

## CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE COMPÓSITOS DE EPÓXI, ARGILA E NANOTUBOS DE CARBONO

Tarcísio S. Sene<sup>1</sup>, Thyago Kock<sup>1</sup>, Luíz A. F. Coelho<sup>1\*</sup>, Daniela Becker<sup>1</sup>

*1 – Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, Centro de Ciências Tecnológicas – Joinville – SC –*

*\*coelhoalaf@gmail.com*

**Resumo:** Uma matriz de epóxi DGEBA foi utilizada com intuito de se obter um material nanocompósito, através da dispersão de dois tipos diferentes de argila montmorilonita (uma natural e outra modificada com sais de amônio) e nanotubos de carbono (NTC), via mistura mecânica seguida de sonificação. Foram realizadas caracterizações mecânicas, calorimetria diferencial exploratória (DSC), difração de raios-X de alto ângulo (WXRd) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A adição de NTC e de argila modificada favorecem o aumento de módulo elástico da matriz epóxi, podendo presumir um efeito sinérgico entre NTC e ambas as argilas. Imagens de MEV da fratura demonstram a diferença de área superficial de fratura e presença de aglomerados entre as composições, possibilitando uma correlação com os módulos elásticos. Difractogramas de raios-X a partir de  $2\theta = 5^\circ$  não detectaram os picos das amostras com argila modificada, porém é possível afirmar que os plateletes de argila modificada formam uma estrutura com menor organização do que a estrutura da argila natural em epóxi.

**Palavras-chave:** *nanocompósitos, epóxi, argila, organoargila, nanotubos de carbono*

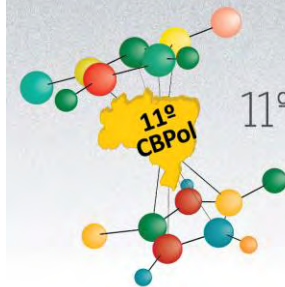
### *Characterization and analysis of epoxy/clay/carbon nanotubes composites*

**Abstract:** An DGEBA epoxy matrix was used aiming to achieve a nanocomposite material, through the dispersion of two different montmorillonite clays (as natural and another one modified with ammonium salts) and carbon nanotubes (CNT) via mechanical stirring followed by sonication. In this work the following characterization were performed: mechanical characterization, differential scanning calorimetry (DSC), wide angle X-ray diffraction (WXRd) and scanning electron microscopy (SEM). The addition of CNT and modified clays promoted the increase of modulus of the epoxy matrix, and a synergistic effect between CNT and both clays could be presumed. SEM images of the fracture surface show the difference between the fracture surface area and the presence of clusters among the samples, allowing a correlation with the modulus of elasticity. X-ray diffractograms from  $2\theta = 5^\circ$  showed no peaks for modified clay samples, however it's possible to affirm that modified clay platelets are forming a less organized structure compared to the structure of the clay as natural in epoxy.

**Keywords:** *nanocomposites, epoxy, clay, organoclay, carbon nanotubes*

### **Introdução**

Em materiais nanocompósitos de matrizes poliméricas com reforço de argila geralmente são observadas melhorias em propriedades mecânicas, estabilidade térmica, permeabilidade de gases e retardo do avanço de chamas [1,2,3]. O grau de desempenho obtido é proporcional ao estado de dispersão da argila na matriz polimérica, possibilitando a geração de grande área superficial de contato matriz-reforço [4]. A dispersão de argila em uma matriz polimérica resulta na formação de três tipos de estruturas: convencional (a matriz e os agregados de camadas de silicatos estão separados em regiões distintas, sem penetração de moléculas poliméricas entre as galerias), intercalada (a penetração de moléculas poliméricas nas galerias aumenta o espaçamento entre camadas) ou esfoliada (penetração de moléculas poliméricas nas galerias e um grande



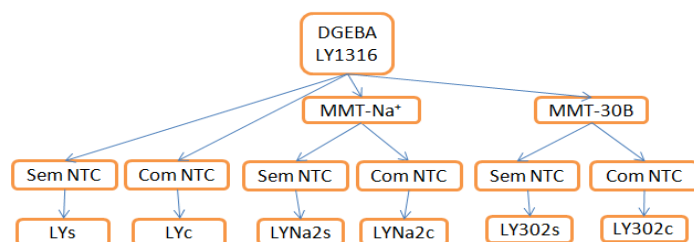
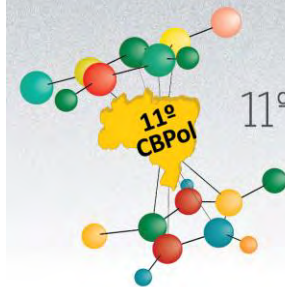
distanciamento entre camadas) [5,6]. As argilas mais utilizadas como nanoreforços em epóxi têm sua superfície recoberta por moléculas orgânicas, formando a classe das “organoargilas”. A inserção das moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos  $d_{001}$  da argila e alteram sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica, de modo a reduzir a energia superficial entre a matriz orgânica e a argila, favorecendo a penetração de moléculas poliméricas nas galerias, aumentando o distanciamento interplanar. [7].

Aplicações que envolvam concentração indesejada de cargas elétricas superficiais (como em uma fuselagem de avião, por exemplo) requerem o uso de materiais superficialmente condutivos. NTC apresentam propriedades únicas aliando baixa densidade, alto módulo elástico, alta razão de aspecto e caráter elétrico condutivo [8]. Liu e Grunlan observaram um limiar de percolação de 0,05% m/m para a estrutura de NTC em epóxi de Bisfenol-F [9] e De Vivo et al demonstrou um limiar abaixo de 0,1% m/m para o epóxi DGEBA se tornar condutivo[10]. Há estudos do efeito sinérgico entre NTC e a argila montmorilonita, evidenciando que para as concentrações de NTC estudadas (0.01-0.1%p), a adição de argila efetivamente melhorou a dispersão de NTC na matriz de epóxi [9,11].

Neste trabalho foi utilizado um teor fixo de NTC e foram adicionados dois tipos de argila montmorilonita: uma natural e outra modificada com sais de amônio ternário, em uma matriz de epóxi DGEBA. As amostras foram submetidas a ensaios de flexão, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (XRD), e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

## Experimental

Utilizou-se uma resina epóxi DGEBA LY1316 (Huntsman Araldite<sup>®</sup>), com endurecedor de trietilenotetramina (TETA) HY1208 (mesmo fornecedor). Foram utilizados como nanoreforços dois tipos de argilas montmorilonita da empresa *Southern Clay*: natural (MMT- $\text{Na}^+$ ), com espaçamento interplanar de 11,7Å, e Cloisite 30B (MMT-30B), com espaçamento interplanar de 18,5Å (ambas de acordo com fornecedor), e NTC categoria TNIM4 da empresa *Chengdu Organic Chemicals Co.*, no teor fixo de 0,1% m/m em relação à resina. Ambas as argilas (MMT- $\text{Na}^+$  e MMT-30B) foram utilizadas em teores de 2% m/m de resina, sendo previamente secas em estufa à 60°C por 48 horas. Os desaerantes utilizados foram da *BYK Chemicals*: A500 e A560. A relação de amostras e respectivas notações usadas neste trabalho estão representadas na Fig. 1.

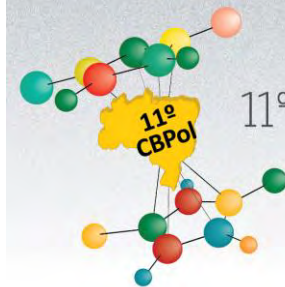


**Fig. 1. Relação de composições e nomenclatura de amostras.**

Os nanoreforços foram adicionados em um becker com 100 gramas de epóxi DGEBA e foram misturadas com bastão de vidro por aproximadamente 2 minutos. Em seguida, a mistura foi sonificada por 30 minutos a 25% de amplitude, no equipamento VCX 750 (Sonics). Após a ambientação de temperatura da mistura sonificada foram adicionados os dois desaerantes em frações de 0,3%/m/m (A500) e 0,5%/m/m (A560), e submeteu-se todo o sistema à degaseificação por 40 minutos. Em todos os casos foram adicionados 13%/m/m de endurecedor em resina e levado à agitação mecânica de 200 RPM por 3 minutos. As curas foram realizadas em temperatura ambiente e ensaiadas em no mínimo sete dias após o início de cura. Ensaio de flexão em três pontos foram realizados de acordo com a norma ASTM D790 - 10. Amostras de MEV foram preparadas por fratura criogênica e recobertas com ouro. As imagens de MEV foram obtidas pelo equipamento Shimadzu EDX-550. As amostras foram submetidas a análises de DSC através de um equipamento NETZCH STA 449C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, com primeiro aquecimento até 200°C e segundo aquecimento até 300°C. Análises de XRD foram realizadas no equipamento Shimadzu XRD 6000, com taxa de varredura de 2°/min, na faixa de 2 $\Theta$  de 5 – 40°.

## Resultados e Discussão

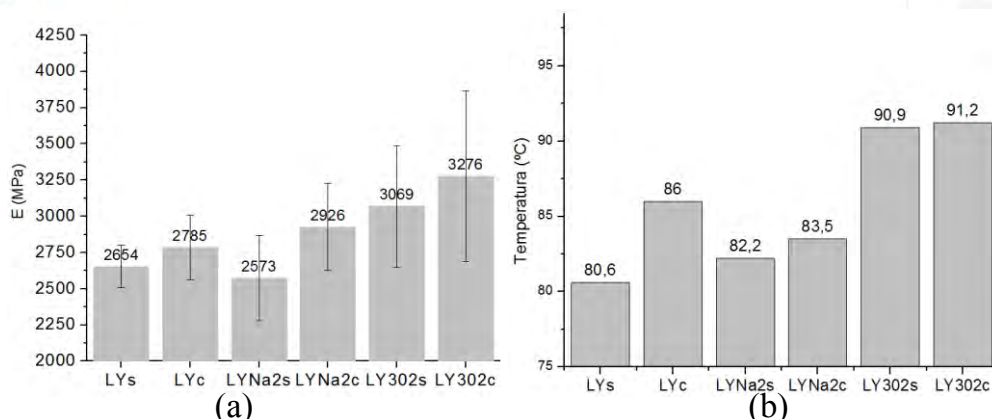
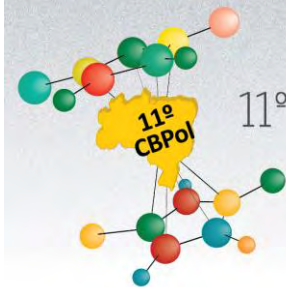
Os módulos tangenciais de elasticidade de cada curva de ensaio de flexão estão exibidos na Fig. 2 (a). A amostra LYc apresenta maior módulo elástico possivelmente devido a formação de uma região de interfase, onde as atrações do tipo  $\pi$ - $\pi$  *stacking* entre as estruturas aromáticas dos NTC e da matriz epoxídica retardam a dinâmica do sistema [12]. A argila MMT-Na<sup>+</sup> pode ter afetado a densidade de ligações cruzadas, já que esta exibe a tendência de segregar na matriz na forma de aglomerados [13], causando rompimento da estrutura em rede [12]. A adição de argila MMT-30B favoreceu o aumento da rigidez do material. É sugerido que haja reação de reticulação entre os grupos epóxi da matriz e hidroxilas dos sais de amônio localizados na superfície da argila modificada [1], formando uma região de interfase que restringe a dinâmica do sistema [12]. É possível verificar uma tendência a um efeito sinérgico entre os NTC e ambas as argilas (amostras



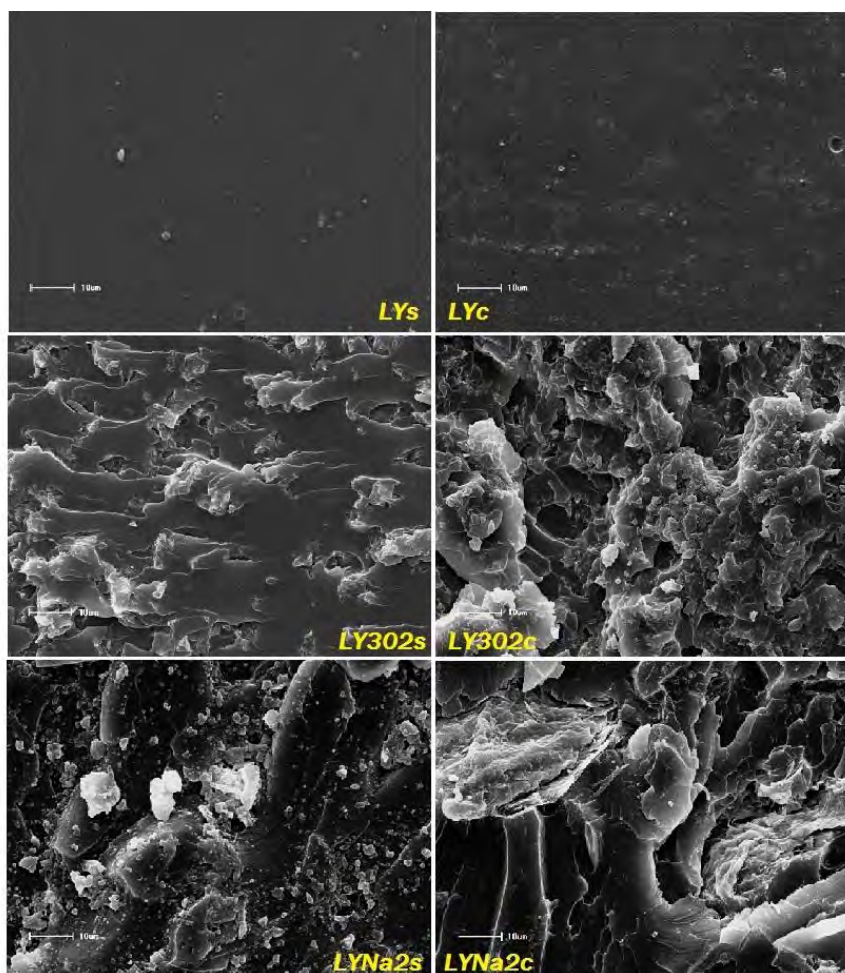
LYNa2c e LY302c), contribuindo para a elevação do módulo elástico. A causa desta sinergia ainda é discutida, porém pode estar relacionada com o auxílio à formação de uma rede de percolação de NTC com a adição de argila, reduzindo o tamanho dos aglomerados de NTC, propiciando o surgimento de maior área interfacial para transferência de tensões [9,11], ou ocorrendo movimentos de arranjo cooperativo próximo a superfície das nanopartículas com cadeias poliméricas [12].

Inicialmente é possível verificar na Fig. 2(b) o aumento da Tg com a adição de NTC (amostra LYc), com provável causa nas atrações do tipo  $\pi$ - $\pi$  *stacking* entre as estruturas aromáticas dos NTC e do epóxi [12]. Chen et al [14] sugere que a formação de uma rede de percolação de NTC tem efeito de confinamento da dinâmica da rede, aumentando Tg. Já a amostra com somente 2%*m/m* de argila MMT-Na<sup>+</sup> (LYNa2s) apresentou menor incremento na Tg do que em relação à adição de 0,1%*m/m* NTC, provavelmente devido a uma combinação dos mecanismos: (1) redução da condutividade térmica da amostra com a adição da MMT-Na<sup>+</sup>, impedindo a cura completa da amostra nas regiões próximas à argila; (2) redução da densidade de ligações cruzadas na interface devido a impedimentos estéricos ou segregação de um dos componentes reativos na interface, alterando localmente a relação estequiométrica ótima de epóxi/TETA; (3) interações atrativas não pronunciáveis entre a MMT-Na<sup>+</sup> e a matriz de epóxi[12]. A amostra LYNa2c apresentou leve aumento de Tg. Já o nanocompósito com argila MMT-30B (LY302s) apresentou grande aumento de Tg, e há relatos de que a formação de significativas regiões de interfase entre as nanocargas e a matriz restringem a mobilidade do sistema [12], devido a presença de sais de amônio na superfície das nanocargas. A adição de NTC e MMT-30B na matriz epoxídica (amostra LY302c) não alterou significativamente a Tg do nanocompósito em relação à amostra LY302s.

As imagens de MEV das amostras fraturadas criogenicamente são comparadas na Fig. 3. A amostra LYs é referente ao epóxi puro, e apresenta um padrão de fratura de aspecto frágil. A adição de NTC na amostra LYc manteve uma superfície lisa de fratura. Com a análise da fratura da amostra LYNa2s, é evidenciado a presença de aglomerados micrométricos, característico de argilas naturais[13]. Na imagem da amostra LY302s é possível verificar o auxílio do caráter organofílico da argila na compatibilização entre as fases [15]. O relevo de fratura da amostra LY302c já se mostra de forma mais refinada do que a amostra LY302s, com possibilidade de ser devido a maior restrição da matriz causada por aumento de regiões de interfase [12]. Já a amostra LYNa2c apresentou redução do grande número de segregações em relação à LYNa2s.

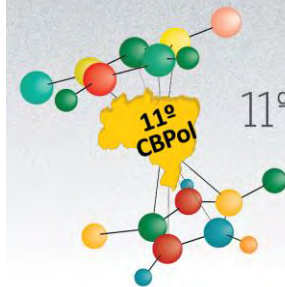


**Fig. 2 – (a) Módulos tangenciais de elasticidade obtidos de ensaios de flexão. (b) Valores de Tg obtidos do segundo aquecimento no ensaio DSC.**

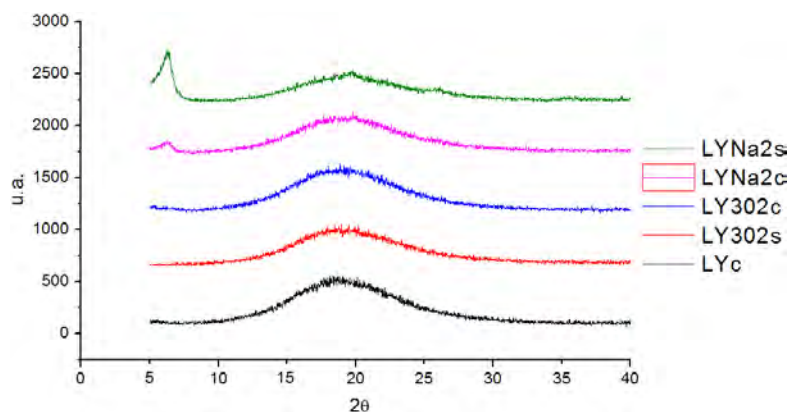


**Fig.3 - Imagens de MEV da fratura criogênica das amostras. Aumento de 1000x.**

Difratogramas de raios-X das amostras estão exibidos na Fig. 5. Somente nas amostras com argila MMT-Na<sup>+</sup> é possível verificar o pequeno pico em  $2\theta = \sim 6,3^\circ$ , indicando espaçamento interplanar de  $\sim 14\text{\AA}$  da argila. Nas amostras com argila MMT-30B o pico de difração indicativo do



distanciamento interplanar da argila não é visível, indicando ao menos uma estrutura de mais intercalada ou esfoliada do que a evidenciada para a MMT- $\text{Na}^+$  [13].



**Fig. 5 – Difratogramas de raios-X de epóxi curado com argilas e nanotubos de carbono.**

### Conclusões

A argila modificada (MMT-30B) promoveu maior aumento da  $T_g$  e do módulo elástico do nanocompósito do que a argila natural (MMT- $\text{Na}^+$ ), sendo a formação de regiões de interface com propriedades dinâmico-restritivas da matriz uma das principais causas para as variações observadas. As superfícies de fratura observadas suportam o padrão de módulos elásticos obtidos. A incorporação de NTC em ambas as argilas somente refletiu no aumento de módulo elástico, pois não foram observadas alterações significativas no posicionamento do ponto de inflexão da região de transição vítrea.

### Referências Bibliográficas

- [1] P. B Messersmith; E. P. Giannelis *Chemistry of Materials*. 1994, 6, 1719-1725.
- [2] C. Chen; M. Khobaib; D. Curliss *Progress in Organic Coatings*, 2003, 47, 376-383.
- [3] Q. Wang; G Chen *Image (Rochester, N.Y.)*. 2010, 9, 3-6.
- [4] T. Lan; T. J Pinnavaia *Chemistry of Materials*. 1994, 6, 2216-2219.
- [5] T Lan; P.D. Kaviratna; T.J. Pinnavaia *Chemistry of Materials*. 1995, 7, 2144-2150.
- [6] L. Jiankun et al *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2001, 39, 115-120.
- [7] S.G. Advani in *Processing and Properties of Polymer Nanocomposites*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2007.
- [8] A. Hernández-Pérez et al *Composites Science and Technology*. 2008, 68, 1422-1431
- [9] L. Liu; J.C. Grunlan *Advanced Functional Materials*. 2007, 17, 2343-2348.
- [10] B. De Vivo et al *IEEE*, 2009, 1-4
- [11] M. Kotaki et al *Macromolecules*. 2006, 39, 908-911.
- [12] K.W. Putz et al *Macromolecules*, 2008, 41, 6752-6756.
- [13] R. Velmurugan; T.P. Mohan *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2008, 28, 17-37.
- [14] W. Chen; H. Lu; S. Nutt *Composites Science and Technology*, 2008, 68, 2535-2542.
- [15] M. Harada; T. Miyamoto; M. Ochi *Journal of Polymer Science*, 2009, 47, 1753-1761.