastificante de LI em sistemas epóxi contendo NTC já foi reportado antes e foi explicado pela sua presença na interface nanocarga-matriz atuando no aumento da mobilidade das cadeias (ALVES, 2018; PEREIRA; SOARES, 2016).

5.2.2.6 Propriedades elétricas

A condutividade iônica é uma das propriedades comumente mencionada na literatura para os líquidos iônicos (PEREIRA E SOARES, 2016; CÂNDIDO, 2012).

Espera-se que, por serem compostos por íons, os LI tenham elevadas condutividades e que quando adicionados a sistemas poliméricos eles possam aumentar a condutividade do material desenvolvido. No entanto, nem sempre isso ocorre, uma vez que, além do número de íons, a condutividade também é dependente da mobilidade. Para os LI a condutividade pode ser reduzida pelo tamanho de seus componentes e pelas interações entre eles (CÂNDIDO, 2012). Como seus íons não são separados por moléculas de solvente, estão sempre em contato através de ligações de hidrogênio, interações iônicas e forças de van der Waals. A figura 56 apresenta os resultados de condutividade AC para os sistemas RE, RE/híbridos com e sem adição de líquido iônico e em função do sistema de cura. Nota-se que no sistema de cura com anidrido, a condutividade não foi beneficiada com a presença do LI, ao contrário, ela foi diminuída em um pouco mais de uma ordem de grandeza. Este comportamento sugere que as espécies iônicas do LI estejam mais próximas, quando o LI está confinado em um sistema sólido. Assim, sua contribuição para a condutividade pode ser diminuída e sua presença no nanocompósito estaria diminuindo a eficiência do caminho condutor, atrapalhando a sinergia anteriormente alcançada pelo sistema.

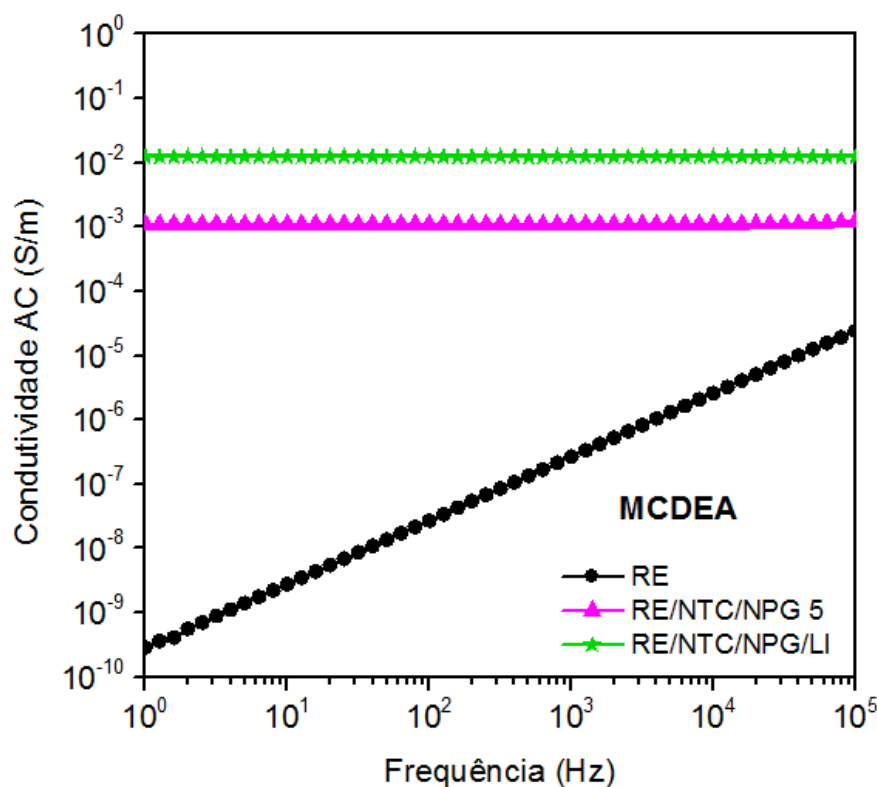
Figura 57. Condutividade elétrica da RE e compósitos com híbridos s e híbridos-LI em MTHPA. RE/NCT/NPG (0,25/5 phr) e RE/NTC/NPG/LI (0,25/5/2,5 phr).



Fonte: Elaborado pela autora

Em MCDEA (Figura 57) o sistema com LI beneficiou a condutividade dos híbridos, mas aqui, sugere-se que o efeito preponderante esteja relacionado com os efeitos de dispersão e ação plastificante do LI que melhorou um pouco a dispersão dos híbridos na resina epóxi, porém não a ponto de fornecer um valor de condutividade maior do que os híbridos sem LI curados somente com anidrido. Ou ainda que: como a cura para aminas aromáticas ocorre em altas temperaturas, é provável que no mecanismo de iniciação com MCDEA ocorra decomposição do LI que separa as espécies iônicas, gerando trifluoreto de boro (BF_3) e alquil imidazol, conforme já foi reportado na literatura para cura de epóxi com outros LIs (MAKA, et. al.. 2012; ARNOLD, et. al.. 2015; SOARES, et. al.. 2011).

Figura 58. Condutividade elétrica da RE e dos nanocompósitos com híbridos-LI curados com MCDEA



Fonte: Elaborado pela autora

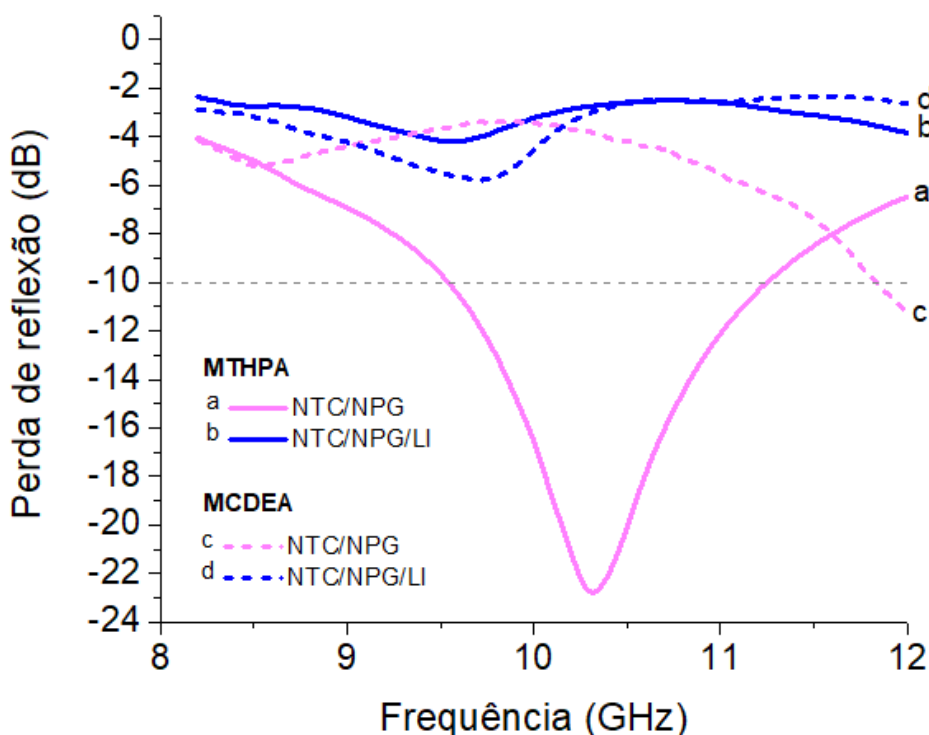
5.2.2.7 Blindagem eletromagnética

Neste sistema, deve-se considerar a polarização iônica e a polarização eletrônica para compreensão dos resultados de blindagem EM. A polarização iônica é mais

afetada a baixas frequências – $f < 10^{14}$ Hz, inferiores às micro-ondas –, pois em altas frequências não há tempo suficiente para que as moléculas possam realinhar com cada ciclo (NORA, 2010).

A Figura 59 apresenta os resultados de perda de reflexão para os compósitos contendo as nanocargas híbridas-LI. Nota-se que a blindagem eletromagnética do sistema com os híbridos foi negativamente afetada pela presença do LI. As diferenças nos valores de perda de reflexão com relação ao sistema contendo LI podem estar relacionadas com o fato de que na região de altas frequências a polarização iônica (predominante no LI) não é tão rápida para acompanhar variações intensas do campo, enquanto que a polarização eletrônica responde rapidamente nessas variações. Embora LI tenha atuado como plastificante e melhorado a dispersão das cargas na matriz, pode também estar afetando as estruturas eletrônicas de NPG e NTC alterando o efeito sinérgico que foi alcançado em sua ausência.

Figura 59 Perda de reflexão (atenuação de radiação EM) para os nanocompósitos contendo híbridos-LI em função do sistema de cura. RE/NCT/NPG (0,25/5 phr) e RE/NTC/NPG/LI (0,25/5/2,5 phr).



Fonte: Elaborado pela autora

5.2.3 Conclusões parciais

Esta parte do estudo buscou estudar o efeito do líquido iônico como agente de dispersão em nanocompósitos com cargas híbridas de carbono (NTC e NPG) comparando com o sistema sem líquido iônico. Buscou-se avaliar também o efeito dos agentes de cura, uma vez que em etapa anterior desta pesquisa foi mostrado que as modificações estruturais causadas pela atuação do LI na cura, podem resultar em mudanças nas propriedades intrínsecas da resina epóxi. A literatura já mostrou que há uma boa sinergia entre as nanocargas híbridas na matriz epóxi. A partir disso e do estudo prévio realizado, trabalhou-se com a hipótese de que o LI poderia melhorar ainda mais as propriedades elétricas destes nanocompósitos, tão atraentes para aplicações em sensor no setor eletro-eletrônico, por exemplo.

Os primeiros resultados desta seção mostraram que NTC com altos teores de NPG resultaram em um sistema com propriedades superiores de condutividade (10^{-1} S/m) e blindagem eletromagnética (-24 dB em 10 GHz). Destacou-se a ação dispersante do grafite, provavelmente, resultante das interações π formadas e da combinação das nanoplaquetas de grafeno planar com a flexibilidade dos NTC resultando na formação de uma rede 3D.

Com relação ao agente de cura, o melhor sistema nanocompósito foi aquele curado com MTHPA, beneficiados não só pelas diferentes interações – formadas a partir de mecanismos de polimerização diferenciados –, como pela maior facilidade de processamento com uso de MTHPA líquido. Todavia, adicionar LI a este sistema não trouxe benefício, em detrimento, ainda, das propriedades elétricas e absorvedoras. Para os sistemas com MCDEA, os resultados sugerem que estudar um método de dispersão, a fim de melhorar a viscosidade e processabilidade dos compósitos, pode ser importante em investigações futuras. Foram verificadas as contribuições do LI apenas no que tange a sua ação plastificante e melhora da viscosidade no sistema com MCDEA. Verificada a sinergia alcançada pelos híbridos, aumentar o teor de NTC nesse sistema pode constituir uma estratégia melhor do que a funcionalização com LI para melhora das propriedades elétricas e absorvedoras.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Este estudo discutiu a influência do LI bmim. BF₄ como agente multipropósito em sistemas epoxídicos e nanocompósitos com nanocargas carbonáceas, através de seu uso como aditivo de cura e auxiliar de dispersão. O objetivo principal consistiu em apresentar diferentes abordagens para aumento da propriedade de absorção de micro-ondas em sistemas dielétricos e condutores baseados em resina epóxi, utilizando procedimentos simples de mistura.

Na primeira parte do estudo, Bmim.BF₄ foi confirmado como agente de cura para epóxi, apesar da sua baixa reatividade comparada a outros LI. A combinação do LI com agentes de cura convencionais geram modificações estruturais na resina epóxi de DGEBA que, por sua vez, alteraram a estrutura eletrônica, devido a efeitos auxocromos. Através de um procedimento simples de mistura, foi possível obter sistemas epoxídicos dielétricos, transparentes com absorção de micro-ondas satisfatória. As redes binárias ER-bmim. BF₄ são capazes de atenuar as ondas EM em quase -10 dB em altas frequências (GHz). Entretanto, absorção significativamente maior foi atingida utilizando LI em combinação com agentes de cura convencionais, onde valores de perda reflexiva equivalentes a -16 dB foram alcançados no sistema LI/MTHPA. Os materiais obtidos também apresentaram alta estabilidade térmica, em razão da formação de ligações éter estáveis.

Assim, nesta pesquisa foi apresentada pela primeira vez a habilidade de um LI de aumentar a absorção de micro-ondas da RE sem adição de cargas condutoras. Os resultados permitiram a validação da primeira hipótese testada e são promissores: foi possível a obtenção de propriedades de blindagem eletromagnética para materiais dielétricos e transparentes, o que amplia a aplicabilidade do setor de revestimentos para aplicações na banda-X e no setor eletro-eletrônico.

Com relação aos nanocompósitos: efeito sinérgico foi alcançado entre as nanocargas e efeito lubrificante de altos teores de NPG foi verificado. Na cura com MTHPA, os nanohíbridos levaram a um ganho de condutividade elétrica (10⁻¹ S/m) e de absorção e micro-ondas de até -25 dB em 10 GHz. Já nos sistemas com MCDEA, a elevada viscosidade das dispersões dificultou a processabilidade, e conseqüentemente, perda das propriedades. Para a cura com MTHPA, a

funcionalização não covalente usando LI como agente de dispersão levou a uma perda das propriedades condutoras e redução significativa da absorção de micro-ondas, entre 8-12 GHz, dos nanocompósitos. As fortes interações entre os íons do LI quando confinado em um sistema sólido pode diminuir sua condutividade, e pode também estar afetando as estruturas eletrônicas de NPG e NTC alterando o efeito sinérgico que foi alcançado em sua ausência. Sua estrutura volumosa e assimétrica também pode gerar volume livre prejudicando a sinergia alcançada pelas nanocargas híbridas. Ainda assim, bmim.BF₄ reduziu a viscosidade das dispersões com MCDEA, melhorando a dispersão, processabilidade, moldagem, e conseqüentemente, algumas propriedades dos materiais finais.

7 SUGESTÕES

- Analisar por meio de técnicas espectroscópicas, por exemplo, espectroscopia de massas, qual das possibilidades de iniciação sugeridas no estudo de cura do epóxi-LI para melhor controle e manipulação das propriedades dos sistemas.
- Investigação de um método de dispersão para os sistemas curados com MCDEA quando nanocargas de carbono forem adicionados, a fim de melhorar a viscosidade e processabilidade dos compósitos.
- Verificada a sinergia alcançada pelos híbridos, variar o teor de NTC para maiores valores para verificar se as propriedades elétricas e de blindagem eletromagnética poderiam ser melhoradas ainda mais.
- Verificadas as contribuições do LI como plastificante e melhora da viscosidade no sistema com MCDEA, Investigar quais tipos de interações ocorrem entre os híbridos com nanotubos de carbono, nanoplaquetas de grafeno com bmim.BF₄, e até mesmo em outros LIs, contendo cátions menos volumosos e ânions menos ácidos, para melhor controle das propriedades.

REFERÊNCIAS

- ABDALLA, M.; DEAN, D.; ROBINSON, P.; NYAIRO, E. Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposites: the effect of nanotube surface modification. **Polymer**, [S.l.], v. 49, n. 15, p. 3310–3317, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.05.016>> Acesso em 11 jun. 2019.
- AL-SALEH, M. H.; SUNDARARAJ, U. X-band EMI shielding mechanisms and shielding effectiveness of high structure carbon black/polypropylene composites, **Journal of Physics D: Applied Physics**, [S.l.], v. 46, p.035304, 2013. Disponível em:< <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/46/3/035304>> Acesso em 11 jun. 2019.
- ALVES, F.F. **Desenvolvimento de sistemas nanoestruturados à base de resina epóxi modificada com borracha líquida contendo nanotubos de carbono e líquido iônico**. 2018. 111 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.
- ALVES, F.F.; SILVA, A.A.; SOARES, B.G. Epoxy-MWCNT composites prepared from máster batch and powder dilution: effect of ionic liquid on dispersion and multifunctional properties. **Polymer Engineering Sciences**. [S.l.], 58, 1689-1697, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pen.24759>> Acesso em 11 jun. 2019.
- ARNOLD, U.; ALTESLEBEN, C.; BEHRENS, S.; ESSIG, S.; LAUTENSCHÜTZ, L.; SCHILD, D.; SAUER, J. Ionic liquid-initiated polymerization of epoxides: A useful strategy for the preparation of Pd-doped polyether catalysts. **Catalysis Today**, [S.l.], v.246, p.116-124, 2015. Disponível em: <[ps://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.026](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.026)> Acesso em 11 jun. 2019.
- BARTON, J. M. AND SHEPHERD, P. M. The curing reaction of an epoxide resin with 2-ethyl-4-methylimidazole, a calorimetric study of the kinetics of formation of epoxide-imidazole adducts. **Macromolecular Chemistry**. [S.l.], v.176, p.919-930, 1975. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/macp.1975.021760408>> Acesso em 11 jun. 2019.
- BERTOLINI, M.C. **Avaliação da eficiência de blindagem eletromagnética em compósitos de poliuretano termoplástico e aditivos à base de negro de fumo, polipirrol e nanotubos de carbono**. 2018. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2018.
- BINKS, F.C.; CAVALLI, G.; HENNINGSEN, M.; HOWLIN, B.J.; HAMERTON, I. Investigating the mechanism through which ionic liquids initiate the polymerization of epoxy resins. **Polymer**. [S.l.], v.139, p.163-176, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.01.087>> Acesso em 11 jun. 2019.

BRESSERS, H.J.L.; GOUMANS, L. In: SEDLACEK, B.; KAHOVEK, J., editores. **Crosslinked epoxies**, Berlin: Walter De Gruyter, 1987, p. 223-230.

CÂNDIDO, L.G. **Líquidos iônicos: efeito da temperatura sobre a condutividade iônica - Uma descrição através da teoria de Arrhenius deformada**. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2012. Disponível em: Acesso em 11 jun. 2019.

ABREU, M. M. S. P. 2008. **Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes técnicas de análises**. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CARVALHO, A.P.A. **Desenvolvimento de sílica gel organicamente modificada com líquido iônico (ormosil) e sua utilização em dispersões de resina epoxídica**. 104 f. 2015. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

CARVALHO, A.P.A.; SOARES, B.G.; LIVI, S. Organically modified sílica (ORMOSIL) bearing imidazolium – Based ionic liquid prepared by hydrolysis/co condensation of silane precursors: Synthesis, characterization and use in epoxy networks. **European Polymer Journal**, [S.I.], v.8, p. 311-322, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430571630578X>> Acesso em: 2 jan. 2019. Acesso em 11 jun. 2019.

CHATTERJEE, S.; NAFEZAREFI, F.; TAI, N.H.; SCHLAGENHAUF, L.; NUESCH, F.A.; CHU, B. T. T. Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites. **Carbon**, [S.I.], v.50, n.15, p.5380, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.07.021>> Acesso em 11 jun. 2019.

CHIAPPE, C.; PIERACCINI, D. Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. **J. Physical Organic Chemistry**, [S.I.], v.18, p.275-297, 2005. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/poc.863#>> Acesso em: 2 jun 2016.

DANG, V.T.; NGUYEN, D.D.; THI THANH CAO, T.T.; LE, P.H.; TRAN, D.L.; PHAN, N.M.; NGUYEN, V.C. Recent trends in preparation and application of carbon nanotube–graphene hybrid thin films. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, [S.I.], v.7, p. 1-11, 2016. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2043-6262/7/3/033002/pdf>> Acesso em 3 mar. 2018.

DA SILVA, D. D. **Produção de Grafeno a partir do Óxido de Grafite e sua Aplicação em Nanocompósitos de Matriz Polimérica**. 2011. Dissertação (Mestrado). Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2011.

DING, K.L.; MIAO, Z.J.; LIU, Z.M.;ZHANG, Z.F.; HAN, B.X.; AN, G.M.; MIAO, S.D.; XIE, Y. Facile Synthesis of High Quality TiO₂ Nanocrystals in Ionic Liquid via a Microwave-Assisted Process. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 129, p.6362, 2007. Disponível em:< <https://doi.org/10.1021/ja070809c>> Acesso em 11 jun. 2019.

DON, T-G.; BELL, J. P. Fourier Transform Infrared Analysis of Polycarbonate/Epoxy Mixtures Cured with an Aromatic Amine. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 69, 2395–2407, 1998. Disponível em: < [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980919\)69:12%3C2395::AID-APP11%3E3.0.CO%3B2-X](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/(SICI)1097-4628(19980919)69:12%3C2395::AID-APP11%3E3.0.CO%3B2-X)> Acesso em 11 jun. 2019.

DOW EPÓXI, Soluções e tecnologias inovadoras para o mercado de Engenharia Civil. Formulário nº 296-01982-0812 AMS. Dow Epóxi. Disponível em: < <https://www.dow.com/flipbook/brasil/Dow-Construction/Dow-Epoxi/ED883657A5E0ECE21D9970219A33B61F/296-01982-0812.pdf>> Acesso em 27 jan. 2019.

DYAKONOV, T.; CHEN, Y.; HOLLAND, K.; DRBOHLAV, J.; BUMS, D. SOLOSKI, E. J.; KUHN, J. ; MANN, P.J; STEVENSON, W.T.K. Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems-I: Materials synthesis and characterization, cure and post-cure. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 53, p. 217-242, 1996. Disponível em:< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6432449/>> Acesso em 11 jun. 2019.

FARKAS, A.; STROHM, P. F. Imidazole catalysis in the curing of epoxy resins. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v.12, p.159-168, 1968. Disponível em:< <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1968.070120115>> Acesso em 11 jun. 2019.

FEDOSEEV, M. S.; DERZHAVINSKAYA, L. F.; STREL'NIKOV, V. N. Curing of Epoxy-Anhydride Formulations in the Presence of Imidazoles. **Russian Journal of Applied Chemistry**. [S.l.], 83, 8, 1408-1412, 2010. Disponível em:< <https://link.springer.com/article/10.1134/S107042721008015X>> Acesso em 11 jun. 2019.

GREEN, M.D., LONG, T.E. Designing Imidazole-Based Ionic Liquids and Ionic Liquid Monomers for Emerging Technologies. **Polymer reviews**, [S.l.], v. 49, p. 291-314, 2009. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/15583720903288914>>. Acesso em: 3 fev. 2019.

GOLFMAN, Y. **Hybrid Anisotropic Materials for Structural Aviation Parts**. Boca Raton: CRC Press, 2016. ISBN: 9780429106200

GONG, J.; YANG, F.; SHAO, Q.; HE, X.; ZHANG, X.; LIU, S.; TANG, L.; DENG, Y. Microwave absorption performance of methylimidazolium ionic liquids: towards novel

ultra-wideband metamaterial absorbers. **RSC Advances**, [S.l.], v.7, n.67, p.41980, 2017. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ra/c7ra06709g#!divAbstract>> Acesso em 23 abr. 2019.

HAM, Y.R.; KIM, S.H; ET. AL.. A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin. July 2010 **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.l.], v.16, n.4, p.556-559. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X10001486>> Acesso em 11 jun. 2019.

HAMERSKI, L.; REZENDE, M.J.C.; SILVA, B.V. A Química e as cores. **Revista Virtual de Química**, [S.l.], v.5, n.3, 2013. Disponível em: < > Acesso em: 23 Jan. 2019. Disponível em: Acesso em 11 jun. 2019.

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**. [S.l.], v. 15, p.11696-11703, 2013. Disponível em: <<http://rvq.sbg.org.br/imagebank/pdf/v7n4a27.pdf>> Acesso em 11 jun. 2019.

HORVÁTH, A.; SKODA-FÖLDES, R.; MAHÓ, S.; BERENTE, Z.; KOLLÁR, L. Facile ring opening of 2,3-epoxy-steroids with aromatic amines in ionic liquid. **Steroids**, [S.l.], v.71, p.706-711, 2006. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16750547>> Acesso em 11 jun. 2019.

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**, [S.l.], v. 3, p. 40-47, 2013. Disponível em: <<http://m.scirp.org/papers/30722>> Acesso em 11 jun. 2019.

JISOVA, V. Curing mechanism of epoxides by imidazoles. **Journal of Applied Polymer Sciences**, [S.l.], v.34, p.2547-2558, 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.1987.070340718>> Acesso em 11 jun. 2019.

KUBISA, P. Ionic Liquids as solvents for polymerization process – Progress and challenges. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 34, p.1333-1347, 2009. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/download/pdf/13719>>. Acesso em: 27 set. 2017.

KOWALCZYK, K.; Szychaj, T. Ionic liquids as convenient latent hardeners of epoxy resins. **Polimery-Warsaw**, [S.l.], v. 48, n.11, p.833-835, 2003. Disponível em: <<http://en.www.ichp.pl/attach.php?id=2008>> Acesso em 11 jun. 2019.

LYU, Q.; YAN, H.; LI, L.; CHEN, Z.; YAO, H.; NIE, H. Imidazolium Ionic Liquid Modified Graphene Oxide: As a Reinforcing Filler and Catalyst in Epoxy Resin.

Polymers, [S.I.], v.9, n.9, 447; 2017. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/9/9/447/pdf-vor>>. Acesso em 11 jun. 2019.

MA, P-C.; LIU, M.Y.; ZHANG, H.; WANG, S.Q.; WANG, R.; WANG, K. Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black. **ACS Applied Materials Interfaces**, [S.I.], v.1, n.5, p.1090, 2009. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am9000503>> Acesso em 11 jun. 2019.

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 and Engineering Chemistry**. [S.I.], v.51, n.14, p.5197-5206, 2012. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie202321j>> Acesso em 11 jun. 2019.

MAKA, H.; SPYCHAJ, T.; ZENKER, M. High performance epoxy composites cured with ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [S.I.], v. 31, p.192-198, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X15003020>> Acesso em 5 mai.2018

MARTIN-GALLEGO, M.; BERNAL, M.M., HERNANDEZ, M.; VERDEJO, R.; LOPEZ-MANCHADO M,A. Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites. **European Polymer Journal**, [S.I.], v.49, n.6, p.1347, 2013. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305713001110>> Acesso em 11 jun. 2019.

MATEJKA, L.; LOVY, J.; POKORNI, S.; BOUCHAL, K; DUSEK, K. Curing epoxy resins with anhydrides. Model reactions and reaction mechanism. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition** [S.I.], v.21, n.10, P. 2873-2885, 1983. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.1983.170211003>> Acesso em: 23 jun. 2018

MCDANEL, W. M.; COWAN, M. G.; CARLISLE, T. K; SWANSON, A. K.; NOBLE, R.D.; GIN, D. L. Cross-linked ionic resins and gels from epoxide-functionalized imidazolium ionic liquid monomers, **Polymer**, [S.I.], v.55, p.3305–3313, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114003516>> Acesso em 05 fev. 2018.

MIGILORINI, M.V., DONATO, R. K., BENVEGNÚ, M. A., DUPONT, J., GONÇALVES, R. S., SCHREKKER, H. S. Imidazolium ionic liquid–water mixtures: The formation of a new species that inhibits the electrocatalytical charge transfer processes on a platinum surface. **Catalysis Communication**, [S.I.], v.9, p. 971-975. 2008. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736707004232> > Acesso em 11 jun. 2019.

NORA, N.D. Capítulo 18 – Materiais Dielétricos. In:_____. **Apostila de Materiais Elétricos**. Foz do Iguaçu: Unioeste, LAMAT, p.501-556, 2010.

NAIDEK, N. **Desenvolvimento de nanocompósitos entre derivados de grafeno/nanotubos de carbono e polímeros condutores: funcionalização direcionada**. 2018. 164 f. Tese (Doutorado). Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

NGUYEN, T.K.L; LIVI, S.; PRUVOST, S.; SOARES, B.G.; DUCHET-RUMEAU, J. Ionic Liquids as Reactive Additives for the Preparation and Modification of Epoxy Networks. **Journal of Polymer Sciences Part A: Polymer Chemistry**, [S.I.], v.1, p.1-14, 2014. Disponível em:< <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.27420>> Acesso em 11 jun. 2019.

NGUYEN, T. K. L.; LIVI, S.; SOARES, B. G.; PRUVOST, S.; DUCHET-RUMENAU, J.; GERARD, J. F. Ionic liquids: A New Route for the Design of Epoxy Networks. **ACS Sustainable Chemical Engineering**, [S.I.], v. 4, p.481-490, 2016. Disponível em:< <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.5b00953> > Acesso em 11 jun. 2019.

OGASAWARA, T.; HIRANO, Y.; YOSHIMURA, A. Coupled thermal-electrical analysis for carbon fiber/epoxy composites exposed to simulated lightning current. **Composites Part A**, [S.I.], v.41, p.973-981, 2010. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X10001016> > Acesso em 11 jun. 2019.

OOI, S.K.; COOK, W.D.; SIMON, G.P.; SUCH, C.H. DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents, **Polymer**, [S.I.], v. 41, n. 10, p. 3639-3649, 2000. Disponível em:<[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00600-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00600-X)> Acesso em: 05 set. 2018.

PARK, W.H.; LEE, J.K.; KWON, K.J. Cure behavior of an epoxy-anhydride-imidazole system. **Polymer Journal**. [S.I.], v.28, p.407-411, 2014. Disponível em:< <https://www.nature.com/articles/pj199671> > Acesso em 11 jun. 2019.

PASCAUT, J.P. SAUTEREAU, H.; VERDU, J.; WILLIAMS, R. J. J. **Thermosetting Polymers**, New York: Marcel Deker, 2002.

PEREIRA, E.L. **Líquido iônico como agente de dispersão de nanotubos de carbono em resina epoxídica**. 87 f. 2014. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Polímeros, 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 imidazoliumbased ionic liquid. **Journal of Applied Polymer Science**, Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.43976>>, Acesso em 11 jun. 2019.

PETRIE, E. M. **Epoxy adhesive formulations**. Mc Graw Hill, New York, 2006. Disponível em: . Acesso em: 05 set. 2016.

PRASAD, K.E.; DAS, B.; MAITRA, U., RAMAMURTY, U.; RAO, C.N. R. Extraordinary synergy in the mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with 2 nanocarbons. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [S.I.], v. 106, n.32, p.13186, 2009. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19651605>> Acesso em: 5 dez 2018.

RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. Ionic liquids: New generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.], v.91, n.12, p. 3371-3382, 2006. Disponível em: <[10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.012](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.012)> Acesso em 11 jun. 2019.

RAHMATHULLAH, M.A.M.; JEYARAJASINGAM, A.; MERRITT, B.; VAN LANDINGHAM M.; MCKNIGHT, S.H.; PALMESE, G.R. Room temperature ionic liquids as thermally latent initiators for polymerization of epoxy resins. **Macromolecules**, [S.I.], v.42, p.3219-3221, 2009. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma802669k>> Acesso em 11 jun. 2019.

RAY, B. C. Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. **Journal of Colloids and Interface Sciences**, [S.I.], v.298, p.111-117, 2006. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16386268>> Acesso em 11 jun. 2019.

RATNA, D. **Handbook of Thermoset Resins**, Smithers Rapra, Shawbury, UK, 2009

RICCIARDI, F; Romanchick, W. A.; Joullié, M. M. Mechanism of imidazole catalysis in the curing of epoxy resins. **J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.** [S.I.], v.2, p.1475-1490, 1983. Disponível em: <[10.1002/pol.1983.170210520](https://doi.org/10.1002/pol.1983.170210520)> Acesso em 11 jun. 2019.

ROHINI, R.; BOSE, S. Extraordinary Improvement in Mechanical Properties and Absorption-Driven Microwave Shielding through Epoxy-Grafted Graphene "Interconnects". **ACS Omega**, [S.I.], v.3, p.3200-3210, 2018. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.7b01997>> Acesso em 11 jun. 2019.

SAEB, M.R.; BAKHSHANDEH, E.; KHONAKDAR, H.A. MÄDER, E.; SCHEFFLER, C.; HEINRICH, G. Cure Kinetics of Epoxy Nanocomposites Affected by MWCNTs Functionalization: A Review. **The Scientific World Journal**, [S.I.], p.1-14, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2013/703708>> Acesso em 23 jul. 2018

SANES, J.; SAURIN, N.; CARRION, F. J.; OJADOS, G.; BERMUDEZ, M. D. Synergy between single-walled carbon nanotubes and ionic liquid in epoxy resin nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**. [S.l.], v.105, p.149-159, 2016. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836816306795>> Acesso em 11 jun. 2019.

SAURIN, N.; SANES, J.; BERMUDEZ, M.D. Self-Healing of Abrasion Damage in Epoxy Resin–Ionic Liquid Nanocomposites. **Tribology Letters**. [S.l.], v.58, n.1, p.133-142, 2015. Disponível em:< <https://link.springer.com/article/10.1007/s11249-015-0490-9>> Acesso em 11 jun. 2019.

SCOTT, M. P.; BRAZEL, C. S.; BENTON, M. G.; MAYS, J. W.; HOLBREY, J. D.; ROGERS, R. D. Application of ionic liquids as plasticizers for poly(methyl methacrylate). **Chemical Communications**, [S.l.], v.13, p.1370–1371, 2002. Disponível em:

<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2002/cc/b204316p#!divAbstract>> Acesso em: 16 set 2018.

SELVAM, K.P.; A L HIMAJA, A.L.; SINGH, S.P. Carbon-allotropes: Synthesis methods, applications and future perspectives. **Carbon letters**, v.15, n.4, p.219-237, 2014. DOI: 10.5714/CL.2014.15.4.219. Disponível em:< http://www.carbonlett.org/PublishedPaper/topic_abstract.asp?idx=483> Acesso em 11 jun. 2019.

SHEN, J.; HUANG, W.; WU, L.; HU, Y.; YE, M. Thermo-physical properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Composites A**, [S.l.], v. 38, n. 5, p. 1331–1336, 2007. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.10.012>> Acesso em 11 jun. 2019.

SHEN, J.; HUANG, W.; WU, L.; HU, Y.; YE, M. The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites. **Composites Science and Technology**, [S.l.], v.67, n.15-16, p. 3041–3050, 2007. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353807001777>> Acesso em 11 jun. 2019.

SHIN, M.J.; SHIN, Y.J.; SHIN, J.S. Latent imidazole curing agents by microencapsulation with copolymers, **Particulate Science and Technology**, [S.l.], v.36, n.1, p.112-116, 2018. Disponível em: <[10.1080/02726351.2016.1226224](https://doi.org/10.1080/02726351.2016.1226224)> Acesso em 11 jun. 2019.

SILVA, A. A.; LIVI, S.; NETTO, D.B.; SOARES, B.G.; DUCHET, J.; GÉRARD, J.F. New epoxy systems based on ionic liquid. **Polymer**, [S.l.], v. 54, n. 8, p.2123-2129, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.02.021>> Acesso em: 12 jun. 2018.

TANG, J.;RADOSZ, M.; SHEN, Y. Poly(ionic liquid)s as Optically Transparent Microwave-Absorbing Materials. **Macromolecules**. [S.l.], v.41, n.2, p.493-496, 2008. Disponível em: Acesso em 11 jun. 2019.

THOMASSIN, J. M. Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials. **Materials Science and Engineering: R**, [S.l.], v. 74, n. 7, p.211-232, jul. 2013. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2013.06.001>>. Acesso em 11 jun. 2019.

URENA-BENAVIDES, E.E.; KAYATIN MJ, DAVIS VA. Dispersion and rheology of multiwalled carbon nanotubes in unsaturated polyester resin. **Macromolecules**, v.46, n.4, p.1642, 2013. Disponível em:< <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma071762i>> Acesso em 11 jun. 2019.

VYGODSKII, Y. S.; LOZINSKAYA, E. I.; SHAPLOV, A. S.; LYSSENKO, K. A.; ANTIPIN, M. Y. Implementation of Ionic Liquids as activating media for polycondensation process. **Polymer**, [S.l.], v. 45, p. 5031– 5045, 2004. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104005129>> Acesso em: 5 mar. 2017.

WU, J.; CHUNG, D. D. L. Increasing the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fiber polymer–matrix composite by using activated carbon fibers. **Carbon**, [S.l.], v.40, n.3, p.445-447, 2002. Disponível em:<> Acesso em 11 jun. 2019.

XIE, H.; LIU, B.; YUAN, Z.; SHEN, J.; CHENG, R. Cure kinetics of carbon nanotube/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimetry. **Journal of Polymer Science B**, [S.l.], v. 42, n. 20, p. 3701–3712, 2004. Disponível em:< <https://www.semanticscholar.org/paper/Increasing-the-electromagnetic-interference-of-by-Wu-Chung/eaaf0e2e674aa9f08a2ed273b080b9c2dea1822e>> Acesso em 11 jun. 2019.

YADAV, J.S.; REDDY, B.V.S.; BASAK, A.K.; NARSAIAH, A.V. [Bmim]BF₄ ionic liquid: a novel reaction medium for the synthesis of β -amino alcohols. **Tetrahedron Letters**, [S.l.], v.44, p.1047-1050, 2003. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040403902027351>> Acesso em 11 jun. 2019.

YANG, S-Y.; LIN, W-N; HUANG, Y-L.; TIEN, H-W.; WANG, J-Y.; MA, C-C. M. ET. AL.. Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. **Carbon**, [S.l.], v.49, n.3, p.793, 2011. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310007244>> Acesso em 11 jun. 2019.

YIN, Y.; LIU, M.; WEI, W.; ZHENG, C.; GAO, J.; ZHANG, W.; ZHENG, C.; DENG, P.; XING, Y. DGEBA/imidazolium ionic liquid systems: the influence of anions on the reactivity and properties of epoxy systems. **Journal of Adhesion Science**

Technology. [S.l.], v.32,n.10, p.1114-1127, 2003. Disponível em:<<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01694243.2017.1402402>> Acesso em 11 jun. 2019.

YU, A.; RAMESH, P.; SUN, X.; BEKYAROVA, E.; ITKIS, M.E.; HADDON, R.C. Enhanced thermal conductivity in a hybrid grafite nanoplatelet – carbon nanotube filler for epoxy composites. **Advanced Materials**, [S.l.], v.20, n.24, p.4740, 2008. Disponível em:< <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200800401>> Acesso em 11 jun. 2019.

YUE, L.; PIRCHERAGHI, G.; MONEMIAN, S.A.; MANAS-ZLOCZOWER, I. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets – Dispersion and synergy effects. **Carbon** [S.l.], v.7, n.8, p.268-278, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.003>> Acesso em 11 fev. 2018.

ZAROUSHANI, V.; KHAVANIN, A.; MORTAZAVI, S.B.; JAFARI A.J. Efficacy of Net Epoxy Resin for Electromagnetic Shielding in X-Band Frequency Range. **Health Scope**, [S.l.], v.5, n.3, e30203, 2016. Disponível em: <<http://jhealthscope.com/en/articles/20140.html>> Acesso em 04 fev. 2019

ZHANG, X.; ALLOUL, O.; HE, Q.; ZHU, J.; VERDE, M.J.; LI, Y. Strengthened magnetic epoxy nanocomposites with protruding nanoparticles on the graphene nanosheets. **Polymer**, [S.l.], v.54, n.14, p.3594, 2013. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386113004126> > Acesso em 11 jun. 2019.

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**, [S.l.], v.618, p.18-25, 2015. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603115003639>> Acesso em 11 jun. 2019.

ZHOU, T.; WANG, X.; ZHU, H.; WANG, T. Influence of carboxylic functionalization of MWCNTs on the thermal properties of MWCNTs/DGEBA/EMI-2,4 nanocomposites. **Composites A**, [S.l.], v. 40, n.11, p.1792–1797, 2009. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X09002565>> Acesso em 11 jun. 2019.

APÊNDICE A – RESULTADOS ADICIONAIS

Figura A 1. Espectros de FTIR de DGEBA e LI bmim.BF₄ utilizados

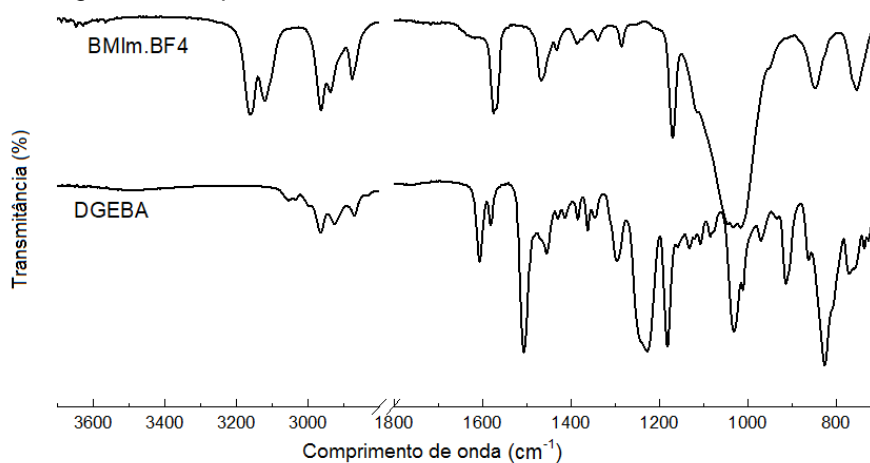
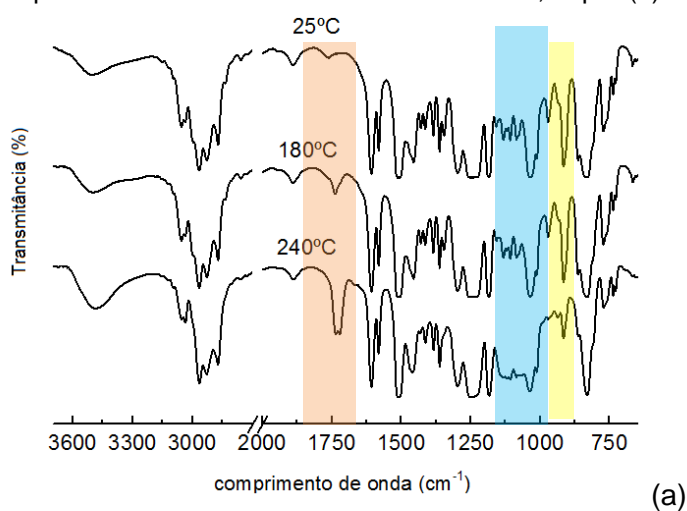
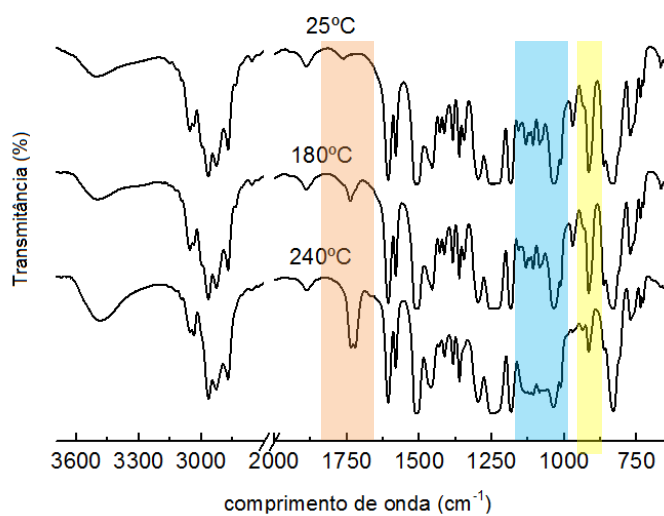


Figura A 2. Espectros de FTIR durante a cura de RE/LI 1,25 phr (a) e 2,5 phr (b)



(a)



(b)

Figura A 3. Espectros FTIR na cura de RE/MTHPA (a), RE/LI/MTHPA 1,25 (b) e 2,5 phr (c)

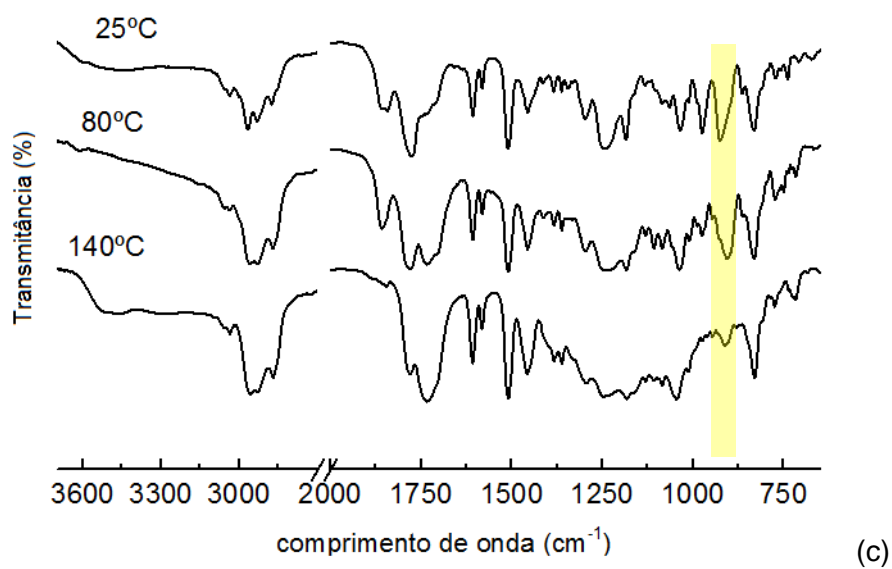
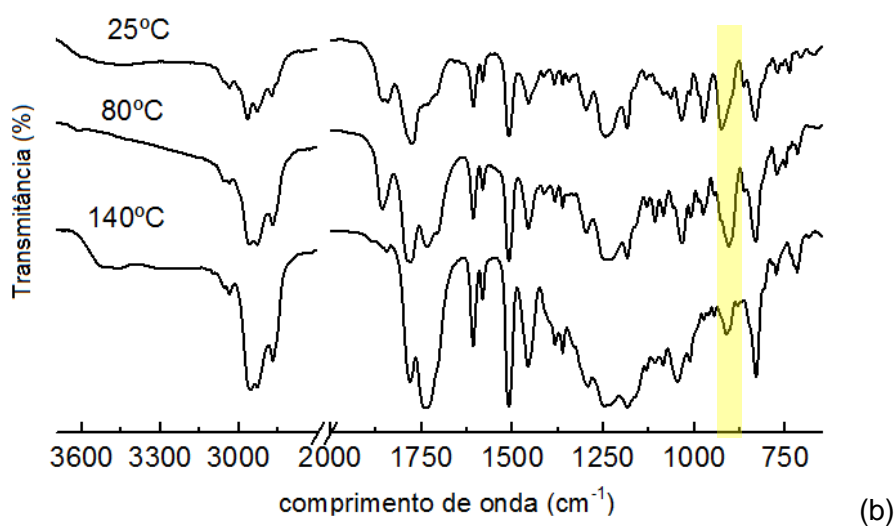
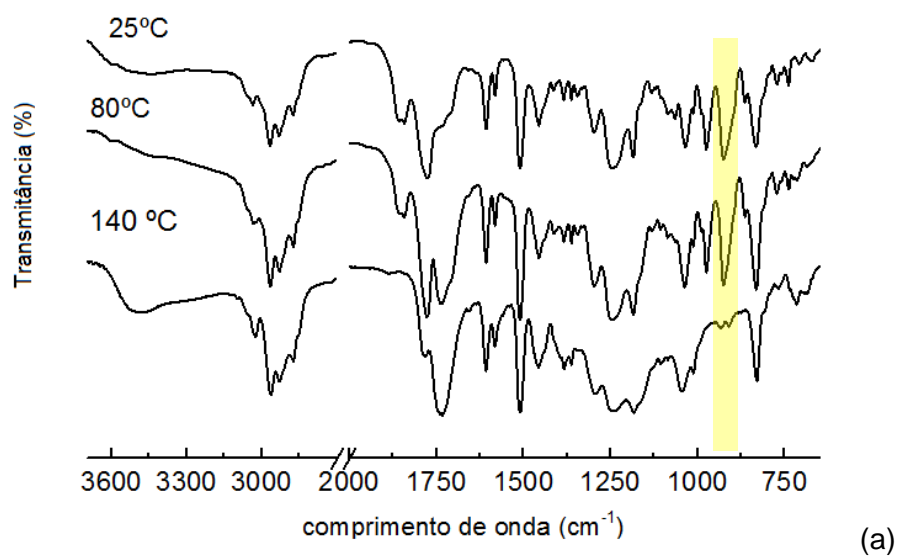
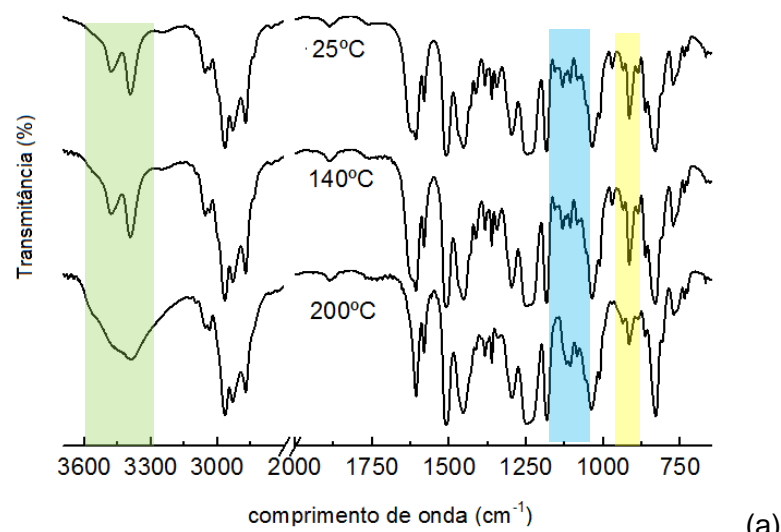
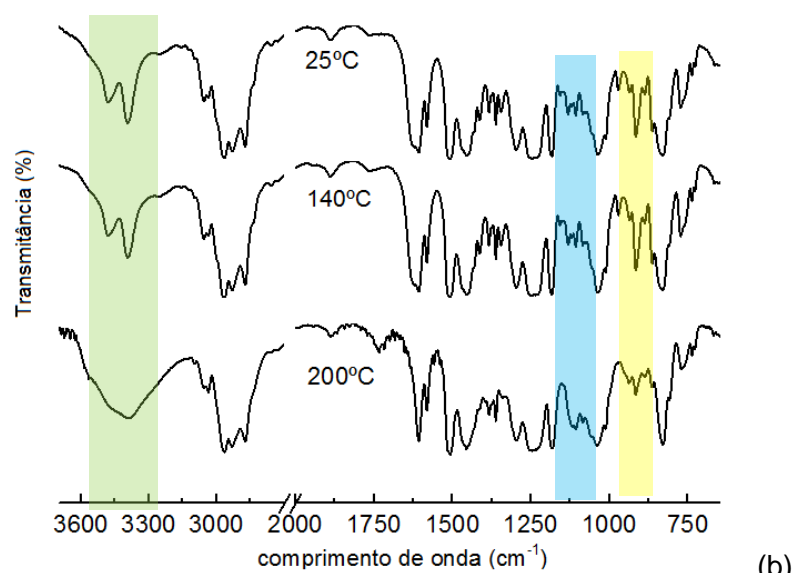


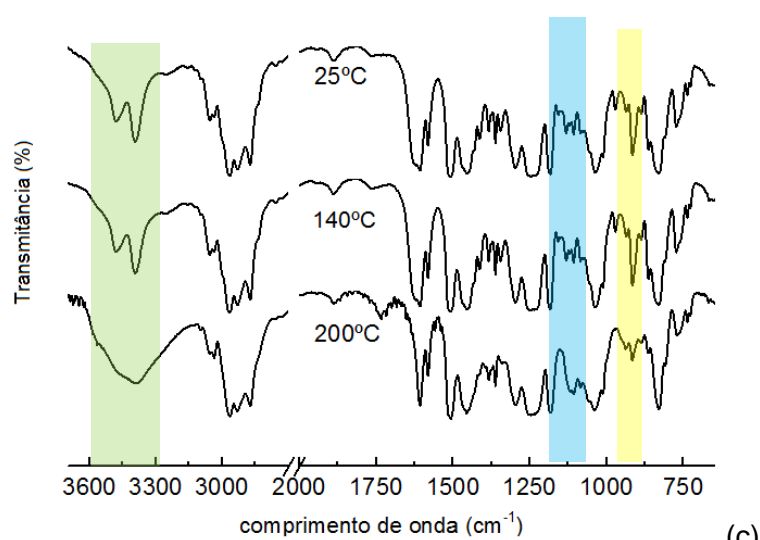
Figura A 4. Espectros FTIR na cura de RE/MCDEA (a), RE/LI/MCDEA 1,25 (b) e 2,5 phr (c)



(a)



(b)



(c)

Figura A 5. Ensaio de varredura de deformação, a 10 Hz, das dispersões de RE e nanocompósitos antes da cura.

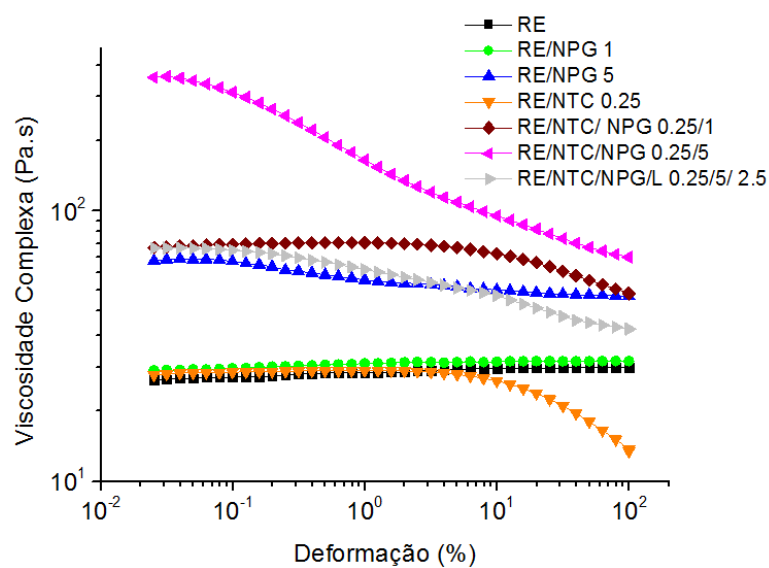
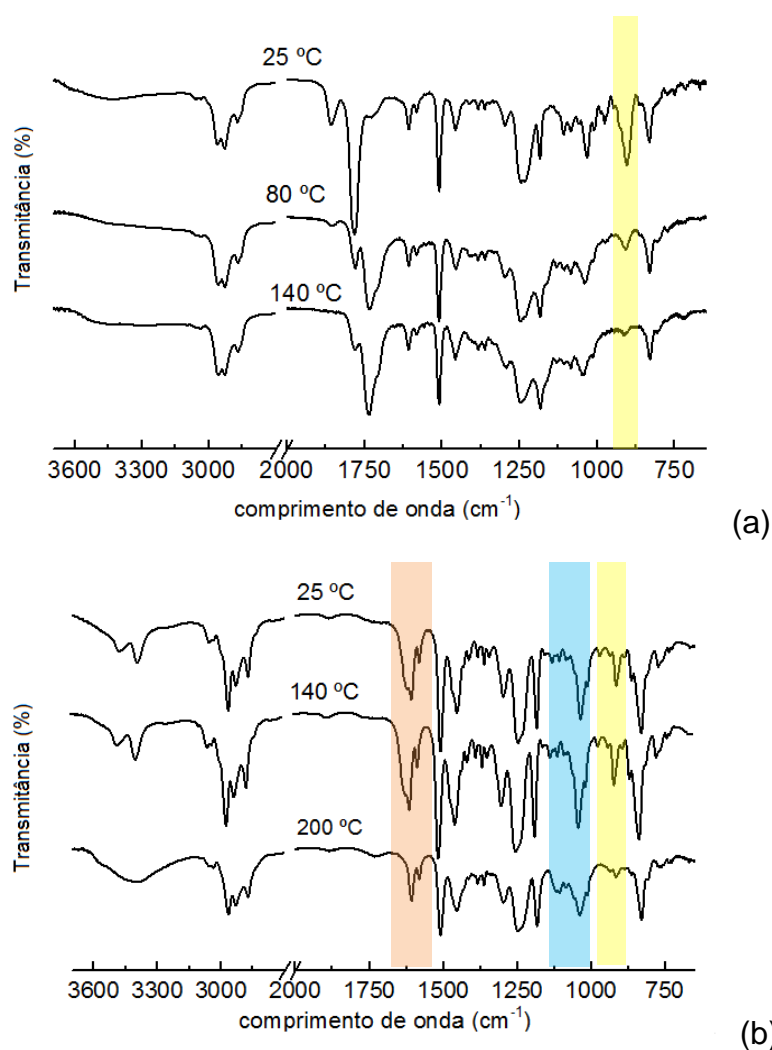


Figura A 6. Espectros de FTIR cura de RE/NTC/NPG/LI 2,5 phr com MTHPA (a) e MCDEA (b)



APÊNDICE B – PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO DOUTORADO

CARVALHO, Anna Paula; SANTOS, Danielle Ferreira; SOARES, Bluma Guenther. Epoxy/imidazolium-based ionic liquid systems: The effect of the hardener on the curing behavior, thermal stability and microwave absorbing properties. *Journal of Applied Polymer Science*.

OUTRAS PUBLICAÇÕES GERADAS DURANTE O PERÍODO

CARVALHO, A.P.; **PONTES**, K.P., **SANTOS**, D.F., **SIRQUEIRA**, A.S., **SOARES**, B.G. Effects of Rotor Speed on Peroxide/Bismaleimide Cured Polypropylene/Nitrile Rubber Thermoplastic Vulcanizates (TPVs). *Materials Research*, v.21, p.1-10, 2018. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/mr/v21n5/1516-1439-mr-21-05-e20180202.pdf>> Acesso em 12 jun. 2019

SANTOS, D. F.; **CARVALHO**, A. P. A.; **SOARES**, B. G.; **BORGES**, L. M. S. A. Estudo do comportamento adesivo de nanocompósitos à base de resina epoxídica e nanotubos de carbono aplicando validação numérica. *Revista de Ciência, Tecnologia e Inovação*, v.3, n. 5, p.25-32, 2019. Disponível em: <<http://www.revista.unifeso.edu.br/index.php/revistacienciatecnologiainovacao/article/view/1543>> Acesso em 12 jun. 2019

CARVALHO, A.P.; **SOARES**, B.G.; **LIVI**, S. Organically modified silica (ORMOSIL) bearing imidazolium-based ionic liquid prepared by hydrolysis/co-condensation of silane precursors: synthesis, characterization and use in epoxy networks. *European Polymer Journal*, 83, pp.311-322, 2016. Disponível em: Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430571630578X>> Acesso em 12 jun. 2019

CARVALHO, A.P; **SIRQUEIRA**, A.S. Effect of compatibilization in situ on PA/SEBS blends. *Polímeros*, v.26, p.123-128, 2016. Disponível em: Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282016000200123> Acesso em 12 jun. 2019

MAGIOLI, M. C.; **CARVALHO**, A.P.A.; **SIRQUEIRA**, A. S. Cinética de Borracha Nitrílica Carboxilada. *Acta Scientiae et Technicae*, v.2, n.1, 2015. Disponível em: Disponível em <<https://doi.galoa.com.br/doi/10.17648/uezo-ast-v2i2.78>> Acesso em 12 jun. 2019

APÊNDICE C – CONGRESSOS

- Apresentação de trabalhos em congressos





Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
04 a 08 de Novembro de 2018 - Foz do Iguaçu - PR - Brasil

CERTIFICADO

IV11-001

Certificamos que o trabalho **Estudo do processo de cura e propriedades térmicas de sistemas epóxi-BMI-BF4 com anidrido e epóxi-amina aromática: efeito catalítico de líquido iônico imidazólico**, de autoria Soares, B.; Carvalho, A.P.A.; Dos Santos, D.F. foi apresentado por **Anna Paula Azevedo Carvalho** no 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23 CBECIMAT) no período de 04 a 08 de Novembro de 2018, em Foz do Iguaçu - PR - Brasil



Luiz G. V. Ramalho
Luiz G. V. Ramalho



Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
04 a 08 de Novembro de 2018 - Foz do Iguaçu - PR - Brasil

CERTIFICADO

IV32-005

Certificamos que o trabalho **Estudo das propriedades dinâmico-mecânicas, reológicas e condutora do líquido dietilfosfato de tributíla (etil) -fosfônio atuando como agente de cura em nanocompósitos de resina epóxi e nanotubos de carbono**, de autoria Dos Santos, D.F.; Soares, B.G.; Carvalho, A.P.A. foi apresentado por **Anna Paula Azevedo Carvalho** no 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23 CBECIMAT) no período de 04 a 08 de Novembro de 2018, em Foz do Iguaçu - PR - Brasil



Luiz G. V. Ramalho
Luiz G. V. Ramalho

- Palestra proferida em Congresso

